

Alfredo Arnóbio de S. da Gama

Departamento de Química Fundamental - Universidade Federal de Pernambuco - 50650-901 - Recife - PE

Recebido em 6/8/93

A method for renormalizing chemical bonding, developed for calculations of through bond electron transfer interactions in biological systems, is presented. The method is considered powerful for calculations in very large molecular systems, because it allows for reduction of the number of orbitals without loss of information. A relationship between the method and the concepts of supramolecular chemistry is discussed.

**Keywords:** through bond interactions; chemical bonding renormalization; supramolecular approach.

## INTRODUÇÃO

O cientista francês Jean Marie Lehn, receptor do Prêmio Nobel de Química em 1987, definiu a química supramolecular como a subárea da química dedicada ao estudo dos sistemas constituídos por entidades químicas unidas por interações intermoleculares, ou fracas, como, por exemplo, complexos de elementos de transição, complexos binucleares e/ou de valência mista, sistemas biológicos organizados e seus modelos sintéticos<sup>1</sup>. Em um sentido mais amplo, é tudo que vai além de simples compostos covalentes. Uma definição bastante abrangente para incluir desde proteínas e ácidos nucleicos até sistemas organizados, como os sistemas fotossintético e respiratório, materiais (cristais, vidros, cerâmicas, polímeros) e soluções.

Tradicionalmente a química tem sido mais uma ciência das substâncias que dos materiais. Entretanto, nos últimos anos, tem crescido consideravelmente a proporção de químicos dedicados ao estudo dos sistemas biológicos e novos materiais. Um aspecto interessante a ser considerado é a relação entre a biologia molecular e a ciência dos materiais, observada do ponto de vista supramolecular.

Um caminho para a nanotecnologia se fundamenta na possibilidade de se planejar materiais, ao nível molecular, inspirados nos sistemas biológicos. Não se conhece mais alta tecnologia do que aquela utilizada pelos seres vivos, resultado de bilhões de anos de evolução. Os sistemas biológicos executam processos como captação, armazenamento, transmissão e transformação de matéria, energia e informação. Nos sistemas supramoleculares biológicos, organizados para execução de etapas desses processos, podem ser identificados análogos moleculares de fios, diodos, transistores, integrados, etc<sup>2</sup>. Entretanto, copiar os sistemas biológicos não significa necessariamente utilizar os mesmos componentes moleculares. É necessário conhecer em detalhes o mecanismo microscópico de funcionamento dos sistemas e o papel desempenhado por cada componente, ao nível de cada molécula, ou até de cada ligação, para projetar um análogo sintético ou semissintético. Nesta tarefa são associadas técnicas de química sintética e de engenharia genética assistidas por modelagem molecular teórica.

Com o rápido crescimento dos recursos computacionais tem se estabelecido a possibilidade de planejar novas substâncias a partir das relações entre estrutura molecular e propriedades.

Ainda existem limitações para cálculos teóricos em grandes moléculas, principalmente macromoléculas biológicas e materiais amorfos. Apesar disto a modelagem molecular já está se estabelecendo como uma ferramenta regular de trabalho, inclusive a nível industrial, particularmente no planejamento de fármacos.

Nos últimos dez anos ocorreram avanços consideráveis no entendimento dos mecanismos de transporte de elétrons nos sistemas biológicos. Existe atualmente um formalismo teórico unificado para descrever os processos de transferência de carga na matéria condensada<sup>3</sup>. Com isto a eletrônica molecular, ou nanoeletrônica, está se estabelecendo e ganhando credibilidade. Em 1988 o Wall Street Journal saudou a proposta de dispositivo eletrônico molecular publicada na revista Science, por Hopfield, Onuchic e Beratan<sup>2</sup>, com a ousada afirmação de que a ficção científica estava se tornando realidade. Ainda há um longo caminho a percorrer até esta realidade. Entretanto, uma grande variedade de sistemas sintéticos e semissintéticos tem sido planejados e construídos, com doadores e receptores de elétrons conectados através de cadeias moleculares<sup>4,5</sup>, e medidas de velocidade de transferência de elétrons tem sido confirmadas e até previstas por cálculos teóricos<sup>6</sup>. A estratégia de planejamento dos dispositivos eletrônicos começa pela seleção de espécies doadoras e receptoras de elétrons e uma cadeia molecular que funciona como junção, exercendo o controle necessário ao seu funcionamento<sup>5</sup>. Alguns parâmetros importantes para controlar o processo de transporte eletrônico, ao nível molecular, são identificados pela teoria: a diferença de potencial de oxidação - redução entre doadores e receptores ("força eletromotriz",  $\Delta E^0$ ), a energia relacionada às mudanças nas posições dos núcleos (energia de reorganização,  $\lambda$ ) e a interação eletrônica entre os estados localizados no doador e no receptor (elemento de matriz de tunelamento eletrônico,  $T_{da}$ )<sup>3</sup>. A grandes distâncias, como geralmente acontece nos sistemas biológicos, esta interação ocorre predominantemente através das ligações. Para calcular  $T_{da}$  nestes sistemas foi desenvolvido um modelo de caminho de tunelamento eletrônico ("pathway")<sup>7</sup>.

## RENORMALIZAÇÃO DE ORBITAIS

Associado ao modelo de "pathway", introduzimos um método de renormalização, baseado no formalismo de funções de Green, que tem sido considerado promissor por diversos pesquisadores atuantes na área<sup>8</sup>. Recentemente mostramos como o método de renormalização está relacionado aos con-

\* Conferência proferida na 16ª Reunião Anual da SBQ, Caxambu, Maio 1993.

ceitos da química supramolecular<sup>9</sup>. O método consiste na dizimação progressiva e hierárquica de orbitais, ao longo do caminho de tunelamento, reduzindo o sistema a uma representação de dois níveis com uma interação efetiva  $T_{da}$ . Cada orbital quando dizimado modifica as energias dos orbitais com os quais tem interação direta, isto é: se um orbital com energia  $E_1$  está ligado a um orbital com energia  $E_2$  e este último é dizimado, a energia do orbital remanescente deve ser modificada para  $E_1' = E_1 + v_{12}^2 / (E - E_2)$ , onde  $v_{12}$  é a interação direta entre os referidos orbitais. As interações entre os orbitais que permanecem, após a eliminação de vizinhos que se colocavam entre eles, são também alteradas, isto é: se no exemplo anterior considerarmos um terceiro orbital, com energia  $E_3$ , ligado diretamente ao orbital sendo dizimado, se estabelece entre os orbitais remanescentes (1 e 3) uma interação efetiva  $v_{13} = v_{12} v_{23} / (E - E_2)$ . O método está descrito na literatura recente e tem sido discutido, em comparação com outros métodos, baseados em teoria de perturbações, que tem sido empregados, com relativo sucesso, para calcular elementos de matriz de tunelamento em proteínas semissintéticas<sup>6</sup>. O que torna o método baseado no formalismo de funções de Green particularmente interessante é que ele permite, quando propriamente utilizado, um cálculo "exato" de  $T_{da}$ <sup>8</sup>.

A dizimação de orbitais em uma estrutura molecular muito grande, reduzindo-a a um, dois ou poucos orbitais representativos, cujas energias e interações efetivas são definidas em função das energias e interações dos orbitais eliminados, pode ser vista como a redução de uma estrutura supramolecular a uma representação de supraorbitais. As energias destes supraorbitais são funções de energia, como pode ser observado no exemplo acima, com apenas um orbital dizimado. Para melhor ilustrar o método vamos aplicá-lo a situações mais próximas da realidade, utilizando alguns sistemas simples, e discutir as características gerais dos resultados.

## APLICAÇÕES A PEQUENAS MOLÉCULAS

Em primeiro lugar vamos considerar o metano, formado por quatro orbitais híbridos  $sp^3$  do carbono, cada um ligado a um orbital  $s$  de um hidrogênio. Todos os orbitais do carbono tem uma mesma energia,  $E_0$ , e as interações entre eles, todas iguais, podem ser representadas por  $v$ . Cada orbital  $s$  nos hidrogênios tem energia  $E'$  e vamos considerar apenas sua interação,  $v'$ , com o orbital do carbono ao qual se liga diretamente.

O primeiro passo para uma renormalização hierárquica é a eliminação de todos os orbitais  $s$ , dos hidrogênios, definindo para os orbitais do carbono energias efetivas  $E_1 = E_0 + v'^2 / (E - E')$ . As interações não são afetadas porque desprezamos interações entre os hidrogênios e entre estes e os orbitais do carbono aos quais não se ligam diretamente. A etapa seguinte pode ser a eliminação de qualquer um dos orbitais do carbono. Os três orbitais remanescentes terão energias modificadas para  $E_2 = E_1 + v^2 / (E - E_1)$  e as interações corrigidas para  $v_2 = v + v^2 / (E - E_1)$ . Na etapa seguinte ficam dois orbitais com energias  $E_3 = E_2 + v_2^2 / (E - E_2)$  e interações  $v_3 = v_2 + v_2^2 / (E - E_2)$ . Finalmente, após a última etapa de eliminação, toda a molécula do metano fica representada por um super ou supraorbital com energia  $E_4 = E_3 + v_3^2 / (E - E_3)$ . Encontrando todas as raízes da equação teremos as energias dos estados ligantes e antiligantes do metano. Se preferirmos deixar  $E_1$  como um parâmetro, o problema inicial ficará equivalente a considerar o metano formado por quatro ligações CH. Neste caso o resultado final conterà apenas as energias dos estados ligantes. Como todas as ligações são equivalentes podemos mostrar que  $E_{efetivo} = E_4 = E_1 + 3v^2 / (E - E_1 - 2v)$ .

As raízes procuradas são  $E = E_1 + 3v$  e  $E = E_1 - v$ . Esta última correspondendo a um estado triplamente degenerado, como exige a simetria  $T_d$ . Conhecidas as posições desses níveis, a partir de informações experimentais ou de cálculos

quânticos, é possível determinar os valores apropriados para os parâmetros. Considerando apenas os estados ligantes do metano, e com base em cálculos Huckel Estendido<sup>10</sup>, estimamos  $E_1 = -17,7$  eV e  $v = -2,3$  eV. Estes parâmetros se apresentaram consistentes quando consideramos outros sistemas moleculares e supramoleculares<sup>11</sup>.

Para analisar um caso em que as ligações não são todas equivalentes, consideramos a amônia. Embora possamos trabalhar na base de orbitais atômicos, como mostramos acima, vamos utilizar por simplicidade uma representação por orbitais de ligação. Neste caso a amônia é formada por três ligações NH e um par isolado. Temos, então, que atribuir parâmetros iniciais para as energias dos orbitais de ligação NH,  $E_1$ , as interações entre estes,  $v$ , a energia do par isolado,  $E_0$ , e as interações entre o par isolado e cada orbital NH,  $v_0$ . A simetria do problema exige que a renormalização seja feita sobre o par isolado e sobre uma das ligações NH, para extrair todas as energias.

O supraorbital que representa o par isolado terá energia efetiva

$$E_{efetivo} = E_0 + 3v_0^2 / (E - E_1 - 2v)$$

enquanto o que representa as três ligações NH terá

$$E'_{efetivo} = E_1' + 2v'^2 / (E - E_1' - v')$$

com  $E_1' = E_1 + v_0^2 / (E - E_0)$  e  $v' = v + v_0^2 / (E - E_0)$

Conforme pode ser facilmente observado,  $E_1'$  e  $v'$  são as energias e interações renormalizadas de cada ligação NH depois que o par isolado é dizimado. Portanto o resultado obtido para a energia do supraorbital neste caso tem a aparência dos anteriores se considerarmos que foram eliminados dois orbitais equivalente sobre um dos três. Este exemplo revela como o método é sensível à topologia das ligações químicas e suas interações. Conforme exige a simetria, o espectro de energia é formado por um estado degenerado e dois não-degenerados. Com a amônia tivemos a oportunidade de avaliar parâmetros associados a ligação NH e ao par isolado no Nitrogênio. Aplicamos ainda o método para a molécula da água, visando verificar que, respeitando a simetria, são encontrados quatro diferentes valores de energia. Não pretendemos nos alongar nesta seção para dar início à discussão dos resultados para sistemas supramoleculares, no caso polímeros, particularmente polipeptídios.

## RENORMALIZAÇÃO DE POLIPEPTÍDIOS

Na medida em que o número de diferentes ligações aumenta, cresce a dificuldade em reproduzir o espectro. Para manter a simplicidade do método tentamos minimizar o número de diferentes parâmetros. Com um único parâmetro para representar todas as interações entre ligações já se obtém uma razoável descrição da estrutura de bandas, particularmente para fins de interpretação dos processos de transporte de elétrons.

A sequência hierárquica para as dizimações começa pelas ligações laterais da cadeia, isto é: CH, CN, CO e CR, R sendo um dos diferentes resíduos de amino-ácido. Com isto podemos definir parâmetros efetivos para os orbitais de ligação CC e CN da cadeia.

Em seguida, dizimando as demais ligações sobre uma delas, digamos NC do carbono alfa, encontramos a energia do supraorbital efetivo. Em se tratando de um polímero a renormalização deve abranger toda a cela unitária. A sequência de etapas de renormalização, até chegar ao supraorbital, é mostrada na figura 1.

Os níveis de energia de uma estrutura periódica são obtidos na forma  $E = E_0 + v(T + T^{-1})$ , onde  $T$  é o fator de Bloch, relacionado com a simetria translacional do sistema ( $\Psi(x+a) = T\Psi(x)$ ).

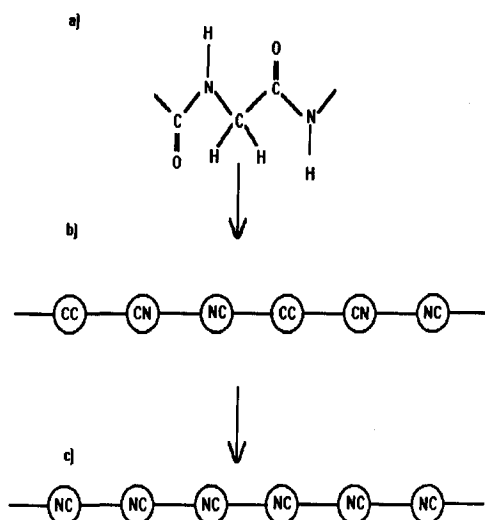


Figura 1. Ilustração das etapas de dizimação de orbitais (ligações): em a um trecho de poliglicina; em b, após dizimação das ligações laterais, uma cadeia de orbitais efetivos (supraorbitais) CC, CN e NC; finalmente, em c, após eliminação das ligações efetivas CC e CN, uma cadeia dos supraorbitais NC.

Com o supraorbital podemos obter a estrutura completa das bandas sigma do sistema utilizando uma expressão em que  $E_{\text{efetivo}}$  e  $v_{\text{efetivo}}$  entram nos lugares de  $E_0$  e  $v$ . O número de bandas corresponde ao número de orbitais dizimados na cela unitária, exceto nos casos de degenerescência. Na figura 2 mostramos a estrutura de bandas obtida para a poliglicina com parâmetros fundamentados nos seguintes critérios:

1. um único parâmetro,  $v = -3,2$  eV, para representar todas as interações entre ligações. Observamos que estes parâmetros não variam muito nos cálculos com pequenas moléculas. Um parâmetro diferenciado,  $v_o = -5,5$  eV, para as interações dos pares isolados no oxigênio.
2. um único parâmetro de energia,  $E_o = -19,7$  eV, para as ligações CH, CC, CN e NH, e parâmetros diferenciados,  $E' = -22,7$  eV e  $E'' = -20,7$ , para a ligação CO e para os pares isolados no oxigênio, respectivamente.
3. para os parâmetros diferenciados utilizamos critérios de eletronegatividade, e procuramos ajustar os resultados finais ao espectro obtido através de um programa Huckel Estendido para sistemas periódicos<sup>10</sup>.

## CONCLUSÃO

O método pode ser utilizado para descrever estados de energia e interações entre estes em sistemas biológicos ou outros sistemas supramoleculares. Nos cálculos de elementos de matriz de tunelamento em sistemas biológicos não parece ser crítico o uso dos mesmos parâmetros para diferentes ligações químicas. Nestes sistemas o mais importante parece ser a distinção entre ligações covalentes, ligações de hidrogênio e interações de Van der Waals<sup>6</sup>. Entretanto, para aplicações em sistemas moleculares, e outros sistemas supramoleculares, o ajuste de parâmetros torna-se necessário. Para fazer o método mais poderoso precisamos desenvolver uma estratégia consistente para transferir parâmetros de pequenas moléculas para estruturas supramoleculares. Desta forma poderemos explorar mais amplamente a relação conceitual entre a renormalização de orbitais e a química supramolecular. Estamos atualmente trabalhando no desenvolvimento de um critério consistente para a seleção de parâmetros que representem ligações químicas e interações e avaliando a transferibilidade dos mesmos.

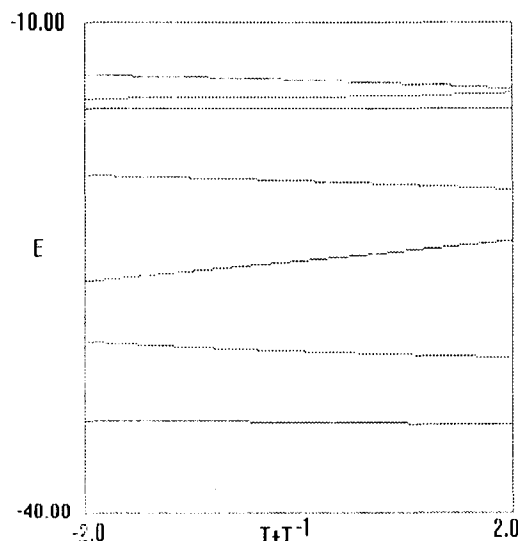


Figura 2. Estrutura de bandas calculada para a poliglicina com os parâmetros especificados no texto.

## AGRADECIMENTO

Ao Professor Ricardo Ferreira pelas discussões inspiradoras e comentários sobre o texto.

## REFERÊNCIAS

1. Lehn, J.M.; *Science*, (1985), **227**, 849.
2. Hopfield, J. J.; Onuchic, J. N.; Beratan, D. N.; *Science*, (1988), **241**, 817.
3. Jortner, J.; *Biochim. Biophys. Acta*, (1980), **594**, 139.
4. Hush, N. S.; Paddon-Row, M. N.; Cotsaris, E.; Devering, H.; Verhoeven, J. W.; Heppener, M.; *Chem. Phys. Lett.*, (1985), **117**, 8; Closs, G. L.; Calcaterra, L. T.; Green, N. J.; Pendfield, K. W.; Miller, J. R.; *J. Phys. Chem.*, (1990), **90**, 3673.
5. Marder, S.R.; Perry, J. W.; Tiemann, B.G.; Gorman, C.B.; Gilmour, S.; Biddle, S.L.; Bourhill, G.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1993), **115**, 2524.
6. Beratan, D. N.; Onuchic, J. N.; Betts, J.N.; Bowler, B.E.; Gray, H.B.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1990), **112**, 7915; Onuchic, J.N., Beratan, D.N., Winkler, J.R., Gray, H.B., *Ann. Rev. Biophys. Biomol. Struct.*, (1992), **21**, 349.
7. Beratan, D.N.; Onuchic, J.N.; Hopfield, J.J.; *J. Chem. Phys.*, (1987), **84**, 4488.
8. a) da Gama, A.A.S.; *Theor. Chim. Acta*, (1985), **68**, 159; *Quim. Nova*, (1988), **11**, 76; *J. Theor. Biol.*, (1990), **142**, 251; b) Lin, S.H.; *J. Chem. Phys.*, (1989), **90**, 7103; c) Ratner, M. A.; *J. Phys. Chem.*, (1989), **94**, 4877; d) Onuchic, J.N.; de Andrade, P.C.; Beratan, D.N.; *J. Chem. Phys.*, (1991), **95**, 418; e) Goldman, C.; *Phys. Rev. A*, (1991), **43**, 4500; f) Evenson, J.W.; Karplus, M.; *J. Chem. Phys.*, (1992), **96**, 5272; g) Beratan, D.N.; Betts, J. N.; Onuchic, J. N.; *J. Phys. Chem.*, (1992), **96**, 2852; h) Risser, S.M.; Beratan, D.N.; Meade, T.J.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1993), **115**, 2508.
9. da Gama, A.A.S.; "Green's Function and Renormalization Approach to Supramolecular Chemistry", *J. Mol. Struct.*, no prelo (1993).
10. "Quantum Chemistry Program Exchange": QCPE 344 / QCPE 571.
11. da Gama, A.A.S.; Onuchic, J.N.; Beratan, D.N.; "Renormalized View of Electron Transfer Proteins", em preparação.