

## 5 Programas computacionais

### 5.1 HYPERQUAD

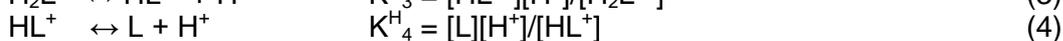
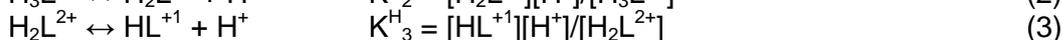
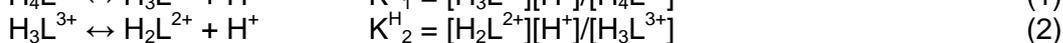
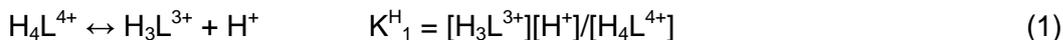
HYPERQUAD 2000 [85] é um sistema integrado de módulos de programa e arquivo de dados, planejado para o uso em estudo de equilíbrios químicos em solução. Os cálculos das constantes de equilíbrio podem ser executados com vários tipos de dados. A propriedade medida pode ser: pH (eletrodo de vidro); pH e pX (eletrodo de vidro e eletrodo de íon seletivo); pX (um ou dois eletrodos de íon seletivo); fem; absorvância (uv, visível ou iv) em um ou mais comprimentos de onda; pX e absorvância; fem e absorvância. Para o refinamento das constantes, é necessário propor ao sistema um modelo de espécies coerente, para que o cômputo do balanço de carga e de massa resulte em valores de constantes bem definidas, com desvio padrão aceitável. Durante o refinamento, algumas espécies do modelo escolhido podem ser ignoradas ou consideradas constantes, com o objetivo de tornar o sistema mais adequado na representação do equilíbrio químico que se estabelece. O número máximo de ciclos de refinamento também pode ser escolhido. Além disso, alguns dados experimentais são fornecidos ao programa: a temperatura, a concentração inicial de todos os reagentes, o volume inicial e final da solução, os valores da leitura de pH da titulação potenciométrica. Este programa gera uma curva de simulação que permite uma avaliação imediata da coerência entre o valor determinado para as constantes de estabilidade (assim como dos dados experimentais fornecidos ao sistema) e a curva de titulação potenciométrica.

Para a determinação das constantes estequiométricas de dissociação parciais dos ligantes estudados é necessário fazer o balanço de carga e massa das espécies presentes nos equilíbrios.

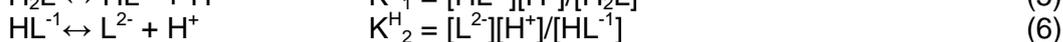
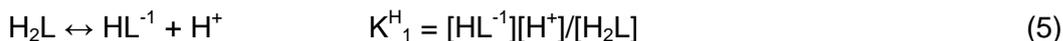
As espécies estudadas foram:

- A) Poliaminas
- B) ATP e PCr

A) Poliaminas em geral:

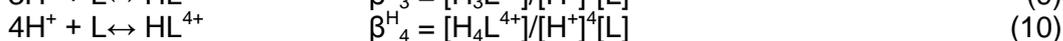
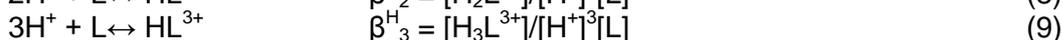
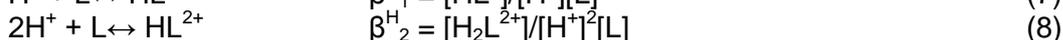
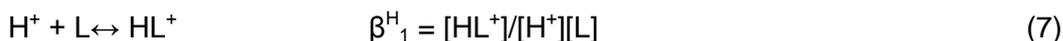


B) ATP e PCr:

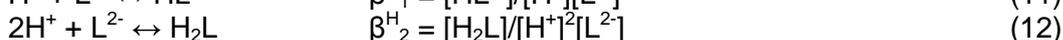


No HYPERQUAD [85] as respectivas constantes estequiométricas de formação global determinadas correspondem aos seguintes equilíbrios:

Poliaminas em geral:



ATP e PCr:



Fazendo as seguintes correspondências entre as constantes de dissociação estequiométricas e as constantes de formação tem-se:

$$\beta^{\text{H}}_1 = 1/K_4 \quad (13)$$

$$\beta^{\text{H}}_2 = 1/K_4 K_3 \quad (14)$$

$$\beta^{\text{H}}_3 = 1/K_4 K_3 K_2 \quad (15)$$

$$\beta^{\text{H}}_4 = 1/K_4 K_3 K_2 K_1 \quad (16)$$

No HYPERQUAD [85] estas constantes estequiométricas de formação global são determinadas na forma de logaritmo ( $\log \beta$ ):

$$\log \beta^{\text{H}}_1 = \text{p}K_4 \quad (17)$$

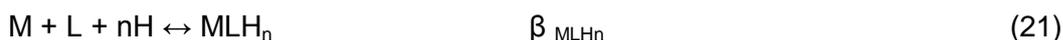
$$\log \beta^{\text{H}}_2 = \text{p}K_4 + \text{p}K_3 \quad (18)$$

$$\log \beta^{\text{H}}_3 = \text{p}K_4 + \text{p}K_3 + \text{p}K_2 \quad (19)$$

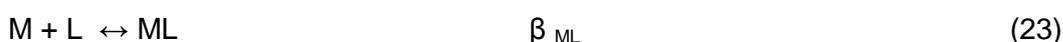
$$\log \beta^{\text{H}}_4 = \text{p}K_4 + \text{p}K_3 + \text{p}K_2 + \text{p}K_1 \quad (20)$$

As constantes estequiométricas de formação global dos complexos correspondem aos equilíbrios seguintes, onde as cargas foram omitidas com o objetivo de simplificar e generalizar a apresentação das equações:

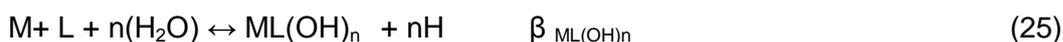
### Complexos



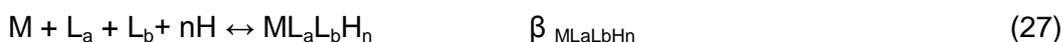
$$\beta_{MLH_n} = \frac{[MLH_n]}{[M][L][H]^n} \quad (22)$$



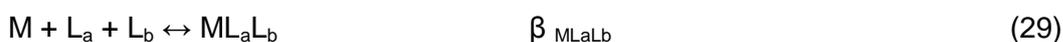
$$\beta_{ML} = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad (24)$$



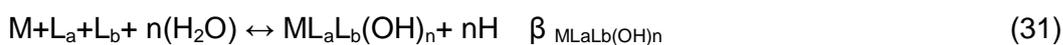
$$\beta_{ML(OH)_n} = \frac{[ML(OH)_n][H]^n}{[M][L][H_2O]^n} \quad (26)$$



$$\beta_{ML_aL_bH_n} = \frac{[ML_aL_bH_n]}{[M][L_a][L_b][H]^n} \quad (28)$$



$$\beta_{ML_aL_b} = \frac{[ML_aL_b]}{[M][L_a][L_b]} \quad (30)$$



$$\beta_{ML_aL_b(OH)_n} = \frac{[ML_aL_b(OH)_n][H]^n}{[M][L_a][L_b][H_2O]^n} \quad (32)$$

## 5.2 HYSS 2006

O programa HYSS 2006 [88] é um programa computacional, escrito para ser operado no sistema Windows em computadores pessoais. É um sistema integrado de módulos de programa e arquivo de dados, planejado para o uso em estudo de equilíbrios químicos em solução, baseado nos equilíbrios ácido-base.

Ao programa devem ser fornecidos dados experimentais como os volumes inicial e final da curva de titulação potenciométrica e concentrações das soluções utilizadas.

O programa fornece um sistema para simular curvas de titulação teóricas, baseados nos cálculos das constantes de equilíbrio obtidas pelo programa HYPERQUAD [85], sendo possível assim validar os cálculos obtidos fazendo-se uma comparação com a curva teórica e a curva experimental. Além disso, o programa também fornece o diagrama de distribuição de espécies em função do pH, realizada em relação a um determinado reagente. Assim, o sistema estudado poderá ser analisado na faixa de pH de interesse. Todos os diagramas de distribuição de espécies em função do pH realizados neste trabalho para os sistemas complexos foram realizados em relação ao íon metálico do sistema.

### **5.3 Gaussian**

Na modelagem molecular, nos cálculos de energia de estabilização e no cálculo teórico do espectro vibracional empregou-se o GaussView 3.0 [90] e o Gaussian 03W [91].

#### **GaussView 3.0**

O GaussView 3.0 [90] é um programa que contém um avançado modelador molecular, que pode ser empregado para a construção e exame das três dimensões moleculares. Foi utilizado para a construção de estruturas com suas respectivas coordenadas e para a visualização destas, sendo capaz de gerar o input das espécies em estudo para o programa de cálculos, o Gaussian 03W [91].

#### **Gaussian 03W**

O Gaussian 03W [91] é um programa que realiza cálculos computacionais, podendo ser aproveitado no estudo de mecanismos de reações, geometrias de equilíbrio de moléculas e íons, e na determinação de parâmetros físico-químicos. Pode gerar dados relativos à estrutura, à reatividade, às propriedades termodinâmicas e às análises conformacionais.

Na tese, o programa foi usado principalmente em cálculos de energia de estabilização de diferentes estruturas com diferentes modos de coordenação,

com o intuito de determinar a estrutura em solução mais provável de determinada espécie, na modelagem molecular, determinando-se o arranjo geométrico adotado pelo íon metálico na molécula e no cálculo teórico do espectro vibracional. Esta última análise foi realizada apenas para uma das espécies formadas no sistema binário Zn:ATP (metal:ligante) na proporção 1:1.

Por meio da otimização e da comparação entre diferentes energias de estabilização foi obtida a estrutura mais apropriada para a molécula, considerando os comprimentos e os ângulos de ligação e a energia de estabilização calculada,  $E$  (RB=HF-LYP) u.a. ( $E_H$ ).

Através do cálculo teórico do espectro vibracional, foram determinadas as atribuições aproximadas dos estiramentos e deformações ocorridas nas ligações da molécula.

Nos cálculos computacionais foram utilizados procedimentos e conjuntos de bases distintos nas moléculas. Utilizou-se os métodos Hartree Fock (HF) e/ou Teoria do Funcional de Densidade (DFT), o funcional híbrido B3LYP e os conjuntos de bases 3-21G, 6-31G e 6-311G; 6-311+G\* e 6-31+G e 6-311+G.

Todos os cálculos foram efetuados supondo-se a molécula no vácuo, com exceção do complexo CuPCr. Como o estudo foi em solução, os valores energéticos teóricos encontrados podem não corresponder exatamente aos valores energéticos reais das moléculas, entretanto servem para uma boa comparação. Apenas para o estudo do complexo CuPCr, que já foi estudado no vácuo [92] foram feitos cálculos considerando a esfera de solvatação com o solvente água em Hartree Fock com a base 3-21G e com a Teoria do Funcional de Densidade usou-se o funcional B3LYP e as bases, 3-21G e 6-31G. Os raios atômicos foram tratados por meio da teoria de Pauling. Para descrever o solvente usou-se o modelo de contínuo polarizável (PCM), que embora não seja o melhor modelo existente, devido ao tamanho da molécula (mais de 20 átomos) e o esforço computacional é o ideal para ser utilizado. O modelo simula uma série de esferas sobrepostas mimetizando a solvatação e as interações soluto-solvente são dependentes do campo de reação, devido o meio dielétrico existente, que atua perturbando o Hamiltoniano do soluto através de seu potencial de reação.

A teoria do funcional de densidade (DFT) empregada em todos os cálculos é embasada na densidade eletrônica, fornecendo a distribuição das cargas em uma molécula, ao presumir um hamiltoniano aproximado com

interação exclusivamente entre pares, sob a aproximação de Born-Oppenheimer e após desprezar os efeitos relativísticos. A DFT apresenta grande agilidade computacional ao mesmo tempo em que oferece boa exatidão. A teoria reputa como conjectura que os funcionais exatos não são conhecidos, portanto a energia calculada é apenas uma boa aproximação. Não obstante, os funcionais existentes não costumam fornecer resultados satisfatórios em casos de interações fracas, ânions (situações com dispersão da nuvem eletrônica) e deslocalização eletrônica [93].

Existem vários funcionais na DFT, neste trabalho usou-se o B3LYP, que é um funcional híbrido. Em 1988, o modelo BLYP foi proposto por Becke-Lee-Yang, porém com o aumento da complexidade dos compostos a serem estudados, atualmente, a tendência é o uso do B3LYP [94,95]. O B3LYP é um modelo que reflete a combinação do termo de correlação LYP com o funcional de densidade de troca de Becke, B3. Neste, há a introdução de três parâmetros calculados por Becke e determinados por ajustes utilizando o Hartree-Fock, que são baseados em correções de calor de formação para uma série de moléculas [94,96].

Ressalta-se que embora tanto o cobre quanto o zinco sejam metais de transição, eles são parametrizados para a teoria, o funcional e as bases usados no trabalho, não havendo a necessidade de que nenhum dos metais seja tratado com alguma teoria específica.