

Cálculo do Potencial Eletrostático para $[C_3H_5O_2S]^-$ através do método ONIOM usando funções com pseudopotencial

Nelson Henrique Morgon¹ (PQ) - morgon@iqm.unicamp.br

¹Instituto de Química – UNICAMP, Caixa Postal 6154. CEP 13081-970, Campinas - SP.

Palavras Chave: Mapa de Potencial Eletrostático, ONIOM, Pseudopotencial.

Introdução

Processos de transferência de próton têm muitas aplicações em química e em sistemas biológicos. Embora medidas precisas de propriedades termodinâmicas sejam possíveis, cálculos teóricos em fase gasosa têm sido utilizados com frequência na análise e interpretação destes processos. Em geral, os cálculos são limitados pelo tamanho dos sistemas moleculares e precisão desejada. Neste trabalho apresentamos uma metodologia alternativa¹ a sofisticadas técnicas disponíveis, e que apresenta resultados muito bons a um custo computacional menor. A metodologia consiste em usar o método ONIOM e funções de base com pseudopotencial. A expressão de energia obtida é dada por:

$$E[\text{CCSD(T)/B1}] \sim E[\text{ONIOM}(\text{CCSD(T)/B0:HF/B0})] + E[\text{ONIOM}(\text{MP2/B1:HF/B0})] - [\text{ONIOM}(\text{MP2/B0:HF/B0})] + \text{ZPE}[\text{HF/B0:HF/B0}]$$

onde **B0** representa conjuntos com funções de base e pseudopotencial SBKJC acrescidos com difusas (s e p) e **B1** são bases e pseudopotencial SBKJC adicionando-se funções difusa (2s e p) e polarização (2p, 2d e 1f). O estudo consistiu da análise do centro de protonação nos sistemas $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{S}^-$ e $\text{HS}(\text{CH}_2)_2\text{COO}^-$ que foram representados no ONIOM por duas camadas: nível *alto* - fragmento CH_2S^- e *baixo* - CH_2COOH ; e nível *alto* - fragmento $^- \text{OOCCH}_2$ e *baixo* CH_2SH , respectivamente. Os níveis são descritos na equação acima. Todos os cálculos foram feitos com o programa Gaussian98.

Resultados e Discussão

Na Tabela 1 observa-se a boa concordância dos resultados obtidos com nossa metodologia se comparados aos de cálculos mais sofisticados (G3) e experimental. O atrativo do nosso método é o custo computacional bem menor.

Tabela 1. Propriedades eletrônicas calculadas para $\text{HS}(\text{CH}_2)_2\text{COO}^-$ e $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{S}^-$.

	ONIOM	G3
Ataque no O		
ΔH (kJ/mol) ⁽¹⁾	-1413,9	-1415,4
Q (u.a.) sobre o O ⁽²⁾	-0,74	-0,76
T. CPU (s) ⁽³⁾	3012,6	12983,3

Ataque no S

ΔH (kJ/mol)	-1450,4	-1454,2
Q (u.a.) sobre o S	-0,67	-0,65
T. CPU (s)	1398,3	12703,3

⁽¹⁾ Valor experimental² de ΔH° para a reação: $[C_3H_5O_2S]^- + H^+ \rightarrow C_3H_6O_2S = 1420 \pm 2$ kJ/mol.

⁽²⁾ Cargas de Mulliken sobre os centros de protonação.

⁽³⁾ Tempo de CPU (P4 [1.0@GHZ](#) com 1.0GB de RAM).

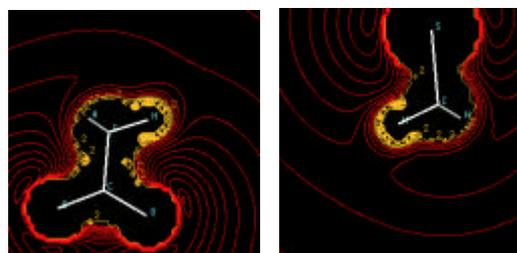


Figura 1. Potencial eletrostático para os sistemas (a) $^- \text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ e (b) $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{S}^-$ obtidos usando cálculos CCSD(T) com pseudopotencial no método ONIOM.

O centro de protonação ocorre preferencialmente sobre o Oxigênio, em detrimento ao Enxofre. Isto evidencia-se tanto pelas cargas de Mulliken (Q) associadas a estes centros (Tabela 1) como pelos mapas de potencial eletrostático mostrados na Fig. 1. Observa-se também que a representação destes mapas, através do método ONIOM, é dada apenas pelos fragmentos descritos pelo nível mais alto, embora observe-se o efeito do campo oriundo restante do sistema.

Conclusões

Cálculos teóricos podem ser usados como importante ferramenta de auxílio na interpretação de muitos processos químicos. Neste trabalho apresentamos uma metodologia alternativa que apresenta baixo custo computacional e resultados de qualidade útil no estudo de centros de protonação.

Agradecimentos

O autor agradece o IQ/UNICAMP pelas facilidades computacionais.

¹Morgon, N. H. *Int. J. Quantum Chem.* **2006** (submetido).

²<http://webbook.nist.gov/chemistry/>.