

Estudo de Bases e Métodos *ab initio* em Complexos: $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ – Bases Nucleicas

Vytor P. Oliveira & Edgardo Garcia

Neste trabalho, nós apresentamos a importância de incluir efeitos de correlação eletrônica nas interações entre o Mg e bases nucleicas; descrevemos uma metodologia para escolher um conjunto de bases balanceado, e demonstramos que a correção de Counterpoise para o erro de superposição de base (BSSE) nem sempre leva a resultados melhores, quando comparado aos valores não corrigidos.

Palavras-chave: *Mg base nucleica, correlação eletrônica, counterpoise.*

In this work, we present the importance of including electron correlation effects in Mg nucleobasis interactions; we described a methodology to choose a well-balanced basis set, and we demonstrate that the Counterpoise correction for BSSE does not away leads to better results, when compared with uncorrected values.

Keywords: *Mg nucleobasis, electron correlation, counterpoise.*

Introdução

O presente trabalho tem como objetivos criar uma metodologia capaz de descrever as interações entre bases nucleicas e o magnésio penta hidratado avaliando a magnitude de efeitos como a correlação eletrônica, e o erro de superposição de base (BSSE), para diversos conjunto de bases de Pople e Dunning com a finalidade de definir um método *ab initio* e um conjunto de base com melhor razão entre qualidade e custo computacional tendo como parâmetro de referência o conjunto de base de alto custo aug-cc-pVTZ. Está metodologia poderá então ser utilizada futuramente no estudos de complexos maiores semelhantes.

Metodologia

Utilizando o software Gaussian09, 8 complexos descritos na literatura como os mais estáveis^{1,2} representadas na Figura 1, tiveram suas estruturas otimizadas pelo método MP2/aug-cc-pVDZ. Mantendo a geometria fixa estimou-se a energia de complexação (ΔE) da seguinte forma:

$$\Delta E = E_{AB}^{AB} - (E_A^A + E_B^B) \quad (1)$$

em que A se refere a base nucleica e B ao $[Mg(H_2O)_5]^{2+}$, os valores subscritos são referente aos átomos e os sobrescritos, às funções de base.

Utilizando o método de Counterpoise (CP)³ estimou-se a energia de complexação corrigida da seguinte maneira:

$$\Delta E^{cp} = E_{AB}^{AB} - (E_A^{AB} + E_B^{AB}) \quad (2)$$

Para quantificar de forma qualitativa o custo computacional (C.C) de cada conjunto de base no método MP2, utilizou-se a seguinte formula:

$$C.C_{MP2} = \left(\frac{N^{\circ} \text{ FUNÇÕES DE BASE do conjunto de base estudada}}{N^{\circ} \text{ FUNÇÕES BASE do menor conjunto de bases}} \right)^5 \quad (3)$$

Resultados

Correlação eletrônica: O método HF não foi capaz de descrever de forma qualitativa os valores de ΔE ,

superestimando a Gua-□□ em relação aos complexos Gua-O□, C□t-O2, e Ade-□□, Ade-□1 em relação aos complexos Th□-O□ e Ura-O□ quando comparado aos valores obtidos por MP2. □ndicandoque efeitos como polarização, dispersão e transferência de cargas tenham papel importante na descrição das interações desses complexos (Figura 2).

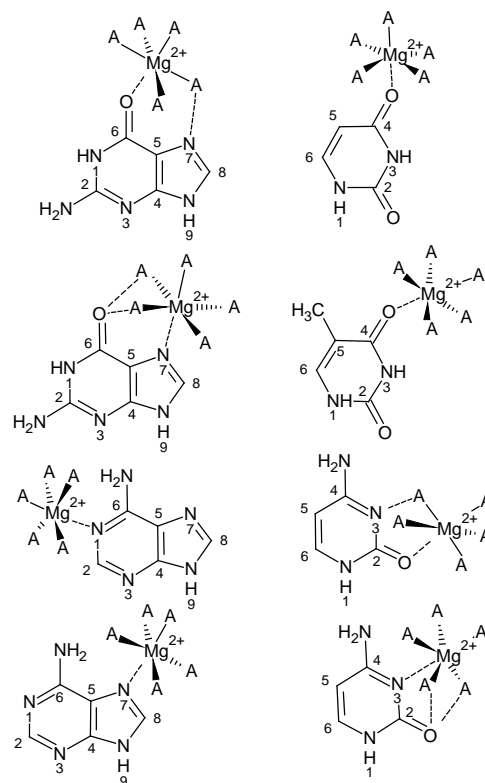


Figura 1. Complexes estudados Gua-O□, Ura-O□, Gua-□□, Th□-O□, Ade-□1, C□t-O2, Ade-□□ e C□t-□3

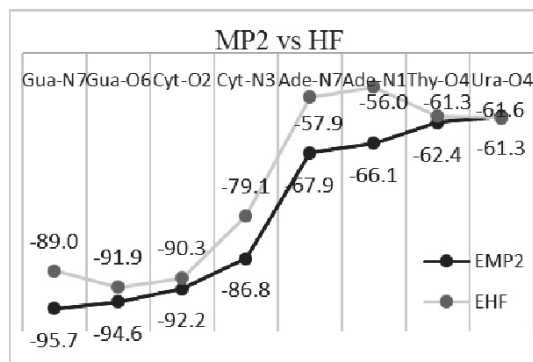


Figura 2. Energias de complexação dadas em □cal/mol.

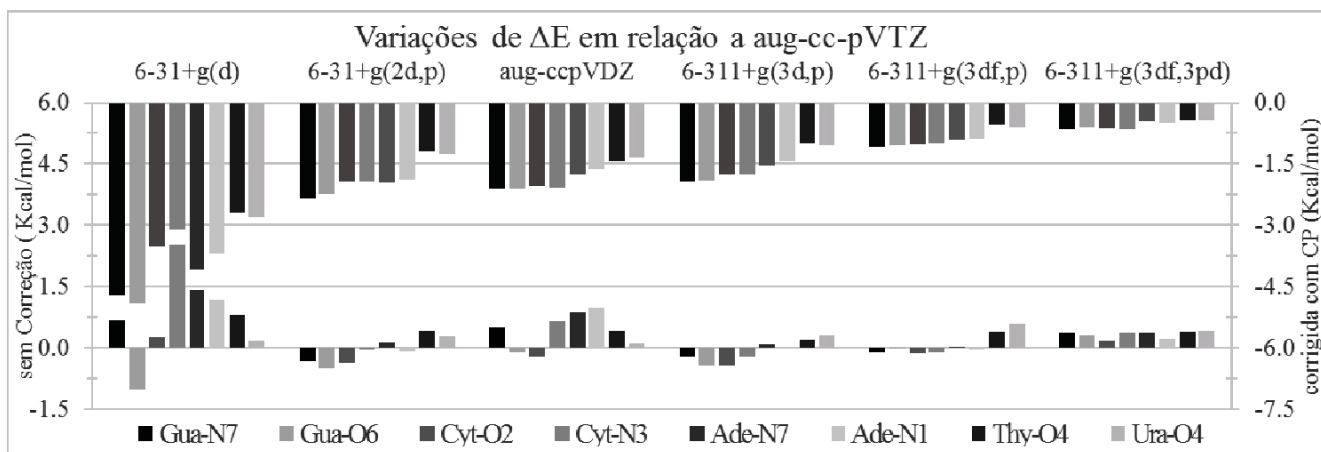


Figura 3. Cálculos realizados utilizando o método MP2; eixo inferior: variação do valor de ΔE sem correção para o BSSE em relação a aug-cc-pVTZ, eixo superior: variação de ΔE com correção CP para o BSSE.

Erro de superposição de base: O método (CP), levou a erros maiores em relação ao valor do conjunto de base de referência quando comparados aos valores sem correção (Figura 3, Tabela 1).

Tabela 1. Estimativa do custo computacional de cada função de base para o método MP2.

Custo Computacional (C.C)	
6-31+G(D)	1.0
6-31+G(2D,P)	5.6
aug-cc-pVDZ	7.2
6-311+G(3DF,P)	44.0
6-311+G(3DF,3PD)	117.4
aug-cc-pVTZ	319.1

Conclusão

Métodos correlacionados devem ser utilizados em complexos do tipo Mg-N; A metodologia de melhor razão entre qualidade e custo computacional foi MP2/6-31+g(2d,p), com resultados semelhantes aos de MP2/aug-cc-pVDZ, a um menor custo computacional. Não

há necessidade de se utilizar a correção de Counterpoise (CP) para o BSSE em tais complexos, uma vez que esta não levou a resultados mais precisos quando comparados aos valores não corrigidos.

Referências

1. Solt, I. Simon, A.G. Császár, M. Fuxreiter J. Phys Chem B, **2007**, 111, 6272-6279.
2. Prado, M. A. Estudo teórico das interações Mg^{2+} e bases nucleotídicas. 2006. 98 f. Tese (Doutorado em Química)- Universidade de Brasília, Brasília, **2006**.
3. Boys, S. F.; Bernardi, F. Mol. Phys. **1970**, 19, 553.

Vytor P. Oliveira* & Edgardo Garcia

Universidade de Brasília, Instituto de Química 70904-970, Brasília DF, Brasil

*e-mail: vytor_@hotmail.com