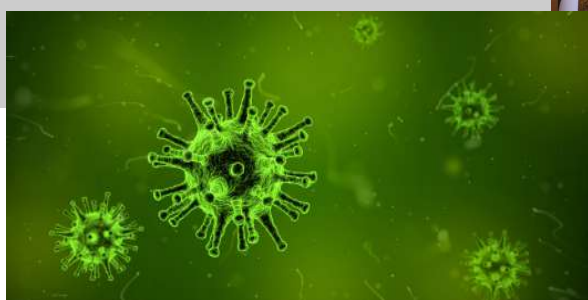
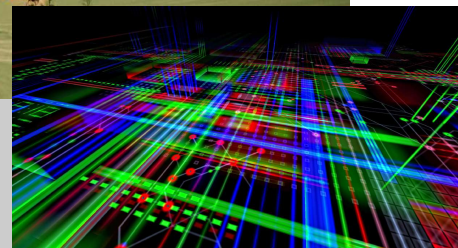
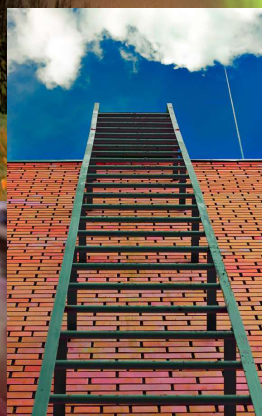
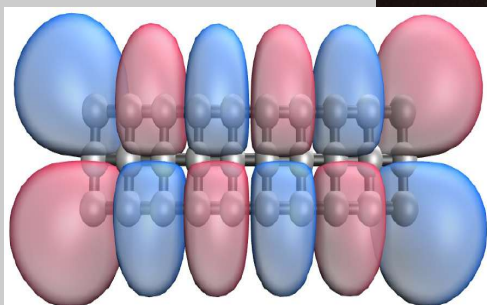
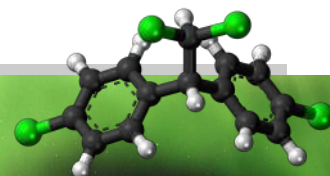


# QComp

Vol. 3/2020



# ÍNDICE

Editorial	02
Transferência de elétrons	04
Webinars	05
Reatividade e Mecanismos de Fragmentação	06
Químiofobia	09
Absurdidades Quânticas	10
A Bioinorgânica Aproximando Químicos	
Computacionais e Experimentais	12
Observatório Corona	13
Apresentando o IQmol	14
Entrevista: Gabriel Merino	16



## EDITORIAL Qcomp



### **Bem vindo ao terceiro volume do Qcomp.**

Chegamos ao terceiro volume do Qcomp, e esperamos que todos, apesar da atual situação desencadeada pela COVID-19, estejam bem. Neste volume inovamos o *layout* do Qcomp, para que a sua leitura se torne mais proveitosa e menos cansativa. Essencialmente removemos as classificações das matérias por seções e a inclusão de cores e figuras\* é um destaque. As matérias compreendem o uso da química computacional, bem como assuntos de interesse geral. O Qcomp, desde o volume anterior passou a fazer parte das redes RedLatFQT e agora da LatinXChem, que buscam unificar a comunidade de química teórica latinoamericana e passará a divulgar os webinars promovidos por ambas as redes. Nesse volume entrevistamos o Prof. Dr. Gabriel Merino do Cinvestav.

Todos os volumes do Qcomp podem ser acessados em:  
<https://geem-ufsc.org/qcomp/>

Esperamos que você aproveite as matérias e se tiver sugestões entre em contato conosco.  
[giovanni.caramori@ufsc.br](mailto:giovanni.caramori@ufsc.br)



\*Todas as figuras empregadas nessa edição foram extraídas do portal [www.pxfuel.com](http://www.pxfuel.com) e segue os seus termos de uso.

# TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS: Aplicações e Noções Numéricas.

Letícia M. P. Madureira |

O presente artigo busca explicar de forma concisa os conceitos relacionados à modelagem de carga elétrica por meio da transferência de elétrons entre sistemas químicos interagentes, e que apresentam um amplo espectro de aplicações, desde a química biológica até a ciência de materiais, a partir de diferentes metodologias de cálculo.

## Uma perspectiva geral

A transferência de carga ou a troca de partículas entre espécies químicas é um processo tão comum que por vezes se torna banal enquanto uma realidade de interpretações físico-matemáticas. Suas aplicações abrangem desde ciclos biológicos bivalentes (proteicos, mitocondriais e fotossintéticos) em sistemas celulares animais e vegetais até a análise condutimétrica aplicada à ciência de materiais. Para implementar computacionalmente essas modelagens, é necessário balizar uma série de técnicas, considerando o tamanho dos objetos químicos a serem estudados. Dentre as mais simples e ubíquas dessas reações, está incluso o processo de oxirredução, entre espécies diversas ou isotópicas (*self-exchange reactions*).

Embora a CT (*charge transfer*) tenha fundamentos

quânticos em suas definições, ela depende, como qualquer fenômeno de transporte, do meio no qual está imerso, pois este modula a transição eletrônica, de modo a facilitá-la ou não. Isso é quantitativamente descrito pelo termo atribuído à taxa de reação,  $k$ , dependente de efeitos estáticos (equilíbrio e estabilização dos reagentes e produtos), e dinâmicos (atribuídos a efeitos nucleares e de solvatação), que tratados diferentemente em função da divisão dos sistemas moleculares em classes distintas (bimoleculares, proteicos, inorgânicos. Ou seja, tais classes de parâmetros podem ser, à grosso modo, manipuladas separadamente.

## Teoria de Marcus

Uma das interpretações que ganhou força sobre esse conceito nos últimos 50 anos foi a teoria fundada por **Rudolph A. Marcus**, químico canadense premiado com o Nobel da área em 1992. Ele visualizou na transferência eletrônica uma oportunidade de abranger espécies químicas e expandir a compreensão acerca das reações de transferência de carga, que, por serem aparentemente mais simples, tornam possível conjecturar novas formulações ainda mais profundas. Nesse sentido, a figura 1 assinala todas as mudanças que ocorrem nas posições dos núcleos ao longo do processo estudado. A partir das transformações matemáticas  $A \rightarrow B$  para descrever quantitativamente a taxa de conversão é possível, por meio da teoria de colisões, deduzir a relação de Arrhenius da constante de velocidade ( $k$ ) associada à transformação química (eq. 1), na qual  $T$  é a temperatura em (K) e  $K_B$  é a constante de Boltzmann.

$$k \propto e^{-\frac{E_A}{k_B T}} \quad (1)$$

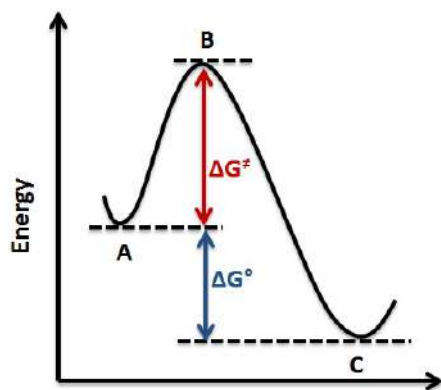


Figura 1. Coordenadas de reação gerais aplicadas à cinética química. A representa os reagentes, B é o estado de transição e C mostra os produtos. As energias livres de ativação (vermelho) e a energia livre liberada (azul) no processo.

Marcus, então, alterou o perfil cinético supracitado para o caso das reações de transferência de elétrons, fazendo uma aproximação por duas parábolas, que remeteriam ao comportamento de molas conectando os núcleos (Figura 2) e reguladas pela lei de Hooke, quadraticamente dependente com relação à distância entre os estados distorcidos de mais ou menos estiramento das molas se comparados com as posições de equilíbrio.

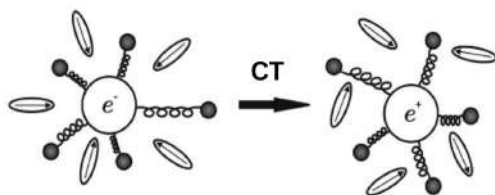


Figura 2. Representação da transformação dos graus de liberdade em torno do sítio doador em função da CT. Nesse esquema, coordenadas internas estão sinalizadas pelas esferas pequenas, harmonicamente conectadas aos centros de massa (núcleos), os dipolos se referem a um solvente com polarização significativa e consistem parte das coordenadas externas. Os símbolos e foram identificados com sinais opostos mediante a presença (-) ou ausência (+) de elétrons no sistema..

Na figura 3, onde são expostas as parábolas que aproximam as ideias de Marcus, é possível ver que as situações de menor energia estão localizadas em abscissas diferentes, uma vez que o rearranjo eletrônico alteram os parâmetros atrativos e repulsivos, consequentemente influenciando a expansão e compressão das molas.

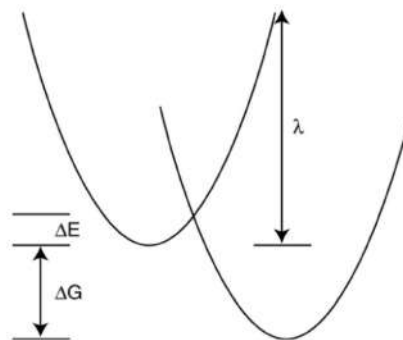


Figura 3. Nessa ilustração,  $\Delta G$  representa a diferença de energia entre produtos e reagentes,  $\Delta E$  ilustra a barreira de ativação relativa e  $\lambda$  mostra a energia de reorganização eletrônica, aquela necessária para que necessária para forçar os reagentes (à esquerda) a ter a mesma configuração nuclear que os produtos (à direita) sem permitir a transferência de elétrons.

Através dessa representação, foi solucionada a intersecção das funções parabólicas mostradas acima e a energia de ativação, correspondente à componente y do encontro entre as duas seções do gráfico, foi derivada em relação às medidas termodinâmicas analisadas, partindo-se de uma manipulação algébrica simples para a fórmula geral de Marcus, forjada em algumas aproximações basilares, como:

1) **Análise bidimensional na transição das populações, ou seja, a interação dos estados doador-aceptor é representado, de forma geral, por duas funções de base respectivamente descritivas.**

2) **O balanço energético da reação de transferência de elétrons é medido por grandezas eletrônicas, como potencial de acoplamento e reorganização.**

3) **O solvente é tratado em termos de uma constante dielétrica e aproximações de esferas.**

No rumo de delinear uma dedução propositiva para esse perfil gráfico, imaginemos que a base da parábola esquerda está no par de origem (0,0) e as descrições quadráticas obedecem à igualdade:

$$y = x^2 \quad (2)$$

Essa definição é completamente geral e arbitrária, pois embora não tenhamos associado foi base numérica ou escala à figura 3, é notável a incongruência, uma vez que a equação 2, para ser satisfeita, teria que produzir duas curvas completamente ajustadas  $\beta$  no plano, enquanto o que vemos é um deslocamento de uma em relação à outra, apesar de apresentarem formas iguais. Reescrevamos, então, a expressão para:

$$(y - b) = (x - a)^2 \quad (3)$$

Concluimos, dessa forma, que a base da segunda parábola tem coordenadas (a, b). Assim, resolvendo a equação 3, obteremos as equações (4) e (5):

$$x = \frac{(b - a^2)}{2a} \quad (4)$$

$$y = x^2 = \frac{(b - a^2)^2}{4a^2} \quad (5)$$

Substituindo com os respectivos valores do nosso sistema matemático, temos que:

$$k = Ae^{-\frac{(\Delta G + \lambda)^2}{4\lambda RT}} \quad (6)$$

Em que A é o fator pré-exponencial, em geral expresso pela dependência da distância (r) entre doador-aceitador, proporcional a uma constante c e um fator, relativo à permissividade do material quanto ao trânsito de elétrons entre os seus componentes.

$$k = e^{-\beta r} e^{-\frac{(\Delta G + \lambda)^2}{4\lambda RT}} \quad (7)$$

Agora que os conceitos gerais acerca da transferência de carga foram apresentados, é de boa prática ajustá-los e visualizar as diferentes matizes de aplicação através da manipulação gráfica. Você poderá fazer isso acessando o QRCode a seguir, que direciona para a página do Wolfram Demonstrations que trata da teoria de Marcus. Divirta-se e bons estudos!



## References

- (1) N. Woodbury. "The Marcus Theory of Electron Transfer." 2017 [www.public.asu.edu/~laserweb/woodbury/classes/chm341/lecture\\_set8/The%20Marcus %20 Theory %20 of %20 Electron %20 Transfer.pdf](http://www.public.asu.edu/~laserweb/woodbury/classes/chm341/lecture_set8/The%20Marcus%20Theory%20of%20Electron%20Transfer.pdf).
- (2) Sherwin Navaz. "Marcus Theory of Electron-Transfer Reactions" Wolfram Demonstrations Project. 2017 <http://demonstrations.wolfram.com/MarcusTheoryOfElectronTransferReactions/>
- (3) Paula, Luciana Cláudia de, Andrade, Paulo Cesar Peres de, & Leite, Vitor Barbanti Pereira. (2013). Modelo de Marcus, elementos de matriz de tunelamento, efeitos de solvente e controle nuclear em reações de transferência de elétrons. Revista Brasileira de Ensino de Física, 35(2), 1-13.
- (4) Scherer, Philipp OJ, and Sighart F. Fischer. Theoretical molecular biophysics. Dordrecht: Springer, 2010.

Letícia Maria Pequeno Madureira é graduanda em Química-Bacharelado pela UFSC desde 2018/1, também estudou Filosofia Humanista pela UNISUL durante dois anos. Passou a fazer Iniciação Científica no Grupo de Estrutura Eletrônica Molecular, liderado pelo Prof. Dr. Giovanni Finoto Caramori, a partir de 2019, tendo feito inicialmente pesquisa sobre a situação metal-ligante de compostos potencialmente bioativos e focando atualmente no desenvolvimento de baterias a partir da eletroquímica de líquidos iônicos.



## Eventos: Webinars

Giovanni F. Caramori |

ACS Publications  
Most Trusted. Most Cited. Most Read.

Teaching Remotely Together  
Lessons Learned

ACS Chemistry for Life® | AACT | ACS Publications | ACS Editor Office

FREE Webinar | Tues, June 30 at 2pm ET | ACS Webinars

### ASSISTA AQUI OS WEBINÁRIOS DA ABC!

Compartilhar Compartilhar Imprimir

A ABC está promovendo uma série de **webinários transdisciplinares**, dentro do tema CONHECER PARA ENTENDER: O MUNDO A PARTIR DO CORONAVÍRUS, realizados sempre às **3as feiras, das 16 às 18hs**. Cada semana, três palestrantes abordam recortes diversos do tema.

Além dos **vídeos na íntegra** e de **destaques** do evento, veja as **respostas** dos webinaristas, pós-evento, para as **perguntas** feitas *on-line* pelos internautas.

New horizons in density functional theory Faraday Discussion

2 - 4 September 2020, Online, United Kingdom

# REATIVIDADE E MECANISMOS DE FRAGMENTAÇÃO: O papel da química computacional nos estudos de espectrometria de massas com ionização por eletrospray

Ricardo Vessecchi |

O uso da Química Computacional (QC) na interpretação dos sítios de reatividade molecular, processos de ionização e no estudo dos mecanismos de fragmentação passou a ter um papel crucial em estudos de espectrometria de massas (EM) [1-5].

Com o advento da ionização por eletrospray (IES) [6] a busca por interpretar os mecanismos de fragmentação de compostos ionizados por esta fonte teve um crescente interesse, o que tem promovido importantes compilações [7]. Na ionização por eletrospray, os íons são formados predominantemente de reações do tipo ácido-base de Brønsted-Lowry, exibindo em seus espectros de massas moléculas protonadas ou desprotonadas [6,8]. Também, essa fonte de ionização permite que sejam formados íons provenientes da complexação com cátions ou ânions (*comumente denominadas de moléculas cationizadas, anionizadas ou íons-adutos*) [6,8,9]. Outra característica importante desta fonte de ionização é a possibilidade da formação de cátions ou ânions radicais [10-12]. Assim, possibilitando em espectros IES-EM a observação desses íons, cujas proporções e intensidades podem ser atribuídas às grandezas termoquímicas e termodinâmicas do analito [10-14], como por exemplo, afinidade protônica, que pode ser obtida a partir de modelos computacionais [1,13-15]. Os íons formados na IES ocorrem com baixa energia interna [16], e podem ser ativados por colisão [17], promovendo assim, sua fragmentação e posterior análise por técnicas de espectrometria de massas sequencial (EM/EM).

Inicialmente, a proposta para um determinado mecanismo de fragmentação baseia-se em descrever o sítio de maior reatividade molecular, como por exemplo, o sítio de protonação [7,18]. A procura pelo sítio de reatividade molecular é fundamental para dar início a uma proposta plausível de fragmentação, assim como, para a elucidação do espectro de massas [19,20]. Porém,

a presença de mais de um sítio reativo em uma mesma molécula e a complexidade estrutural poderão tornar a tarefa de elucidação de um espectro de massas um tanto quanto árdua. Também, é importante considerar que a ativação colisional pode promover a migração do próton [21], o que conduziria a diferentes espécies protonadas, e possivelmente, outros mecanismos de dissociação poderão ser observados [21-24]. Ademais, as reações de dissociação em fase gasosa podem ocorrer distante da carga “*charge remote*” [25], conduzindo assim a diferentes interpretações e diferentes mecanismos de fragmentação a partir da análise dos espectros de massas [22]. Neste contexto, o papel da Química Computacional passa a ser majoritário para a interpretação e elucidação do mecanismo de fragmentação, uma vez que cálculos de parâmetros relacionados à reatividade e a formação dos íons.

*Nossos estudos computacionais são direcionados a compreender a reatividade em fase gasosa e os mecanismos de fragmentação de pequenos compostos orgânicos usando um protocolo que combina análises energéticas, geométricas e topológicas da densidade eletrônica [22,27-29].*

Ricardo Vessecchi



Também, combinam-se outros descritores de reatividade, como mapas de potencial eletrostático, cargas atômicas, índices de Fukui e orbitais de fronteira [30-32]. Esses descritores são analisados em conjunto e servem como indicativo do principal sítio de reatividade

molecular. De posse dos dados sobre a reatividade molecular e a estabilidade dos íons que poderão se formar durante a IES-EM, as propostas para um dado mecanismo de fragmentação passam a ser testadas e comparadas aos dados experimentais [1,33].

Análises pela *Teoria Quântica de Átomos em Moléculas* (QTAIM) [34] combinadas às análises energéticas e geométricas [30] contribuem para um melhor entendimento de quais íons serão observados nos espectros de massas [29,35]. Em estudos cuja protonação conduz ao enfraquecimento de algumas ligações químicas, as análises QTAIM são usadas como um indicativo de qual região molecular poderá se fragmentar mais facilmente após a ionização [2,29,30,36].

Um exemplo foram os estudos com 2-acilaminas-1,4-naftoquinonas, onde os mecanismos de fragmentação são dependentes do sítio de reatividade, o qual foi caracterizado como sendo o átomo de N da cadeia lateral [30,37]. Neste caso específico, a protonação ou a desprotonação acontecem no mesmo sítio reativo, embora, os mecanismos de fragmentação ocorram por vias diferentes [30,37]. Nos estudos desses compostos, a química computacional foi ímpar para se compreender como a desprotonação ocorreria na ligação N-H da amida, induzindo eliminações radicalares a partir dos ânions formados, as quais ocorrem como exceções à regra do elétron-par [37].

A busca por racionalizar os mecanismos de fragmentação com base em estudos computacionais vai muito além da simples confirmação de quais caminhos seriam os mais favoráveis para formação e estabilidade de um dado íon-fragmento. Deve-se também, ao fato de que alguns íons-produtos (íons-fragmentos) são observados para uma dada classe de compostos, os quais são designados como íons-diagnósticos [38]. Como exemplo, em estudo de alguns produtos naturais e de seus produtos do metabolismo [27,38] foi possível identificar a região em que a modificação estrutural ocorreu, uma vez que os mecanismos de fragmentação e análise de seus espectros foram consolidados combinando-se com estudos computacionais [27]. Neste caso, houve um ganho na confiabilidade do resultado e no tempo de identificação.

Consequentemente, quanto maior for o número de classes de compostos estudadas empregando a Química Computacional em espectrometria de massas, maior será o conjunto de dados acerca de seus mecanismos de fragmentação com tal abordagem [3,24,28,39]. Deste modo, faz-se necessário o incremento dos estudos de fragmentação para que possamos através das vias de fragmentação e seus mecanismos contribuir para uma mais rápida caracterização de diferentes compostos a partir dos dados de espectrometria de massas [40].

**Com a ampliação no uso da Química Computacional, outras metodologias podem ser exploradas para o conhecimento dos mecanismos de fragmentação e também, para a compreensão dos íons formados durante a IES.** Uma aplicação interessante dos modelos computacionais deve-se à interpretação de fenômenos não usuais que ocorrem durante o processo de ionização por eletrospray, como por exemplo, na

formação de ânions radicais e íons provenientes da reação com moléculas do sistema solvente na fase gasosa [12]. De maneira semelhante, as cationizações, por exemplo, são fenômenos de extrema importância na análise de biomoléculas e produtos naturais [19,26,41,42], o que passa a ser mais bem compreendido quando a QC é utilizada para interpretar a formação desses adutos [19,42–44].

Em suma, ainda há muito que se explorar em estudos de ionização e fragmentação por espectrometria de massas usando modelos computacionais, o que motiva ainda mais a busca por uma descrição mais precisa dos mecanismos e sua ampla faixa de aplicação em caracterização, elucidação estrutural e estudos de produtos do metabolismo.

#### Referências

- (1) Vessecchi, R.; Galembeck, S. E.; Lopes, N. P.; Nascimento, P. G. B. D.; Crotti, A. E. M. Aplicação Da Química Quântica Computacional No Estudo de Processos Químicos Envolvidos Em Espectrometria de Massas. *Química Nova*. 2008, pp 840–853. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000400026>.
- (2) Alcamí, M.; Mó, O.; Yáñez, M. Computational Chemistry: A Useful (Sometimes Mandatory) Tool in Mass Spectrometry Studies. *Mass Spectrom. Rev.* 2001, 20 (4), 195–245. <https://doi.org/10.1002/mas.10005>.
- (3) Bouchoux, G. Gas-Phase Basicities of Polyfunctional Molecules. Part 1: Theory and Methods. *Mass Spectrom. Rev.* 2007, 26, 775–835. <https://doi.org/10.1002/mas>.
- (4) Volmer, D. A. Prerequisites for Supplying Complementary High-Resolution Mass Spectrometry Data in RCM Publications. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2010, 24, 3499–3500. <https://doi.org/10.1002/rcm>.
- (5) Uggerud, E. Theory and Experiment in Mass Spectrometry: A Perspective on the Relationship between Computational Modelling and Experiment in Gas-Phase Ion Chemistry. *Eur. J. Mass Spectrom.* (Chichester, Eng). 2007, 13 (1), 97–100. <https://doi.org/10.1255/ejms.831>.
- (6) Fenn, J. B.; Mann, M.; Meng, C. K.; Wong, S. F.; Whitehouse, C. M. Electrospray Ionization-Principles and Practice. *Mass Spectrom. Rev.* 1990, 9 (1), 37–70. <https://doi.org/10.1002/mas.1280090103>.
- (7) Demarque, D. P.; Crotti, A. E. M.; Vessecchi, R.; Lopes, J. L. C.; Lopes, N. P. Fragmentation Reactions Using Electrospray Ionization Mass Spectrometry: An Important Tool for the Structural Elucidation and Characterization of Synthetic and Natural Products. *Nat. Prod. Rep.* 2016, 33, 432–455. <https://doi.org/10.1039/C5NP00073D>.
- (8) Crotti, A. E. M.; Vessecchi, R.; Lopes, J. L. C.; Lopes, N. P. Espectrometria de Massas Com Ionização Por “Electrospray”: Processos Químicos Envolvidos Na Formação de Íons de Substâncias Orgânicas de Baixo Peso Molecular. *Quim. Nova* 2006, 29 (2), 287–292. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000200020>.
- (9) Vessecchi, R.; Lopes, N. P.; Gozzo, F. C.; Därr, F. A.; Murgu, M.; Lebre, D. T.; Abreu, R.; Bustillos, O. V.; Riveros, J. M. Nomenclaturas de Espectrometria de Massas Em Língua Portuguesa. *Quim. Nova* 2011, 34 (10), 1875–1887. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011001000025>.
- (10) Vessecchi, R.; M. Crotti, a. E.; Guaratini, T.; Colepicolo, P.; Galembeck, S. E.; Lopes, N. P. Radical Ion Generation Processes of Organic Compounds in Electrospray Ionization Mass Spectrometry. *Mini. Rev. Org. Chem.* 2007, 4, 75–87. <https://doi.org/10.2174/157019307779815910>.
- (11) Guaratini, T.; Vessecchi, R. L.; Lavarda, F. C.; Maia Campos, P. M. B. G.; Naal, Z.; Gates, P. J.; Lopes, N. P. New Chemical Evidence for the Ability to Generate Radical Molecular Ions of Polyenes from ESI and HR-MALDI Mass Spectrometry. *Analyst* 2004, 129 (12), 1223–1226. <https://doi.org/10.1039/b412154f>.
- (12) Vessecchi, R.; Naal, Z.; Lopes, J. N. C.; Galembeck, S. E.; Lopes, N. P. Generation of Naphthoquinone Radical Anions by Electrospray Ionization: Solution, Gas-Phase, and Computational Chemistry Studies. *J. Phys. Chem. A* 2011, 115 (21), 5453–5460. <https://doi.org/10.1021/jp202322n>.
- (13) Ehrmann, B. M.; Henriksen, T.; Cech, N. B. Relative Importance of Basicity in the Gas Phase and in Solution for Determining Selectivity in Electrospray Ionization Mass Spectrometry. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2008, 19 (5), 719–728. <https://doi.org/10.1016/j.jasms.2008.01.003>.
- (14) Amad, M. H.; Cech, N. B.; Jackson, G. S.; Enke, C. G. Importance of Gas-Phase Proton Affinities in Determining the Electrospray Ionization Response for Analytes and Solvents. *J. Mass Spectrom.* 2000, 35 (7), 784–789. [https://doi.org/10.1002/1096-9888\(200007\)35:7<784::AID-JMS17>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/1096-9888(200007)35:7<784::AID-JMS17>3.0.CO;2-Q).

- (15) Touboul, D.; Bouchoux, G.; Zenobi, R. Gas-Phase Protonation Thermochemistry of Adenosine. *J. Phys. Chem. B* 2008, 112 (37), 11716–11725. <https://doi.org/10.1021/jp804786e>.
- (16) Gabelca, V.; De Pauw, E. Internal Energy and Fragmentation of Ions Produced in Electrospray Sources. *Mass Spectrom. Rev.* 2005, 24 (4), 566–587. <https://doi.org/10.1002/mas.20027>.
- (17) McLuckey, S. A. Principles of Collisional Activation in Analytical Mass Spectrometry. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 1992, 3 (6), 599–614. [https://doi.org/10.1016/1044-0305\(92\)85001-Z](https://doi.org/10.1016/1044-0305(92)85001-Z).
- (18) Holcapek, M.; Jirásko, R.; Lisa, M. Basic Rules for the Interpretation of Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectra of Small Molecules. *J. Chromatogr. A* 2010, 1217 (25), 3908–3921. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.02.049>.
- (19) Vessecchi, R.; Emery, F. S.; Lopes, N. P.; Galembeck, S. E. Electronic Structure and Gas-Phase Chemistry of Protonated  $\alpha$ - And  $\beta$ -Quinonoid Compounds: A Mass Spectrometry and Computational Study. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2013, 27 (7), 816–824. <https://doi.org/10.1002/rcm.6519>.
- (20) Modesto-costa, L.; Martínez, S. T.; Pinto, A. C.; Vessecchi, R. Elucidating the Mass Spectrum of the Retronecine Alkaloid Using DFT Calculations. *J. Mass Spectrom.* 2018, No. June. <https://doi.org/10.1002/jms.4253>.
- (21) Bouchoux, G. From the Mobile Proton to Wandering Hydride Ion: Mechanistic Aspects of Gas-Phase Ion Chemistry. *J. Mass Spectrom.* 2013, 48 (4), 505–518. <https://doi.org/10.1002/jms.3204>.
- (22) Sartori, L. R.; Vessecchi, R.; Humpf, H. U.; Da Costa, F. B.; Lopes, N. P. A Systematic Investigation of the Fragmentation Pattern of Two Furanoheliangolide C-8 Stereoisomers Using Electrospray Ionization Mass Spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2014, 28 (7), 723–730. <https://doi.org/10.1002/rcm.6839>.
- (23) Gregersen, J. a; Tureček, F. Mass-Spectrometric and Computational Study of Tryptophan Radicals (Trp + H)<sup>+</sup> Produced by Collisional Electron Transfer to Protonated Tryptophan in the Gas Phase. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010, 12 (41), 13434–13447. <https://doi.org/10.1039/c0cp00597e>.
- (24) Wright, P.; Alex, A.; Pullen, F. Predicting Collision-Induced Dissociation Mass Spectra: Understanding the Role of the Mobile Proton in Small Molecule Fragmentation. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2016, No. November 2015, 1163–1175. <https://doi.org/10.1002/rcm.7521>.
- (25) Gross, M. L. Charge-Remote Fragmentations: Method, Mechanism and Applications. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* 1992, 118–119 (C), 137–165. [https://doi.org/10.1016/0168-1176\(92\)85060-D](https://doi.org/10.1016/0168-1176(92)85060-D).
- (26) Kertesz, V.; Van Berkel, G. J. Monitoring Ionic Adducts to Elucidate Reaction Mechanisms: Reduction of Tetracyanoquinodimethane and Oxidation of Triphenylamine Investigated Using on-Line Electrochemistry/Electrospray Mass Spectrometry. *J. Solid State Electrochem.* 2005, 9 (5), 390–397. <https://doi.org/10.1007/s10008-004-0611-0>.
- (27) da Silva-Junior, E. A.; Paludo, C. R.; Gouvea, D. R.; Kato, M. J.; Furtado, N. A. J. C.; Lopes, N. P.; Vessecchi, R.; Pupo, M. T. Gas-Phase Fragmentation of Protonated Piplartine and Its Fungal Metabolites Using Tandem Mass Spectrometry and Computational Chemistry. *J. Mass Spectrom.* 2017, 52 (August), 517–525. <https://doi.org/10.1002/jms.3955>.
- (28) Souza, A. A.; Vessecchi, R.; Castro-Gamboa, I.; Furlan, M. Combined Use of Tandem Mass Spectrometry and Computational Chemistry to Study 2 H-Chromenes from Piper Aduncum. *J. Mass Spectrom.* 2019, No. January, 634–642. <https://doi.org/10.1002/jms.4378>.
- (29) Vessecchi, R.; da Silva Borges, L.; da Silva Emery, F.; Lopes, N. P. Understanding the Fragmentation Mechanisms of Methoxy-, Mesyl-, and Tosyl-Lapachol Derivatives by Computational Chemistry and Mass Spectrometry Analysis. *Int. J. Mass Spectrom.* 2017, 418, 92–100. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2016.11.012>.
- (30) Vessecchi, R.; Lopes, J. N. C.; Lopes, N. P.; Galembeck, S. E. Application of the Atoms in Molecules Theory and Computational Chemistry in Mass Spectrometry Analysis of 1,4-Naphthoquinone Derivatives. *J. Phys. Chem. A* 2011, 115 (45), 12780–12788. <https://doi.org/10.1021/jp203912d>.
- (31) Vessecchi, R.; Tomaz, J. C.; Santos, G. P. Dos; De Oliveira, A. R. M.; Lopes, N. P.; Clososki, G. C. Gas-Phase Reactivity of Protonated 2-Oxazoline Derivatives: Mass Spectrometry and Computational Studies. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2012, 26 (9), 1061–1069. <https://doi.org/10.1002/rcm.6182>.
- (32) Crotti, A. E. M.; Bronze-Uhle, E. S.; Nascimento, P. G. B. D.; Donate, P. M.; Galembeck, S. E.; Vessecchi, R.; Lopes, N. P. Gas-Phase Fragmentation of Gamma-Lactone Derivatives by Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry. *J. Mass Spectrom.* 2009, 44 (12), 1733–1741. <https://doi.org/10.1002/jms.1682>.
- (33) Dias, H. J.; Bento, M. V. B.; da Silva, É. H.; Saturnino-Júnior, A.; de Oliveira, M. F.; Vessecchi, R.; Parreira, R. L. T.; Crotti, A. E. M. Gas-Phase Fragmentation Reactions of Protonated Cocaine: New Details to an Old Story. *J. Mass Spectrom.* 2018, 53 (3), 203–213. <https://doi.org/10.1002/jms.4053>.
- (34) Bader, R. F. W. A Quantum Theory of Molecular Structure and Its Applications. *Chem. Rev.* 1991, 91 (5), 893–928. <https://doi.org/10.1021/cr00005a013>.
- (35) Vessecchi, R.; Lopes, N. P.; Gozzo, F. C.; Dorr, F. A.; Murgu, M.; Lebre, D. T.; Abreu, R.; Bustillos, O. V.; Riveros, J. M. Nomenclaturas de Espectrometria de Massas Em Língua Portuguesa. *Quim. Nova* 2011, 34 (10), 1875–1887. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000600030>.
- (36) Alcamí, M.; Mó, O.; Yáñez, M. Modeling Intrinsic Basicities and Acidities. *J. Phys. Org. Chem.* 2002, 15 (3), 174–186. <https://doi.org/10.1002/poc.467>.
- (37) Vessecchi, R.; Carollo, C. A.; Lopes, J. N. C.; Crotti, A. E. M.; Lopes, N. P.; Galembeck, S. E. Gas-Phase Dissociation of 1,4-Naphthoquinone Derivative Anions by Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry. *J. Mass Spectrom.* 2009, 44 (8), 1224–1233. <https://doi.org/10.1002/jms.1600>.
- (38) Marques, L. M. M.; da Silva-Junior, E. A.; Gouvea, D. R.; Vessecchi, R.; Pupo, M. T.; Lopes, N. P.; Kato, M. J.; De Oliveira, A. R. M. In Vitro Metabolism of the Alkaloid Piplartine by Rat Liver Microsomes. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2014, 95, 113–120. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2014.02.020>.
- (39) Aguiar, G. P.; Crevelin, E. J.; Dias, H. J.; Ambrósio, S. R.; Bastos, J. K.; Heleno, V. C. G.; Vessecchi, R.; Crotti, A. E. M. Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry of Labdane-Type Acid Diterpenes. *J. Mass Spectrom.* 2018, 53, 1086–1096. <https://doi.org/10.1002/jms.4284>.
- (40) Carnevali Neto, F.; Andréo, M. A.; Rafferty, D.; Lopes, J. L. C.; Lopes, N. P.; Castro-Gamboa, I.; Lameiro de Noronha Sales Maia, B. H.; Costa, E. V.; Vessecchi, R. Characterization of Aporphine Alkaloids by Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry and Density Functional Theory Calculations. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2019, rcm.8533. <https://doi.org/10.1002/rcm.8533>.
- (41) Lopes, N. P.; Stark, C. B. W.; Hong, H.; Gates, P. J.; Staunton, J. Fragmentation Studies on Monensin A and B by Accuratemass Electrospray Tandem Mass Spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2002, 16 (5), 414–420. <https://doi.org/10.1002/rcm.592>.
- (42) Yang, B.; Wu, R. R.; Polfer, N. C.; Berden, G.; Oomens, J.; Rodgers, M. T. IRMPD Action Spectroscopy of Alkali Metal Cation-Cytosine Complexes: Effects of Alkali Metal Cation Size on Gas Phase Conformation. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2013, 24 (10), 1523–1533. <https://doi.org/10.1007/s13361-013-0689-7>.
- (43) Amicangelo, J. C.; Armentrout, P. B. Relative and Absolute Bond Dissociation Energies of Sodium Cation-Alcohol Complexes Determined Using Competitive Collision-Induced Dissociation Experiments. *Int. J. Mass Spectrom.* 2011, 301 (1–3), 45–54. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2010.06.024>.
- (44) Rožman, M. Theoretical Study of the Gas-Phase Structures of Sodiated and Cesiated Leucine and Isoleucine: Zwitterionic Structure Disfavored in Kinetic Method Experiments. *J. Mass Spectrom.* 2005, 40 (10), 1357–1361. <https://doi.org/10.1002/jms.926>.

**Ricardo Vessecchi** é bacharel em Química pela FFCLRP/USP, mestre em Ciências Farmacêuticas pela FCFRP/USP e doutor em Química pela FFCLRP/USP. Realizou dois estágios de pós-doutorado, ambos na Universidade de São Paulo (USP). É professor doutor na área de Físico-Química no Departamento de Química da FFCLRP/USP, com publicações cujos principais temas são o estudo de mecanismos de fragmentação, reatividade em fase gasosa, espectrometria de massas, ionização por eletrospray e química computacional.



# QUIMIOFOBIA

Sérgio da Silva |

Se você tem quimiofobia, divide o mundo em “natural” (seguro) e “químico” (perigoso). Mas toxidade não depende desta distinção.



A quimiofobia apareceu depois que foram mostrados os riscos do DDT e de outros inseticidas. O fenômeno foi então impulsionado por acontecimentos — nos anos setenta e oitenta do século passado — envolvendo químicos sintéticos [1]. O “incidente do Alar” foi um dos mais marcantes.

Claro que o DDT é perigoso [2], mas também pode ser útil. O seu medo exagerado distorce o cálculo racional de custo-benefício.

Pinturas bucólicas da Itália no século dezenove geralmente não mostram pessoas. Por quê? Malária. Esta foi finalmente erradicada por volta de 1950 com o uso do DDT [3]. O DDT é hoje proibido na maioria dos países, mas com isto vem o custo de oportunidade de não usá-lo no combate à malária. Como este custo é mais alto em

países da África, Ásia e América do Sul [4], a OMS ousa corretamente promover seu uso nesses países [5].

Quem manifesta quimiofobia está sempre preparado para sacar indiscriminadamente o chamado “**princípio da precaução**” [6], assim errando do lado da segurança excessiva [7].

Uma manifestação de quimiofobia é confundir os ingredientes usados na fabricação de um produto com as propriedades do produto. Mas quando átomos se combinam e formam ligações, perdem suas propriedades individuais. Então dizer que certo aditivo encontrado em um produto alimentar deve ser evitado porque é feito de butano—que é um gás muito tóxico—é tão errado quanto dizer que água deve ser evitada porque é feita de hidrogênio, que é um gás inflamável [7].

Tanto compostos químicos sintéticos como naturais apresentam toxidade. Tudo é tóxico a partir de certo ponto e “**é a dose que faz o veneno**”, como estabelecido pelo filósofo renascentista Paracelso. Você morre se ingerir seis litros d’água ou setenta cafezinhos de uma vez. E mata uma criança se substituir duas colheres de sopa de açúcar por duas de sal. A natureza não é benigna.

Comida também é química [1] e seus nutrientes vêm com toxinas. Vegetais produzem seus próprios pesticidas naturais e ingerimos quase 1.5 g por dia deles, o que corresponde a 10 mil vezes mais do que ingerimos de pesticidas sintéticos [8]. O Alar (daminozida) é um regulador de crescimento para uso em maçãs (Figura 1). Em 1989, a CBS americana fez uma matéria sobre câncer em crianças, mencionando incidentalmente que o Alar consumido em altas doses — de fato, gigantescas — poderia causar câncer em ratos. Depois, a atriz Meryl Streep falou que o Alar tinha sido detectado em suco de maçã de caixinha. Isso compreensivelmente provocou medo generalizado. Mais e mais cobertura jornalística



alimentou uma “cascata de medo”. No auge da histeria, pessoas perguntavam se era seguro derramar suco de maçã no ralo ou o correto seria levá-lo a um depósito de lixo tóxico.

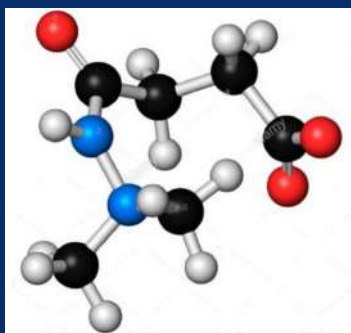


Figura 1. Molécula reguladora de crescimento de plantas, a daminozida. As esferas representam os átomos: hidrogênio (branco), carbono (preto), oxigênio (vermelho), nitrogênio (azul). Fonte: Science Photo Library / Alamy Stock Photo.

O consumo de maçã despencou. Apesar de a pesquisa subsequente concluir que o Alar apresenta um risco baixíssimo, a quimiofobia já havia se instalado na mente das pessoas. Essa história mostra que *nossa mente é incapaz de lidar com pequenos riscos: ou os ignoramos completamente ou atribuímos peso demais a eles* [9]. A preocupação não acompanha sensivelmente a probabilidade de dano. Você imagina o numerador — a trágica história no noticiário — e não pensa no denominador, que inclui muitos casos seguros.

#### Referências

- [1]<file:///C:/Users/user/Downloads/FoodSecuritypaper.pdf>
- [2]<https://www.panna.org/resources/ddt-story>
- [3]<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3340992/>
- [4]<https://www.scientificamerican.com/article/ddt-use-to-combat-malaria/>
- [5][https://www.amazon.com.br/Factfulness-Reasons-Things-Better-English-ebook/dp/B0769XK7D6/ref=asc\\_df\\_B0769XK7D6/?tag=googleshopp00-20&linkCode=df0&hvadid=379727426149&hvpos=&hvnetw=g&hvrand=17426577637422134042&hvpone=&hvptwo=&hvqmt=&hvdev=c&hvdvcmdl=&hvlocint=&hvlocphy=1001706&hvtargid=pla-590431779088&psc=1](https://www.amazon.com.br/Factfulness-Reasons-Things-Better-English-ebook/dp/B0769XK7D6/ref=asc_df_B0769XK7D6/?tag=googleshopp00-20&linkCode=df0&hvadid=379727426149&hvpos=&hvnetw=g&hvrand=17426577637422134042&hvpone=&hvptwo=&hvqmt=&hvdev=c&hvdvcmdl=&hvlocint=&hvlocphy=1001706&hvtargid=pla-590431779088&psc=1)

[6]<https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000139578>

[7]<https://blogs.scientificamerican.com/the-curious-wavefunction/how-to-recognize-and-talk-to-a-chemophobe/>

[8]<https://science.sciencemag.org/content/244/4906/755.2>

[9]<https://www.amazon.com/Thinking-Fast-Slow-Daniel-Kahneman/dp/0374533555>.

Sergio Da Silva é professor titular do Departamento de Economia da UFSC e pesquisador do CNPq. Vem ingerindo ultimamente Aflatoxina B1 em doses não letais — esperemos — juntamente com o amendoim.

Website: <https://works.bepress.com/sergiodasilva/>



## Absurdidades Quânticas

Glaucio Régis Nagurniak |

Por que tentam banalizar a física-quântica? Esse é um ensaio sobre a sua descontextualização.

As teorias mecânico-quânticas são exemplos de lei limite, sendo assim, seus modelos podem ser aplicados para explicar um sistema somente até o limite de determinada condição. No caso da mecânica quântica, essa condição é o confinamento de partículas a regiões muito pequenas do espaço; nesta situação, a matéria deixa seu comportamento contínuo e passa a exibir um comportamento discreto. Um dos grandes cientistas que conseguiu criar um modelo que expressasse a discretização dos níveis energéticos da matéria foi Erwin Schrödinger. Sua equação permitiu a simplificação de um cálculo de elevada complexidade para uma equação diferencial de segunda ordem, a qual era possível de resolver analiticamente para sistemas simples, como o átomo de hidrogênio [1]. Além de um algebrismo simplificado, sua equação explica fenômenos observados experimentalmente, como medidas espectroscópicas de

átomos bem como propriedades puramente quânticas, como o momento magnético intrínseco do elétron. Ademais, a coerência da equação de Schrödinger com a física clássica torna-se flagrante quando demonstrado que, após os limites superiores da quantização, a equação se resume à equação de Newton para o movimento.

Além da quantização necessitar de um algebrismo que proporcione a expressão do caráter discreto da matéria, o que por si só já dificulta a compreensão, há um outro aspecto que torna essa área mais obscura, a falta de representação macroscópica. São várias as situações onde há a falta de correspondência com o mundo macroscópico como, por exemplo, o momento magnético intrínseco do elétron, a dualidade onda partícula, o colapso da função de onda, o princípio da incerteza de Heisenberg e a interpretação da função de onda de Max Born, etc. Todos esses fenômenos, teorias e paradoxos, bem como as formas de explicá-los e modelá-los, propiciou o desenvolvimento de interpretações distorcidas ou errôneas.

No período entre 1960 e 1980, o movimento de contracultura do New Age apropriou-se de termos, representações e hipóteses quânticas para explicar fenômenos místicos, psíquicos e parapsicológicos. Em

1984, já havia a denúncia [2] desta apropriação e uso irregular sobre a interação entre a mente e a matéria, tais como efeitos de telecinésia, projeção psíquica e consciência expandida, tudo isso baseado em interpretações descontextualizadas do teorema de Bell.

Ironicamente, o próprio Erwin Schrödinger em seu livro *What is life?* [3], dedicado ao público geral, traz em seus últimos capítulos as suas percepções sobre a vida e a consciência. Apesar da autoridade científica que Schrödinger foi e até hoje é, em seu livro (diferentemente dos seus artigos científicos) fica clara a proposta meramente especulativa de temas transcendentais. É uma pena que tal distinção entre ciência e opinião não é mais um princípio balizador.

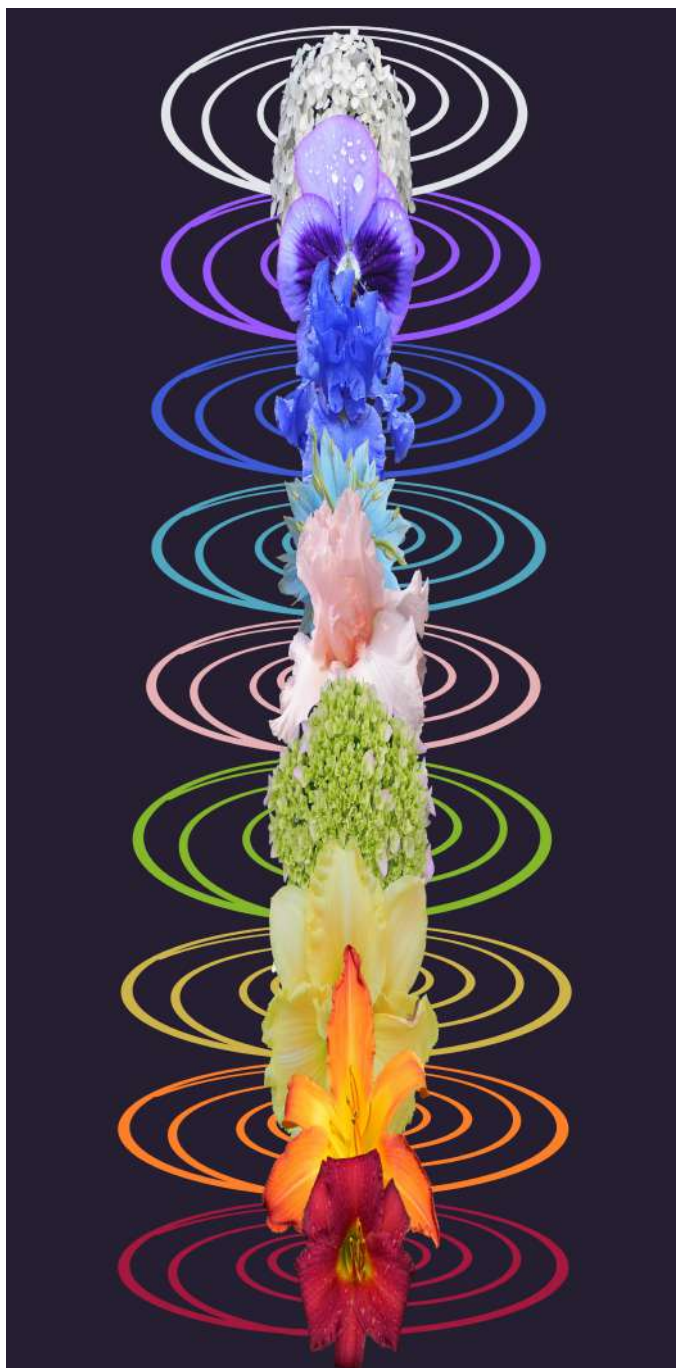
Desde a década de 90, há uma vertente ideológica que usa levemente os termos da mecânica quântica para explicar o comportamento humano, mercado financeiro, religião, arte e, até mesmo, nutrição! Neste marketing gerado pelo ativismo quântico, o mercado toma imenso proveito. Hoje em dia, desde as gôndolas de supermercados, onde é vendido *sal quântico*, até as lojas de utensílios domésticos, há uma imensa quantidade de itens que "fazem uso" do termo - mecânica quântica - para o autobenefício. Nas lojas de cuidado pessoal, a inacurácia e o mau uso do termo 'quântico' chegam a se confundir com práticas similares ao charlatanismo e/ou curandeirismo, haja vista a existência de uma grande quantidade de terapias providas por suplementos alimentares, extratos aromáticos, insensos, produtos de uso tópico, cristais e, até mesmo, um '*colírio quântico*'.

Por fim, usar a mecânica quântica em escalas que fogem das dimensões atômicas/moleculares, bem como usar dos paradoxos e analogias quânticas para explicar situações transcendentais além de desconexo é, no mínimo, desonesto.

## Referências

- (1) Eisberg, R. M., and Resnick, R. *Física quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas*. 1ª ed.; Elsevier, Rio de Janeiro- RJ, 1979.
- (2) Shore. E. *Quantum Theory and the Paranormal: The Misuse of Science*. *The Skeptical Inquirer*, v. 9.; 24-35, 1984.
- (3) Schrödinger, E.; *What is life? The Physical Aspect of the Living Cell*. 1ª ed.; Cambridge University Press, Cambridge- UK, 1944.

**Glauco Régis Nagurniak** nasceu em 21 de agosto de 1989 em Porto União - SC. Possui o título de Licenciatura Plena em Química pela extinta Faculdade Estadual de Filosofia, Ciências e Letras de União da Vitória (FAFI-UV). É mestre em Ciências (Química: Físico-Química) pelo Instituto de Química da USP de São Carlos (IQSC-USP). É doutor em Química pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Realizou um estágio de pós-doutorado em Física da matéria condensada no Instituto de Física da Universidade Federal de Pelotas (UFPel). Atualmente é professor substituto no departamento de Química na Universidade Federal de Santa Catarina Campus Blumenau (UFSC-BLU).



# A BIOINORGÂNICA APROXIMANDO QUÍMICOS COMPUTACIONAIS E EXPERIMENTAIS

Luiz Antônio S. Costa |

*Para onde a química computacional pode avançar? O que falta para esse avanço ser eficaz? O breve texto a seguir traz alguns pensamentos que mostram a importância dessa área de pesquisa na química bioinorgânica, por exemplo. Métodos, modelos, pesquisador, quem deve ser o centro da atenção?*

*O que move a química computacional nos dias de hoje é essencialmente a necessidade de encontrar respostas para problemas que os experimentalistas muitas vezes não conseguem lidar.*

Luiz A. S. Costa.



Os pesquisadores formados nessa área têm uma responsabilidade que vai além de simplesmente saber montar um input perfeito para “aquele” cálculo, mas, especialmente, interpretar corretamente a enorme quantidade de dados produzidos. Entender qual propriedade se deve estudar num determinado sistema é fundamental, para não se desperdiçar tempo. Diversas áreas da ciência têm se mostrado abertas a incorporar cada vez mais estudos computacionais, a fim de prover um sentido físico-matemático adequado para o seu modelo. Seguindo essa lógica, a química (bio)inorgânica tem se destacado com diversos problemas que são difíceis de serem acessados, especialmente, por exemplo, quando pensamos em mecanismos de reação [1].

Conhecer as metodologias disponíveis é fundamental para acessar adequadamente o problema a ser resolvido. Muita gente pergunta para mim se eu trabalho com docking ou dinâmica molecular (DM), por exemplo. Para vários desses colegas eu torço um pouco a cara, imaginando (e tendo a certeza, em alguns casos) que **eles estão perguntando isso para ter figuras bonitas no artigo**, ao final. Por trás de uma figura bonita, há matemática. **Por trás de uma figura bonita que vai para um artigo de um periódico de impacto há muita interpretação,**

**correlação de dados e muito tempo de máquina.** É importante notar que cada metodologia vai te levar a um resultado, esteja ele certo ou não! É o pesquisador que vai interpretar o dado e perceber se ele está dentro do esperado ou se é algo absurdo. Eu, particularmente, prefiro os métodos quânticos, mas isso não significa que os outros métodos são piores ou melhores. Na química bioinorgânica não é diferente. Para acessar um sítio ativo de uma enzima, por exemplo, o docking molecular é muito importante, sem dúvida alguma, mas qual a confiabilidade de um valor de energia livre de ligação? Existe diferença quando comparado a um valor calculado através da teoria do funcional da densidade (DFT), por exemplo? Certamente sim, mas essa diferença é aceitável? Um método híbrido, como o ONIOM, seria mais adequado para analisar esse tipo estrutura? No final, para responder a todas essas perguntas (que aqui podem parecer retóricas, mas não são) a única que realmente importa é: **o quão adequado é o modelo (químico) criado para responder a sua pergunta inicial?** Se lembra dela? Qual a propriedade que se quer estudar? Essa é a pergunta-chave.

Hoje, inúmeros pacotes computacionais, gratuitos ou não, incluem diversificadas metodologias que permitem que uma pessoa interessada e com um dedicado tempo para aprender desenvolva bons trabalhos independente da área específica. É preciso, no entanto, tomar o cuidado de se inteirar sobre o método lendo a literatura correspondente; é preciso conhecer os recursos do software para tentar extrair o que for possível das interações com ele. **Esse tipo de conhecimento vai distanciar o pesquisador da condição de “apertador de botão”,** o que é necessário para o desenvolvimento de um estudo de qualidade. E vejam, não estou falando de química computacional apenas!

O artigo de A. Ghosh [2] mostra a dificuldade de aceitação da DFT e métodos ab initio para estudos em sistemas bioinorgânicos. No título, ele fala de **succes d'estime**, um termo usado para se referir a algo que alcança sucesso popular, mas ainda não tem o respeito

pela crítica especializada. Hoje, com o aparecimento de novos métodos<sup>3</sup> o problema da relação tamanho do sistema/tempo de máquina tem sido minimizado; cada vez mais artigos com estudos computacionais têm sido publicados em periódicos respeitados, que anteriormente não aceitavam nada que não fosse experimental.

Além disso, devemos sempre pensar que essa área de estudo é extremamente multidisciplinar, podendo promover o crescimento de um determinado estudante em vários campos de conhecimento dentro da Química. Obviamente, se um estudante vai se dedicar à essa área, já deve saber que vai acabar usando muito do seu tempo para estudar mecânica quântica, termodinâmica, cinética química, e diversos aspectos que permeiam as interações com outras áreas, como entender de teorias de ligação, especialmente, a de orbitais moleculares e ser capaz de desenvolver um senso crítico e uma visão ampla da ciência. Um pesquisador bem formado nessa área pode atuar praticamente em qualquer campo da Química.

O que importa agora é imaginar para onde a química computacional pode caminhar. Mesmo para uma área que já foi merecedora até de Prêmio Nobel [4] é sempre importante vislumbrar seu futuro. Parece que esse caminho depende mais das colaborações entre experimentais e teóricos do que propriamente do desenvolvimento de softwares e hardwares poderosos [5]. Talvez, essas interações induzam cada vez mais o avanço tecnológico. Se assim for, fica claro que dentro da química bioinorgânica, dentre outras tantas áreas, as

possibilidades são inúmeras e a qualidade da pesquisa desenvolvida tende a crescer cada vez mais. O importante é lembrar sempre qual é a pergunta-chave.

## References

- (1) Esteves, L. F.; Rey, N. A.; Dos Santos, H. F.; Costa, L. A. S. Theoretical proposal for the whole phosphate diester hydrolysis mechanism promoted by a catalytic promiscuous dinuclear copper(II) complex. *Inorg. Chem.* 2016, 55, 2806–2818. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02604>.
- (2) Ghosh, A. Ab initio wavefunctions in bioinorganic chemistry: More than a succe's d'estime? *J. Biol. Inorg. Chem.* 2011, 16, 819–820. <https://doi.org/10.1007/s00775-011-0816-5>.
- (3) Spicher, S.; Grimme, S. Robust atomistic modeling of materials, organometallic, and biochemical systems. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020, 59, 2–11. <https://doi.org/10.1002/anie.202004239>.
- (4) The Nobel Prize in Chemistry 1998. NobelPrize.org. Nobel Media AB 2020. Tue. 9 Jun 2020. <<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1998/summary/>>
- (5) Outeiral, C.; Strahm, M.; Shi, J.; Morris, G. M.; Benjamin, S. C.; Deane, C. M. The prospects of quantum computing in computational molecular biology. *WIREs Comput Mol Sci.* 2020; e1481. <https://doi.org/10.1002/wcms.1481>.

**Luiz Antônio Sodré Costa** (22/04/1971) é Professor Associado II da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF) e co-líder do NEQC - Núcleo de Estudos em Química Computacional. Possui graduação em Licenciatura em Química (UERJ), mestrado em Química Inorgânica (UFRJ) e doutorado em Físico-Química (UFMG). É pesquisador nível 2 do CNPq e membro atuante da SBQ e SBIC.

As opiniões expressas no texto são particulares. Sinta-se a vontade de discordar delas, parcial ou totalmente, e se quiser entre em contato.

Twitter: @NEQC\_UFJF

e-mail: luiz.costa@ufjf.edu.br



O afrouxamento do rigor da política de combate ao vírus não tem alterado o padrão de evolução do número de óbitos em Santa Catarina, desde a nossa última medição no Volume 2 da QComp. Na curva de aceleração negativa da Figura 1, há duas quebras de regime, nos dias 10 e 20 desde o primeiro óbito. Em Florianópolis, a taxa de letalidade (óbitos/casos confirmados) – continua estável ao redor de um por cento (Figura 2). São 10 óbitos até 22 de junho. Portanto, voltar a aumentar o rigor com base apenas no aumento do denominador da taxa de letalidade – o número de casos confirmados – é errôneo, alarmista e custoso. Mais rigor não é almoço grátis. Também significa aumento do custo de oportunidade dado pelo aumento de outras mortes que pagam o foco no vírus. E, até agora, esse custo de oportunidade – que deve ser estratosférico – não tem sido computado.

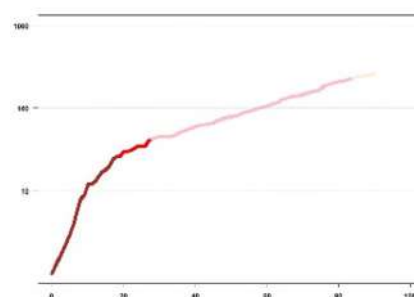


Figura 1 . Rigor no combate ao coronavírus em Santa Catarina até o dia 89 do primeiro óbito. No eixo vertical, log do total de óbitos; no eixo horizontal, número de dias desde o primeiro óbito. As cores se referem ao índice de rigor: cores mais claras representam menor rigor (veja o Volume 2 da QComp).

Fonte: *Secretaria de Estado da Saúde de Santa Catarina*.

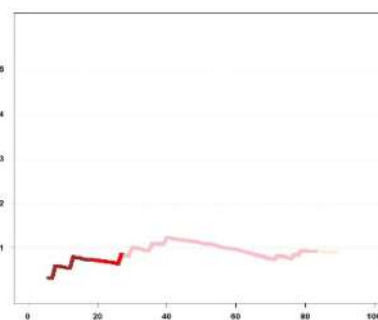
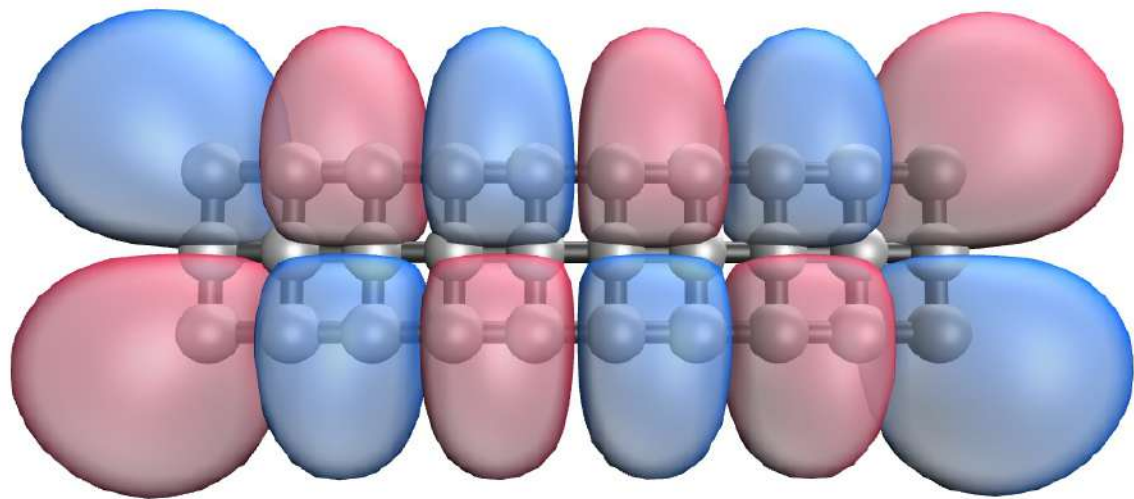


Figura 2 . Evolução da taxa de letalidade do coronavírus em Florianópolis até o dia 89 do primeiro óbito em Santa Catarina. Percentagens no eixo vertical e número de dias desde o primeiro óbito no eixo horizontal. A taxa de letalidade média mundial é de 5.14 por cento em 22 de junho. Fonte: *Secretaria de Estado da Saúde de Santa Catarina*.

Fonte: *Secretaria de Estado da Saúde de Santa Catarina*.



## APRESENTANDO O IQMOL

Leone C. Garcia |

**Apresento neste breve artigo o IQmol, uma ferramenta computacional simples, intuitiva e gratuita. É possível emprega-la nas aulas sobre teoria do orbital molecular e muito mais.**

Empregar a química computacional normalmente envolve dominar termos técnicos e utilizar softwares complicados. Estas constatações podem repelir novos interessados. Embora exista uma comunidade extremamente ativa e empenhada em tornar as ferramentas computacionais mais amigáveis, nota-se que é necessário um software para realizar os cálculos e outro que permita visualizar os resultados. Os especialistas da área argumentariam, com razão, que nem sempre é viável dispor de um ambiente integrado neste ramo de pesquisa. Entretanto, o problema em mãos pode ser relativamente simples e passível de uma solução que faça uso de um pacote que realize os cálculos e permita instantaneamente a produção de resultados visuais. Pode-se citar como um destes problemas, ter que ministrar uma aula sobre teoria do orbital molecular para alunos iniciantes.

A teoria do orbital molecular pode ser de difícil compreensão para quem está acostumado com modelos mais simples sobre ligações químicas. Dispor de uma interface gráfica interativa e simples pode ser de grande ajuda para docentes e discentes em uma aula sobre o assunto. Segundo os autores, as imagens dos orbitais moleculares no clássico de inorgânica do Atkins,[1] foram produzidas com o pacote Spartan[2]. Este produto é proprietário e não gratuito.

Como alternativa, pode-se utilizar o excelente IQmol.[3] Além de gratuito, o mesmo conta com uma bonita e funcional interface gráfica. Este pacote combina os algoritmos dedicados aos cálculos de estrutura eletrônica molecular, bem como ferramentas de visualização. Existem versões para windows, linux e OS X. Entre os cálculos possíveis, citam-se energia, forças, geometria, varredura de superfície de energia potencial, caminho de reação, frequências, dinâmica ab initio,

deslocamentos químicos, etc. Os métodos possíveis envolvem HF, MP2, CCSD, DFT, TD-DFT e muitos outros. Quanto aos conjuntos de base, o IQmol conta com bases mínimas, por exemplo, STO-3G além de muitas outras opções, tais como 6-311++G(3df,3pd), aug-cc-pVDZ, etc.

Todo o trabalho empregando-se o IQmol é feito via interface gráfica, desde o desenho da molécula de interesse, a configuração dos cálculos desejados e a visualização dos resultados. Tudo isto com poucos cliques. A Figura 1 ilustra um dos orbitais moleculares do O<sub>2</sub> tripleto. Esta imagem foi gerada em poucos segundos (incluindo o cálculo) durante uma aula introdutória sobre a teoria do orbital molecular. O hardware empregado foi um notebook sem placa gráfica dedicada.

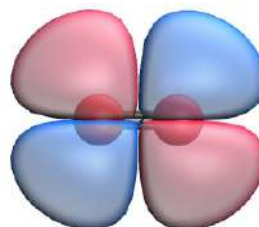


Figura 1 . Orbital molecular antiligante do O<sub>2</sub> tripleto.

Em outra ocasião, ao ministrar-se uma aula sobre ligações metálicas e estado sólido, houve a necessidade de se demonstrar como os orbitais moleculares são entidades deslocalizadas. Para isto empregou-se uma rede contendo 30 átomos de hidrogênio e novamente o cálculo foi concluído em segundos. A Figura 2 mostra um dos orbitais resultantes deste cálculo.

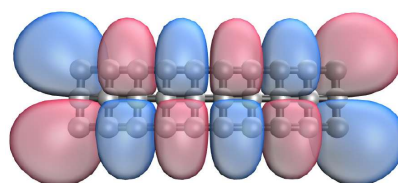


Figura 2. HOMO de uma rede de 30 átomos de hidrogênio.

Como um exemplo completo, demonstra-se a seguir como otimizar a geometria do  $N_2$ , bem como lançar em gráfico os orbitais moleculares. O primeiro passo é construir a molécula alvo. Após abrir o IQmol, clique no ícone **build element** para selecionar o elemento desejado, neste caso nitrogênio.

Clique no ícone **build mode**, clique na área de manipulação para inserir um nitrogênio. Clique neste nitrogênio inserido mantendo-se o botão do mouse pressionado enquanto arrasta-se o ponteiro do mouse. Note que um novo nitrogênio será inserido. Sua molécula foi sintetizada!

É hora de calcular! Clique no menu **calculation**, após isso no submenu **Q-Chem setup**. No menu **drop-down calculate** selecione **geometry**. No menu **drop-down method** selecione o método **HF**. No menu **drop-down Basis** selecione **STO-3G**. No canto inferior direito clique no botão **Submit**. Na caixa de diálogo resultante, dê um nome para o Job ou simplesmente clique no botão **Ok**. Aguarde. Na caixa de diálogos resultante clique no botão **Yes**. Selecione uma pasta destino e clique no botão **Yes**.

Hora de visualizar os resultados! Na área da esquerda, abaixo da barra de ferramentas, clique na seta de expansão ao lado do nome do seu job. Clique na seta de expansão ao lado de **Bonds** e selecione a única ligação da sua molécula. Veja no canto inferior esquerdo a distância de ligação: 1,134 angstroms. Clique na seta de expansão ao lado de **Surfaces** e dê clique duplo em **Canonical Orbitals**. O menu **drop-down Orbitals** permite escolher os orbitais a serem plotados. Faça sua escolha e clique no botão **Calculate**. Clique na seta de expansão ao lado de **Canonical Orbitals** e selecione o orbital molecular desejado. Note que na área de trabalho é possível rotacionar o conjunto molécula-orbital molecular. O ícone **Save Picture** permite salvar uma

imagem da área de trabalho.

Apresentou-se nesta breve comunicação uma ferramenta gratuita e muito prática. Existe um grande número de utilidades implementadas de forma eficiente no IQmol. Confira!

#### Referências

- (1) <https://store.wavefun.com> (Accessed jun 05, 2020).
- (2) Atkins, P.; Overton, T.; Rourke, J.; Weller, M.; Armstrong, F.; Hagerman, M. Inorganic Chemistry, 5th ed.; Oxford University Press: Great Britain, 2010.
- (3) IQmol: The Smart Choice In Molecular Visualization Software. <http://iqmol.org> (Accessed jun 05, 2020).

**Leone Carmo Garcia** nascido em 1981, bacharel e licenciado em química pela Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC (2007). Obteve os graus de mestre em química (UFSC, 2013) e doutor em química (UFSC, 2016) sob orientação do professor Dr. Giovanni Finoto Caramori, onde atuou na elucidação da natureza das interações cátion- $\pi$  em rutenofanos e estudo de propriedades de transporte eletrônico. Iniciou como docente na rede privada em 2003. Desde 2009 é professor do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina (IFSC), campus São José. .



# PORTRAIT OF A RESEARCHER:

## Gabriel Merino

Full Professor - Cinvestav Mérida



"Do the best you can until you know better. Then when you know better, do better."

**Date of birth:** August 10, 1975

**Position:** Full Professor. Centro de Investigación y de Estudios Avanzados Unidad Mérida (Cinvestav Mérida)

**E-mail:** gmerino@cinvestav.mx

**Homepage:**

<https://www.theochemmerida.org/publications>

**Education:** Ph. D. in Chemistry

**Awards:** Moshinsky Medal (Institute of Physics, UNAM, 2019), Walter Kohn Prize

(International Centre for Theoretical Physics, 2018),

Andrés Manuel del Río Award

(Sociedad Química de México, 2017), Mexican Academy of Sciences Award (Exact Sciences

Academia Mexicana de Ciencias, 2012)

**Current research:** Computational Chemistry, Hypercoordination, Aromaticity, Chemical Bond.

**Published papers:** Around 200

**Hobbies:** Foodie and Music

### 1.) What do you consider your greatest achievement?

Consolidate an active and competitive research group where different and eclectic ideas are developed.

### 2.) How do you celebrate success?

Have a drink and go out for a dinner.

### 3.) What was your worst nightmare?

Bureaucracy has been and is my worst nightmare.

### 4.) What makes you lose track of time?

Programming and writing. In both activities I can spend a



Prof. Gabriel Merino, third from left in the back row.

lot of time.

### 5.) What is the best advice you've ever given?

Do the best you can until you know better. Then when you know better, do better.

### 6.) What's the worst advice you've ever given?

It does not matter.

### 7.) What's your favorite food?

I like to test all kind of food. The best for me is the Italian, Spanish, and Mexican food.



**8.) What are your favorite pieces of music?**

Jazz, rock, and blues.

**10.) What was the most significant scientific advance in the last century?**

Quantum mechanics.

**11.) Do you have a favorite saying?**

"El que es perico, donde quiera es verde"

**12.) What is the biggest problem that scientists face today?**

Big data, artificial intelligence, or machine learning tools allow us to predict the behavior of nature. However, good results can be obtained just if the models and data are correct and in many cases, such models are incomplete and we know just a very small part of the total data.

**13.) What is your favorite piece of research?**

Any piece of research that comes out of a genuine question, even if it's not in vogue today, is worth it.

**14.) Do you have a favorite place on earth?**

Each country has beautiful places. Venice, Prague, Florence, San Sebastian, Cuetzalan, ..., and of course Mérida and Puebla.

**15.) What was your most exciting discovery?**

I guess the most important contributions of my group are the studies in planar hypercoordinate carbon molecules, the discovery of fluxionality in boron clusters, and the development of new computational tools to study aromaticity and kinetics.

**16.) Why did you choose chemistry?**

That is a long story. Originally I was planning to study archeology. However, participating in the Chemistry Olympiad changed my life.

**17.) If you weren't a scientist, what would you be?**

Archeologist.

**18.) What is your secret / or not-so-secret passion?**

Archeology, history, math, and of course food.

**20.) Do you notice a difference in computational chemistry research now and at the beginning of your career?**

I had my first contact with theory in 1996. Any molecule with more than 30 atoms was almost impossible to compute by quantum chemical methods, so bulky substituents were changed by hydrogen atoms or methyl groups. Now, we can compute big systems using bigger basis sets, including dispersion, relativistic effects, etc. So, now we have more precision and numbers closest to

the experiment. This simulated reality is really noticeable. However, this is frequently accompanied by a lack of understanding -understanding in chemical terms- of how computations give such results. So, predicting properties not necessarily imply physical and chemical phenomena comprehension. Robert Parr summarizes it with one phrase: "To calculate is not to understand". So, finally, we have differences in Computational Chemistry, but the objective is the same; it is to understand the behavior of chemical entities.

**21.) What is the secret to publishing high-impact articles?**

Several articles summarize possible recipes or algorithms for writing a fruitful manuscript. I think the most important thing is to write a story as best we can.

**22.) Could you list the 5 most important articles of your career and why?**

1) S. Pan, J. Barroso, S. Jalife, T. Heine, K. Asmis, G. Merino "Fluxional Boron Clusters: From Theory to Reality" *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 2732.

Here we summarized our contributions about fluxional boron clusters. This topic is exciting because we suggested such dynamical behavior in 2010 and six year later it was supported by IR experiments in B13+.

2) E. Dzib, J. L Cabellos, F. Ortíz-Chi, S. Pan, A. Galano, G. Merino "Eyringpy: A Program for Computing Rate Constants in the Gas Phase and in Solution" *Int. J. Quantum Chem.* **2019**, *119*, e25686.

Eyringpy is our new program for computing kinetic parameters of a reaction.

3) V. Vassilev-Galindo, S. Pan, K. J. Donald, G. Merino "Planar pentacoordinate carbons" *Nat. Rev. Chem.* **2018**, *2*, 114.

Everything about planar pentacoordinate carbon atoms is summarized in this contribution.

4) R. Islas, T. Heine, G. Merino "The induced magnetic field" *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 215.

We suggested an pictorial way to diagnose aromaticity based on the induced magnetic field.

5) G. Merino, M. A. Méndez-Rojas, A. Vela "(C<sub>5</sub>M<sub>2</sub>-n)<sup>n-</sup> (M = Li, Na, K, and n = 0, 1, 2). A new family of molecules containing planar tetracoordinate carbons" *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6026.

Our first contribution in planar tetracoordinate carbon chemistry.

**23.) What advice would you give to young people who decided to be a chemist?**

Any researcher must choose a new idea and develop it, regardless of whether it is a hot topic or not, the important thing is to answer your question.