

Estudo do processo de complexação de calixarenos com íons metálicos e espécies neutras por simulações de Dinâmica Molecular.

Alexandre Suman de Araujo

Tese apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de Doutor em Ciências: Física aplicada.

Orientadores: Prof. Dr. Eduardo Ernesto Castellano
Prof. Dr. Oscar Enrique Piro

**São Carlos
2006**

A minha esposa Kely, pelo companheirismo, paciência e carinho mesmo nos momentos mais críticos, aos meus pais e irmãos, que sempre me incentivaram a seguir o caminho da ciência desde a infância e ao Fuyu, companheiro fiel de todas as horas a frente do computador.

Agradecimentos

- Aos meus orientadores Prof. Eduardo Ernesto Castellano e Prof. Oscar Enrique Piro, por sempre se esforçarem ao máximo para trilharem, junto a mim, o caminho nessa área de pesquisa, estando presentes a todo e qualquer momento que necessitei de ajuda.
- Ao amigo Dr. Milton, que sempre me incentivou a seguir essa área e, principalmente, me ensinou grande parte do pouco que hoje sei.
- Ao Dr. Ernesto que, mesmo pouco me conhecendo, me acolheu em seu laboratório como um antigo colaborador, se tornando desde então um grande amigo e professor.
- A meus avós, tios e primos que tanto se preocuparam com meu bem-estar e que sempre acreditaram no meu potencial e na relevância do meu trabalho.
- A todos os amigos que compartilham comigo a paixão pela pesca esportiva, atividade indispensável para manter minha mente sã. O *stress* de dias de trabalho desaparece em poucas horas no rio com vocês.
- A FAPESP pelo apoio financeiro imprescindível.

Sumário

Capítulo 1 - Introdução Geral.	1
Capítulo 2 - Simulações de Dinâmica Molecular.	8
2.1 - Introdução	8
2.2 - Algoritmos de Integração – Métodos de Diferenças Finitas.	10
2.2.1 - Algoritmo de Verlet.	11
2.2.2 - Algoritmo <i>Leap-Frog</i> .	13
2.2.3 - Algoritmo de Verlet com velocidades.	14
2.3 - Campos de Forças.	16
Capítulo 3 - Desenvolvimento dos parâmetros para os íons Cd²⁺ e Pb²⁺	20
3.1 - Introdução	20
3.2 - Teoria e Metodologia	22
3.3 - Detalhes Computacionais	27
3.4 - Resultados e Discussões	28
3.4.1 - Energia livre de hidratação absoluta	28
3.4.2 - Propriedades estruturais	31
3.4.3 - Propriedades dinâmicas	35
3.5 - Conclusões	39
Capítulo 4 - Simulações dos Calixa[4]arenos em vácuo	41

4.1 - Introdução	41
4.2 - Metodologia e Detalhes Computacionais	42
4.3 - Simulações do <i>tetraethylester p-tert-butyl calix[4]arene</i> isolado	44
4.4 - Simulações do <i>tetraethylester p-tert-butyl calix[4]arene</i> com uma molécula de acetonitrila na cavidade hidrofóbica	47
4.5 - Simulações do <i>tetraethylester p-tert-butyl calix[4]arene</i> com um íon Pb^{2+} na cavidade hidrofílica	50
4.6 - Simulações do <i>tetraethylester p-tert-butyl calix[4]arene</i> com um íon Cd^{2+} na cavidade hidrofílica	54
4.7 - Simulações do <i>tetramethylketone p-tert-butyl calix[4]arene</i> isolado	59
4.8 - Simulações do <i>tetramethylketone p-tert-butyl calix[4]arene</i> com uma molécula de acetonitrila na cavidade hidrofóbica	62
4.9 - Simulações do <i>tetramethylketone p-tert-butyl calix[4]arene</i> com um íon Pb^{2+} na cavidade hidrofílica	66
4.10 - Simulações <i>tetramethylketone p-tert-butyl calix[4]arene</i> com um íon Cd^{2+} na cavidade hidrofílica	70
4.11 – Conclusões	75
Capítulo 5 - Simulações dos Calixa[4]arenos em Acetonitrila	76
5.1 - Introdução	76
5.2 - Metodologia e Detalhes Computacionais	78
5.3 - Simulações do <i>tetraethylester p-tert-butyl calix[4]arene</i> não-complexado em acetonitrila	79
5.4 - Simulações do complexo <i>tetraethylester p-tert-butyl calix[4]arene</i> - Pb^{2+} em acetonitrila	82

5.5 - Simulações do complexo <i>tetraethylester p-tert-butyl calix[4]arene</i> - Cd ²⁺ em acetonitrila	88
5.6 - Simulações do <i>tetramethylketone p-tert-butyl calix[4]arene</i> não- complexado em acetonitrila	95
5.7 - Simulações do complexo <i>tetramethylketone p-tert-butyl calix[4]arene</i> - Pb ²⁺ em acetonitrila	100
5.8 - Simulações do complexo <i>tetramethylketone p-tert-butyl calix[4]arene</i> - Cd ²⁺ em acetonitrila	106
5.9 – Conclusões	112
Capítulo 6 - Conclusões Gerais	116

Lista de Figuras

- Figura 1 - Monômero básico dos calixarenos estudados. A substituição de R e Y por diferentes grupos químicos gera as diferentes moléculas. O oxigênio ligado ao anel é chamado de oxigênio fenólico. 2
- Figura 2 – Estrutura cristalográfica do calixareno 5,11,17,23-tetra-tert-butil[25,26,27,28-tetrakis(2-piridilmetil) oxy]-calixa(4)areno vista lateral e superiormente. 3
- Figura 3 – Estrutura cristalográfica do calixareno 5,11,17,23-tetra-tert-butil[25,26,27,28-tetrakis(2-piridilmetil) oxy]-calixa(4)areno complexada com uma molécula de acetonitrila e um íon Na^+ visto lateral e superiormente. 4
- Figura 4 - Ciclo termodinâmico utilizado para os cálculos de energia livre de hidratação dos íons. Átomos *dummy* apresentam carga e parâmetros de Lennard-Jones iguais a zero. 23
- Figura 5 - Distribuição Radial de Pares Pb^{2+} -O e Pb^{2+} -H para os quatro modelos de água utilizados. 33
- Figura 6 - Distribuição Radial de Pares Cd^{2+} -O e Cd^{2+} -H para os quatro modelos de água utilizados. 33
- Figura 7 - $D_{\text{ion}}/D_{\text{water}}$ para diferentes modelos de água e entre os valores experimentais. 37

Figura 8 - Duas possíveis conformações que podem assumir os calixarenos estudados.	42
Figura 9 - tetraethylester p-tert-butyl calix[4]arene isolado depois de 10 ns de simulação.	45
Figura 10 - Configuração final após 10 ns de simulação. No círculo destacado é mostrada a molécula de acetonitrila "expulsa" da cavidade hidrofóbica.	48
Figura 11 - Configuração final depois de 10ns de simulação. O íon se manteve na cavidade hidrofílica durante toda a simulação.	50
Figura 12 - Resultado da superposição da estrutura média calculada e da estrutura resolvida por raios-X.	54
Figura 13 - Configuração final depois de 10ns de simulação. O íon se manteve na cavidade hidrofílica durante toda a simulação.	55
Figura 14 - Superposição da estrutura média calculada com a estrutura experimental obtida por difração de raios-X.	59
Figura 15 - tetramethylketone p-tert-butyl calix[4]arene isolado depois de 10 ns de simulação.	60
Figura 16 - Configuração do sistema depois de 10 ns de simulação. A molécula de acetonitrila permanece complexada durante toda a simulação.	62
Figura 17 - Conformação do sistema depois de 10 ns de simulação.	66
Figura 18 - Superposição da estrutura média calculada com a estrutura experimental obtida por difração de raios-X.	69
Figura 19 - Configuração final da simulação do calixareno CLC com o íon Cd^{2+} em sua cavidade hidrofílica.	71
Figura 20 - Superposição da estrutura cristalográfica com a estrutura média calculada no último 1 ns de simulação.	74

Figura 21 - Configuração final do sistema depois de 2 ns de simulação. Vista lateral e superior do calixareno onde observamos a ausência de moléculas de solvente nas cavidades hidrofóbica e hidrofílica. 80

Figura 22 - Configuração final do sistema depois de 2 ns de simulação. Vista lateral e superior do calixareno onde observamos a presença de uma molécula de acetonitrila na cavidade hidrofóbica e o íon Pb^{2+} na cavidade hidrofílica. 83

Figura 23 - Configuração final do sistema depois de 2 ns de simulação. Vista lateral e superior do calixareno onde observamos a presença de uma molécula de acetonitrila na cavidade hidrofóbica e o íon Cd^{2+} na cavidade hidrofílica. 89

Figura 24 - Configuração final do sistema depois de 2 ns de simulação. Vista lateral e superior do calixareno onde observamos a presença de uma molécula de acetonitrila complexada na cavidade hidrofóbica. 96

Figura 25 - Configuração final do sistema depois de 2 ns de simulação. Vista lateral e superior do calixareno onde observamos a presença de uma molécula de acetonitrila complexada na cavidade hidrofóbica e o íon Pb^{2+} na borda da cavidade hidrofílica. 100

Figura 26 - Configuração final do sistema depois de 2 ns de simulação. Vista lateral e superior do calixareno onde observamos a presença de uma molécula de acetonitrila complexada na cavidade hidrofóbica e o íon Cd^{2+} na borda da cavidade hidrofílica. 107

Lista de Gráficos

Gráfico 1 - Distância entre carbonos apicais.	45
Gráfico 2 - Distância entre oxigênios fenólicos.	46
Gráfico 3 - Distância entre oxigênios carbonílicos.	46
Gráfico 4 - Distância entre o centro de massa da molécula de acetonitrila e o fundo da cavidade hidrofóbica.	49
Gráfico 5 - Energia de interação não-ligada (Coulomb e Lennard-Jones) entre a molécula de acetonitrila e a cavidade hidrofóbica.	49
Gráfico 6 - Energia de interação não-ligada (Coulomb e Lennard-Jones) entre o Pb^{2+} e a cavidade hidrofílica.	51
Gráfico 7 – Distância entre carbonos apicais.	52
Gráfico 8 - Distância entre oxigênios fenólicos.	52
Gráfico 9 - Distância entre oxigênios carbonílicos.	52
Gráfico 10 - Energia de interação não-ligada (Coulomb e Lennard-Jones) entre o Cd^{2+} e a cavidade hidrofílica.	55
Gráfico 11 – Distância entre carbonos apicais.	56
Gráfico 12 - Distância entre oxigênios fenólicos.	56
Gráfico 13 - Distância entre oxigênios carbonílicos.	56
Gráfico 14 - Distância entre carbonos apicais.	60

Gracias por visitar este Libro Electrónico

Puedes leer la versión completa de este libro electrónico en diferentes formatos:

- HTML(Gratis / Disponible a todos los usuarios)
- PDF / TXT(Disponible a miembros V.I.P. Los miembros con una membresía básica pueden acceder hasta 5 libros electrónicos en formato PDF/TXT durante el mes.)
- Epub y Mobipocket (Exclusivos para miembros V.I.P.)

Para descargar este libro completo, tan solo seleccione el formato deseado, abajo:

