

METODOLOGIA AGOA: A MODELAGEM DE CLUSTERS DE HIDRATAÇÃO NO COMPLEXO AZIRIDINA...ÁCIDO FLUORÍDRICO

Boaz G. Oliveira*, Regiane C. M. U. Araújo e Antônio B. Carvalho

Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, 58059-900 João Pessoa – PB, Brasil

Mozart N. Ramos

Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 50739-901 Recife - PE, Brasil

Recebido em 19/5/08; aceito em 14/1/09; publicado na web em 11/5/09

AGOA METHODOLOGY: MODELING THE HYDRATION CLUSTERS FOR THE AZIRIDINE...HYDROFLUORIC COMPLEX. We present a theoretical study of solvent effect on $C_2H_5N...HF$ hydrogen-bonded complex through the application of the AGOA methodology. By using the TIP4P model to orientate the configuration of water molecules, the hydration clusters generated by AGOA were obtained through the analysis of the molecular electrostatic potential (MEP) of solute ($C_2H_5N...HF$). Thereby, it was calculated the hydration energies on positive and negative MEP fields, which are maxima (PEMmax) and minima (PEMmin) when represent the $-CH_2-$ methylene groups and hydrofluoric acid, respectively. By taking into account the higher and lower hydration energy values of $-370.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $-74.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ for PEMmax and PEMmin of the $C_2H_5N...HF$, our analysis shows that these results corroborate the open ring reaction of aziridine, in which the preferential attack of water molecules occurs at the methylene groups of this heterocyclic.

Keywords: hydrogen complexes; aziridine; AGOA.

INTRODUÇÃO

No meio da biodiversidade química existente na natureza, é incontestável que os compostos heterocíclicos compõem um grupo de absoluto destaque.¹ Em algumas áreas, os compostos heterocíclicos são indispensáveis tanto para o funcionamento como para a eficiência de vários processos como, por exemplo, a obtenção de novas moléculas com atividade farmacológica,² desenvolvimento de polímeros,³ além da produção de matérias primas industriais, como as ligas metálicas amorfas.⁴ Com relação aos compostos formados por anéis de três membros,^{5,6} em particular a aziridina (C_2H_5N), a elevada capacidade deste heterocíclico em reagir com nucleófilos é bem conhecida pelos químicos orgânicos,⁷⁻¹⁰ podendo ser citado a esse respeito o mecanismo de síntese de Wenker.^{11,12}

Conforme documentado por Hu⁶ em um recente artigo sobre a funcionalidade da aziridina, em meio aquoso observa-se que a intensidade da interação de moléculas de água com os carbonos dos grupos metileno ($-CH_2-$) provoca uma reação de abertura de anel.¹³ De acordo com estudos físico-químicos,¹⁴ esta reação ocorre preferencialmente em pH ácido, condição que favorece a cinética deste processo, ou seja, a espécie ácida atua como um catalisador e provoca a protonação da aziridina, conforme ilustrado na Figura 1. Nesta situação, ocorre um enfraquecimento da ligação (C—N), o que induz a ruptura do anel através de um mecanismo de substituição nucleofílica de segunda ordem (SN_2), em que o cátion aziridina (2) é considerado um intermediário subsequente à formação do complexo $C_2H_5N...HF$ (1). Nesta fase do mecanismo, a influência do solvente no complexo (1) é primordial para a estabilização deste sistema e por isso merece ser estudada.

Desde sua protonação até a ruptura da estrutura heterocíclica, o mecanismo SN_2 de abertura do anel aziridina é bem conhecido, entretanto recentes estudos teóricos validaram a formação de um novo intermediário para esta reação: o complexo $C_2H_5N...HF$.^{15,16} Como os estudos teóricos neste complexo foram desenvolvidos em fase gás,

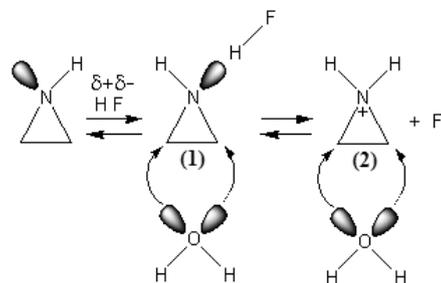


Figura 1. Ataque nucleofílico da água aos carbonos da aziridina durante a reação de abertura de anel catalisada por ácido (HF): protonação da aziridina (2) e o efeito do solvente água no complexo $C_2H_5N...HF$ (1)

neste trabalho elaboramos a proposta de avaliar o efeito do solvente. Teoricamente, o estudo do efeito do solvente no anel aziridina tem sido desenvolvido com sucesso através da aplicação de abordagens elegantes,¹⁷ das quais podemos citar os cálculos contínuos SCRF (*Self-Consistent Reaction Field*).¹⁸ Todavia, devemos enfatizar a importância de se considerar uma descrição detalhada das moléculas de solvente, especificamente uma modelagem explícita de como as moléculas de água agem no anel aziridina, mas usando uma descrição explícita das moléculas de água com o intuito de contribuir para um melhor entendimento da reação de abertura do anel aziridina, a qual ocorre em meio aquoso.

A metodologia teórica mais adequada para o estudo do efeito do solvente

Historicamente, a primeira idéia de avaliar *in silico* o efeito do solvente foi desenvolvida a partir dos modelos dielétricos,^{19,20} chamados de métodos contínuos. Elaborados inicialmente por Born,²¹ Onsager,²² e Kirkwood,²³ nestes métodos o solvente é descrito como um meio uniforme ou contínuo, onde o soluto é inserido em uma cavidade modelada por esferas sobrepostas e o efeito do solvente é tratado através de formalismos mecânico-quânticos. Recentemente

*e-mail: boazgaldino@gmail.com

tem se verificado um grande interesse pelo desenvolvimento de métodos contínuos mais modernos,²⁴⁻²⁶ embora estas novas metodologias ainda sejam limitadas para descrever interações específicas entre o soluto e as moléculas de solvente.²⁷ Tal limitação pode ser solucionada através da aplicação dos chamados métodos discretos,²⁸ tais como Monte Carlo (MC) e Dinâmica Molecular (DM).²⁹⁻³² Estes métodos proporcionam um entendimento sobre o real comportamento dos líquidos, que é o excessivo número de configurações energéticas do solvente ao redor do soluto. Além disso, também são considerados efeitos eletrônicos e de estabilização do soluto, além de interações específicas. Para a aplicação de protocolos de simulação MC e DM, são conhecidas também algumas desvantagens, como a necessidade de campos de força específicos para a molécula de soluto; a dependência das configurações iniciais do líquido, além do altíssimo custo computacional exigido. Existem também situações onde a execução dos métodos MC e DM torna-se limitada, quando, por exemplo, se dispõe de campos de força puramente genéricos.^{33,34} Isto leva à necessidade de calibrar campos de força específicos, o que nem sempre é uma tarefa trivial, como no caso dos ácidos nucleicos.

Entretanto, Hernandez e colaboradores³⁵ desenvolveram um novo método discreto para gerar configurações de líquido sem a necessidade de parâmetros de campos de força e/ou cálculos sequenciais de mecânica molecular/mecânica quântica. Batizado de AGOA, este método gera configurações de moléculas de água apenas por meio da análise da distribuição de cargas eletrostáticas do soluto. Na prática, a metodologia AGOA tem sido usada por muitos grupos de pesquisa e aplicada em diversos trabalhos, entre os quais pode-se citar a descrição teórica do equilíbrio ácido base³⁶ envolvendo ânions alcóxidos³⁷ e cátions amônio,³⁸ como também o estudo de *clusters* de hidratação em fragmentos de aminoácidos e proteínas.³⁹ Inicialmente AGOA foi desenvolvido para calibrar parâmetros de campos de força, o que objetivava uma autonomia teórica perante as determinações experimentais. Neste sentido, Hernandez e Longo⁴⁰ sugeriram um outro método computacional chamado AIPAR (*Ab Initio Parametrization*). Em comparação com dados OPLS (*Optimized Potential for Liquid Simulations*),^{41,42} AIPAR foi testado com sucesso em simulações de alguns grupos funcionais, tais como metanol, acetona, metil-mercaptana, imidazol, oxazol e furano. Com respeito à aziridina, neste trabalho não temos por objetivo investigar o efeito do solvente no complexo C₂H₅N...HF através de métodos discretos tradicionais, como MC ou DM. Ao contrário, nosso propósito é estudar as configurações de líquido neste complexo pela aplicação da metodologia AGOA. Desta maneira esperamos obter um modelo de solvatação que possa descrever a estabilidade aquosa do complexo C₂H₅N...HF e por meio disso corroborar os aspectos experimentais da reação de abertura do anel aziridina catalisada por ácido.⁴³

DETALHES COMPUTACIONAIS E PROCEDIMENTO

A geometria otimizada e o potencial eletrostático molecular (PEM)⁴⁴ do complexo C₂H₅N...HF foram obtidos a partir de cálculos baseados na Teoria do Funcional de Densidade (DFT)⁴⁵⁻⁴⁶ utilizando-se o híbrido B3LYP.⁴⁷⁻⁴⁹ Foram utilizadas bases 6-311++G(d,p) e todos os cálculos foram executados pelo programa GAUSSIAN versão 98W⁵⁰ em um computador Pentium IV - 512 MB RAM. As estruturas *clusters* de hidratação (soluto:solvente) foram geradas pelo software AGOA versão 2.0.⁵¹ Assumindo que a atração coulombica é o efeito mais importante na interação entre solutos polares e moléculas de água, a metodologia AGOA interpreta o potencial eletrostático do soluto através da análise da SASA (*Solvent Accessibility Surface Area*).⁵² As estruturas dos *clusters* de hidratação foram obtidas em coordenadas cartesianas, as quais foram usadas individualmente como estruturas de partida (*inputs*) para se processar cálculos de energia

(*single-point*) no GAUSSIAN 98W. A garantia de que cálculos *single-point* fornecem energias ótimas de estabilização se baseia em conceitos físicos clássicos, conforme mostrado por Umeyama e Morokuma,⁵³ que afirmaram que o potencial eletrostático é o termo de contribuição majoritária para determinação da energia molecular e, por conseguinte, das interações inter e/ou intramoleculares. É neste sentido que as energias de hidratação calculadas a partir das configurações de solvente geradas pela metodologia AGOA podem ser utilizadas para interpretar o efeito do solvente em solutos polares. A partir disso, conforme a Equação 1, foram determinadas as energias de hidratação (ΔE^H) para cada *cluster* (soluto:água) gerado.

$$\Delta E^H = E^{TOTAL} - E^{SOLUTO} - E^{ÁGUA} \quad (1)$$

Nesta equação, os termos E^{TOTAL} , E^{SOLUTO} e $E^{ÁGUA}$ correspondem às energias de hidratação do *cluster* (soluto:água), soluto isolado (C₂H₅N...HF) e moléculas de água individuais, respectivamente. Todas as energias de hidratação obtidas através do cálculo B3LYP/6-311++G(d,p) foram corrigidas pelo método *Counterpoise* de Boys e Bernardi.⁵⁴ Desta maneira, as energias de hidratação corrigidas (ΔE^{HC}) foram obtidas conforme a Equação 2:

$$\Delta E^{HC} = \Delta E - BSSE \quad (2)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Geometria do complexo isolado e o potencial eletrostático molecular

A partir do nível de teoria B3LYP/6-311++G(d,p), a Figura 2a ilustra uma única estrutura de mínimo de energia obtida para o complexo C₂H₅N...HF, caracterizada pela ausência de frequências imaginárias. Em fase gás, os resultados de parâmetros geométricos, eletrônicos e, principalmente, do espectro vibracional para este complexo têm sido documentados na literatura.^{15,16} A partir destes resultados foi aplicada a metodologia AGOA para estudar o efeito de solvatação pela obtenção das configurações das moléculas de água e pela análise das interações específicas entre soluto (C₂H₅N...HF) e solvente (H₂O). Seguindo o protocolo padrão da metodologia AGOA, inicialmente a geometria do complexo C₂H₅N...HF foi usada para calcular seu potencial eletrostático, que pode ser visualizado na Figura 2b. As regiões máximas (+0,05 u.a.) e mínimas (-0,05 u.a.) desse potencial estão representadas pelo contorno transparente (PEMmáx) e entrelaçado (PEMmín), respectivamente. O valor de +0,05 u.a. para a isossuperfície PEMmáx indica que os hidrogênios H_α ou H_β do grupo metileno (-CH₂-) e o hidrogênio H_λ do grupo N-H são potenciais sítios moleculares para ataque de espécies nucleofílicas, como os pares de elétrons das moléculas de água. Por outro lado, o átomo de flúor do ácido fluorídrico representa um centro de carga negativa. Devido a isso, o valor de -0,05 u.a. para a isossuperfície PEMmín indica que o flúor é um sítio para ataques eletrofílicos, ou seja, os átomos de hidrogênio das moléculas de água geradas pela metodologia AGOA.

Clusters de hidratação e energias de interação

A energia de interação E obtida pela metodologia AGOA é interpretada a partir da análise do potencial eletrostático molecular do soluto que é modelado em uma grade cúbica tridimensional com dimensões de 20 x 20 x 20 Å. A partir do modelo TIP4P, as configurações dos *clusters* de hidratação são obtidas conforme a orientação do momento dipolar da água com o gradiente do potencial eletrostático, -V(MEP).⁵⁵ Devemos enfatizar que a metodologia AGOA não otimiza

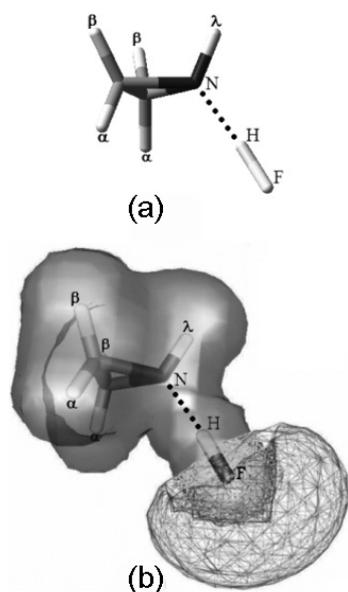


Figura 2. Geometria otimizada (a) e superfície de potencial eletrostático molecular (PEM) (b) do complexo $C_2H_5N...HF$

a estrutura do soluto, mas através de uma geometria obtida por um nível de cálculo *ab initio*, DFT ou semi-empírico, descreve as configurações do solvente. Para o complexo $C_2H_5N...HF$, a metodologia AGOA gerou um *cluster* de hidratação formado por 28 configurações de moléculas de água. Estas configurações representam dois grupos distintos, cada um formado por 14 configurações orientadas nas regiões PEMmáx e PEMmín, conforme ilustrado na Figura 3. Pode-se observar que as moléculas de água se orientam de forma que os átomos de oxigênio interajam com a região PEMmáx do complexo $C_2H_5N...HF$, ou seja, com os hidrogênios H_β do grupo metileno ($-CH_2-$) e com o hidrogênio H_λ do grupo $N-H$. Por outro lado,

na região PEMmín os átomos de hidrogênio das moléculas de água estão alinhados com o átomo de flúor do ácido fluorídrico (HF).

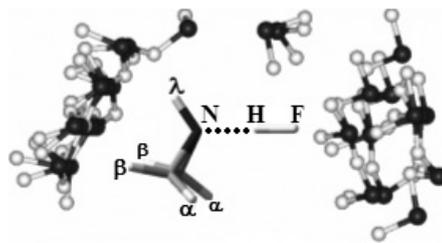


Figura 3. Estruturas dos *clusters* de hidratação do complexo $C_2H_5N...HF$ usando a metodologia AGOA

Os valores das energias de hidratação para a interação de cada molécula de água com o complexo $C_2H_5N...HF$ são apresentados na Tabela 1 e Figura 4. As estruturas dos *clusters* de hidratação proporcionam uma maior estabilidade na região PEMmáx devido aos elevados valores de ΔE^{HC} , os quais variam de -74,3 a -370,6 kJ mol^{-1} . No entanto, o valor de ΔE^{HC} mais estável calculado na região PEMmín foi de apenas -16 kJ mol^{-1} , indicando que o ataque preferencial das moléculas de água ocorre de fato na região PEMmáx. Não obstante, um estudo teórico similar foi desenvolvido através da avaliação do efeito do solvente em anéis epóxidos, precisamente no complexo $C_2H_4O...HF$, cujas estruturas dos *clusters* de hidratação são mostradas na Figura 5.⁵⁶ Comparando as estruturas *clusters* de hidratação geradas pelo AGOA em ambos os complexos $C_2H_5N...HF$ e $C_2H_4O...HF$, vê-se nitidamente que as interações intermoleculares do solvente no campo PEMmáx dos anéis aziridina e oxirana se mostram de forma diferenciada. No caso do complexo $C_2H_4O...HF$, os oxigênios das moléculas de água interagem de maneira mais dispersa com os hidrogênios axiais H_β e H_α , enquanto que no complexo $C_2H_5N...HF$ a interação é mais centralizada, precisamente nos hidrogênios axiais H_β e no hidrogênio H_λ do grupo $N-H$.

Tabela 1. Valores das energias de hidratação não corrigidas ΔE^H , resultados do cálculo BSSE e energias de hidratação corrigidas ΔE^{HC} para o complexo $C_2H_5N...HF$

n	Complexo $C_2H_5N...HF$					
	ΔE^H (PEMmáx)	BSSE (PEMmáx)	ΔE^{HC} (PEMmáx)	ΔE^H (PEMmín)	BSSE (PEMmín)	ΔE^{HC} (PEMmín)
1	-344,3	-7,4	-336,9	-12,4	-2,9	-9,5
2	-79,2	-4,9	-74,3	-7,8	-3,1	-4,7
3	-330,8	-6,1	-324,7	-16,3	-2,3	-14,0
4	-371,7	-7,1	-364,6	-16,3	-2,3	-14,0
5	-375,7	-5,1	-370,6	-15,7	-2,1	-13,6
6	-337,2	-7,2	-330,0	-15,8	-2,2	-13,6
7	-291,9	-6,0	-285,9	-16,1	-2,7	-13,4
8	-338,1	-6,8	-331,3	-15,7	-2,7	-13,0
9	-117,0	-6,0	-111,0	-10,3	-3,0	-7,3
10	-136,4	-4,9	-131,5	-8,8	-2,9	-5,9
11	-42,7	-4,8	-37,9	-18,6	-2,6	-16,0
12	-48,0	-5,1	-42,9	-15,7	-2,0	-13,7
13	-169,8	-3,7	-173,5	-15,7	-2,0	-13,7
14	-208,9	-5,6	-203,3	-14,4	-2,4	-12,0

* Todos os valores são dados em kJ mol^{-1} ; *n representa o número de moléculas de água utilizadas pela metodologia AGOA para gerar as estruturas *cluster* de hidratação em cada região MEP.

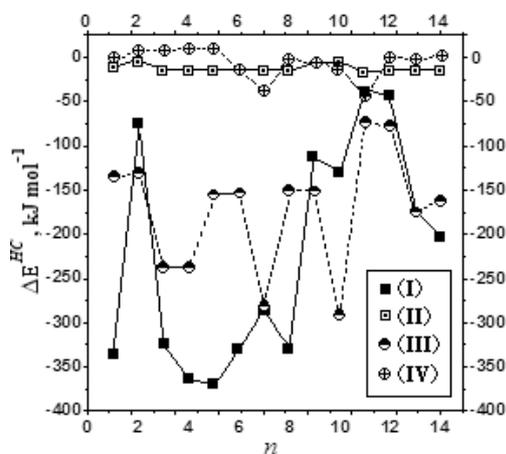


Figura 4. Relação entre as energias cluster de hidratação corrigida (ΔE^{HC}) dos complexos $C_2H_5N \cdots HF$ ($PEM^{m\acute{a}x} = I$ e $PEM^{m\acute{i}n} = II$) e $C_2H_4O \cdots HF$ ($PEM^{m\acute{a}x} = III$ e $PEM^{m\acute{i}n} = IV$) e o número de moléculas de água (n) usados pela metodologia AGOA. Todos os cálculos single-point foram realizados usando o nível teórico B3LYP/6-311++G(d,p)

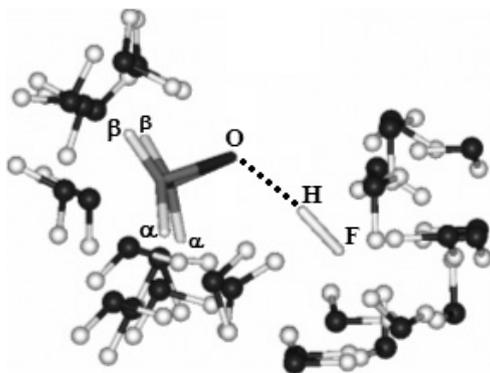


Figura 5. Estruturas dos clusters de hidratação do complexo $C_2H_4O \cdots HF$ usando a metodologia AGOA (ver ref. 56)

Em termos de energias de hidratação ΔE^{HC} , a dispersidade da solvatação no complexo $C_2H_4O \cdots HF$ tem como consequência uma interação de hidratação mais fraca, com valores na faixa de -292 kJ mol^{-1} , os quais são menos estáveis em relação ao resultado de $-370,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Figura 5) para o complexo $C_2H_5N \cdots HF$. Na solvatação do complexo $C_2H_5N \cdots HF$, a Figura 6 ilustra a representação de apenas uma molécula de água gerada pela metodologia AGOA. Esta molécula de água representa a quinta configuração do solvente, a qual possui a energia de hidratação mais estável de $-370,6 \text{ kJ mol}^{-1}$. Embora os *clusters* de hidratação na isossuperfície $PEM^{m\acute{a}x}$ nos mostrem um ataque nucleofílico das moléculas de água nos hidrogênios axiais H_β e no hidrogênio H_λ da aziridina, podemos observar que esta quinta configuração é formada pela interação da água com os hidrogênios axiais H_β do grupo metileno. Além disso, o fato desta quinta configuração ter a energia de hidratação mais estável está relacionado ao mecanismo de abertura do anel aziridina (Figura 1), onde a água ataca preferencialmente os carbonos do grupo metileno.

CONCLUSÕES

Neste trabalho foi desenvolvido um estudo teórico do efeito do solvente no complexo $C_2H_5N \cdots HF$, através da aplicação da metodologia AGOA. Pela análise do potencial eletrostático do complexo $C_2H_5N \cdots HF$ observaram-se duas regiões com potenciais eletrostáticos

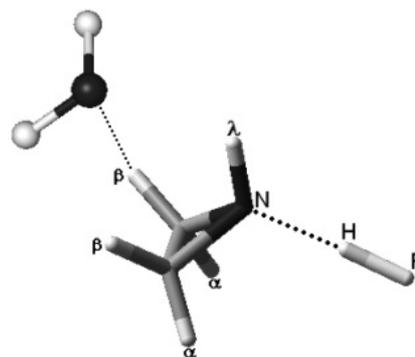


Figura 6. Estrutura do cluster de hidratação 5 no complexo $C_2H_4O \cdots HF$ usando a metodologia AGOA

positivo e negativo, que representam os grupos metileno ($-\text{CH}_2-$) do anel aziridina e o átomo de flúor (F) do ácido fluorídrico, respectivamente. De acordo com as estruturas *clusters* de hidratação geradas pela metodologia AGOA, as energias de hidratação ΔE^{HC} são muito elevadas na região positiva do potencial eletrostático, onde foram calculados valores na ordem de $-370,6 \text{ kJ mol}^{-1}$. Este valor de hidratação para o complexo $C_2H_5N \cdots HF$ é muito maior em comparação a sistemas similares, tais como o complexo $C_2H_4O \cdots HF$ em que o valor mais estável para ΔE^{HC} é -292 kJ mol^{-1} . Este resultado corrobora com os aspectos experimentais da reação de abertura de anel da aziridina catalisada por ácido, onde o ataque nucleofílico ocorre através da interação das moléculas de água com os grupos metileno do heteroanel.

MATERIAL SUPLEMENTAR

Está disponível em <http://quimicanova.sbq.org.br>, na forma de arquivo PDF, com acesso livre.

AGRADECIMENTOS

Às agências CNPq e CAPES pelo suporte financeiro, além de à L. M. N. M. Santos pela enorme contribuição na revisão e formatação deste manuscrito.

REFERÊNCIAS

1. Padwa, A.; Murphree, S. S.; Gribble, G. W.; Gilchrist, T. L.; *Progress in Heterocyclic Chemistry*, Pergamon Press: Oxford, 2002.
2. Hayen, A.; Schmitt, M. A.; Ngassa, F. N.; Thomasson, K. A.; Gellman, S. H.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 505.
3. Staude, V. E.; *Angew Makromolekulare Chemie* **1970**, *13*, 163.
4. Awazu, K.; Roorda, S.; Brebner, J. L.; Ishii, S.; Kunihiro, K. S.; *Jpn J. Appl. Phys.* **2002**, *42*, 3950.
5. Kudin, A. K.; *Aziridines and Epoxides in Organic Synthesis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA: Weinheim, 2006.
6. Hu, X. E.; *Tetrahedron* **2004**, *60*, 2701.
7. Fedotova, L. A.; Voronkov, M. G.; *Chem. Heterocyclic Comp.* **1966**, *1*, 573.
8. Shomina, F. N.; Étlis, V. S.; Sineokov, A. P.; *Chem. Heterocyclic Comp.* **1973**, *9*, 1105.
9. Greenberg, A.; Liebman, J. F.; *Strained Organic Molecules*, Academic Press: New York, 1978.
10. Costa, P.; Pilli, R.; Pinheiro, S.; Vasconcellos, M.; *Substâncias Carboniladas e Derivados*, Bookman: Porto Alegre, 1ª ed., 2003.
11. Olofsson, B.; Wijnmans, R.; Somfai, P.; *Tetrahedron* **2002**, *58*, 5979.
12. Bieber, L. W.; de Araujo, M. C. F.; *Molecules* **2002**, *7*, 902.

13. Diao, T.; Sun, X.; Fan, R.; Wu, J. T.; Diao, T.; Sun, X.; Fan, R.; *Chem. Inf.* **2007**, *36*, 604.
14. Kotsuki, H.; Shimanouchi, T.; Ohshima, R.; *Tetrahedron* **1998**, *54*, 2709.
15. Oliveira, B. G.; Santos, E. C. S.; Duarte, E. M.; Araújo, R. C. M. U.; Ramos, M. N.; Carvalho, A. B.; *Spectrochim. Acta A* **2004**, *60*, 1883.
16. Oliveira, B. G.; Duarte, E. M.; Araújo, R. C. M. U.; Ramos, M. N.; Carvalho, A. B.; *Spectrochim. Acta A* **2005**, *61*, 491.
17. Mu, W.-H.; Wang, C.; Fang, D.-C.; *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2007**, *806*, 171.
18. Pliego Jr., J. R.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 535.
19. Tomasi, J.; *Theor. Chem. Acc.* **2000**, *103*, 196.
20. Luque, F. L.; López, J. M.; Orozco, M.; *Theor. Chem. Acc.* **2000**, *103*, 343.
21. Born, M.; *Phys. Z* **1920**, *1*, 45.
22. Onsager, L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 1486.
23. Kirkwood, J.; *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 300.
24. Miertus, S.; Scrocco, E.; Tomasi, J.; *Chem. Phys.* **1981**, *55*, 117.
25. Klamt, A.; Schüürmann, G.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1993**, *2*, 799.
26. Cramer, C. J.; Truhlar, D. G.; *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8305.
27. Klein, R. A.; Mennucci, B.; Tomasi, J.; *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 5851.
28. Heermann, D. W.; *Computer Simulation Methods in Theoretical Physics*, Springer Verlag: New York, 1990.
29. Allen, M. P.; Tildesley, D. J.; *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press: Oxford, 1987.
30. Kalos, M. K.; Whitlock, P. A.; *Monte Carlo Methods*, Wiley and Sons: New York, 1986.
31. Metropolis, N.; Rosenbluth, A. W.; Rosenbluth, M. N.; *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 1087.
32. Hammond, B. L.; Lester Jr., W. A.; Reybolds, P. J.; *Monte Carlo Methods in ab initio Quantum Chemistry*, World Scientific: Singapore, 1994.
33. Allinger, N. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8127.
34. Neder, A. V. F.; de Oliveira Neto, M.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, *16*, 597.
35. Hernandez, M. Z.; da Silva, J. B. P.; Longo, R. L.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2002**, *13*, 36.
36. Costa, P.; Ferreira, V.; Esteves, P.; Vasconcellos, M.; *Ácidos e Bases em Química Orgânica*, Bookman: Porto Alegre, 2005.
37. Oliveira, B. G.; Vasconcellos, M. L. A. A.; *J. Theor. Comp. Chem.* **2007**, *6*, 399.
38. Oliveira, B. G.; Vasconcellos, M. L. A. A.; Leite, L. F. C. C.; *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2008**, *860*, 13.
39. Cavalcante, K. R.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Pernambuco, 2007.
40. Hernandez, M. Z.; Longo, R. L.; *J. Mol. Model.* **2005**, *11*, 61.
41. Jorgensen, W. L.; Madura, J. D.; Swenson, C. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6638.
42. Jorgensen, W. L.; Tirado-Rives, J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1657.
43. Baylon, C.; Prestat, G.; Heck, M.-P.; Mioskowski, C.; *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 3829.
44. Scrocco, E.; Tomasi, J.; *Top. Curr. Chem.* **1973**, *42*, 95.
45. Hohenberg, P.; Kohn, W.; *Phys. Rev. B* **1964**, *136*, 864.
46. Kohn, W.; Sham, L. J.; *Phys. Rev. A* **1965**, *140*, 1133.
47. Beck, A. D.; *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 8554.
48. Beck, A. D.; *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
49. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G.; *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
50. Frisch, M. J., et al.; *Gaussian 98W* (Revision A.1); Gaussian, Inc. 1998, (Pittsburgh PA).
51. Hernandez, M. Z.; <http://www.ufpe.br/farmacia/zaldini/agoa.html>, acessada em Junho 2005.
52. Gaudio, A. C.; Takahata, Y.; *Comp. Chem.* **1992**, *16*, 277.
53. Umeyama, H.; Morokuma, K.; *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1316.
54. Boys, S. B.; Bernardi, F.; *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553.
55. Jorgensen, W. L.; Madura, J. D.; *Mol. Phys.* **1985**, *56*, 1381.
56. Oliveira, B. G.; Araújo, R. C. M. U.; Carvalho, A. B.; Ramos, M. N.; Hernandez, M. Z.; Cavalcante, K. R.; *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2006**, *802*, 91.

METODOLOGIA AGOA: A MODELAGEM DE CLUSTERS DE HIDRATAÇÃO NO COMPLEXO AZIRIDINA...ÁCIDO FLUORÍDRICO
Boaz G. Oliveira*, Regiane C. M. U. Araújo e Antônio B. Carvalho

Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, 58059-900 João Pessoa – PB, Brasil

Mozart N. Ramos

Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 50739-901 Recife - PE, Brasil

Como informação suporte para este trabalho, estamos dispondo para apreciação as configurações dos *clusters* de hidratação (coordenadas cartesianas) do complexo $C_2H_5N...HF$ obtidos pela metodologia AGOA e, também, a geometria do complexo $C_2H_5N...HF$ obtida a partir do nível de cálculo B3LYP/6-311++G(d,p).

1-) Coordenadas Cartesianas dos *clusters* de hidratação no complexo $C_2H_5N...HF$ obtidos pela metodologia AGOA.

N	0.998869	-0.166776	-0.177180	H	3.617252	0.357206	-0.809931	H	-1.124427	-0.043687	2.173957
C	1.555823	-0.513608	-1.499017	H	3.840574	1.157613	0.455188	O	-0.714755	2.185643	0.607997
C	1.537322	-1.520773	-0.410639	O	2.853055	1.774914	0.288564	H	-0.966057	1.862246	-0.257195
H	2.505269	-0.069284	-1.775616	H	3.757102	2.024759	0.477497	H	-1.521513	2.148845	1.121886
H	0.820430	-0.569065	-2.292497	H	2.841644	0.822918	0.386560	O	-4.352068	-0.402389	0.876407
H	2.473879	-1.778136	0.071030	O	4.115910	-1.582930	-0.072099	H	-3.554645	-0.328186	0.352282
H	0.788568	-2.303589	-0.418110	H	4.922033	-1.347798	0.387831	H	-4.091430	-0.116399	1.751836
H	1.635072	0.408025	0.365544	H	4.202877	-2.520059	-0.244952	O	-4.327117	0.955891	-0.591398
H	-0.604140	0.031257	-0.021173	O	4.140861	-0.224650	-1.539905	H	-4.117573	1.714824	-0.046999
F	-1.567949	0.098994	0.025126	H	5.075934	-0.023697	-1.567373	H	-3.478601	0.557152	-0.784494
O	3.269848	0.429253	0.412977	H	4.097884	-1.127938	-1.225688	O	-3.032184	-1.440613	1.300669
H	3.800202	-0.112889	-0.171261	O	3.674166	-1.595549	1.271293	H	-2.202429	-1.512307	0.828756
H	3.632346	0.268910	1.283838	H	4.393594	-1.887381	0.711382	H	-2.803878	-1.008725	2.123886
O	2.840579	1.095774	1.022467	H	3.848079	-2.006453	2.118283	O	-2.982283	1.275947	-1.634941
H	3.762608	1.192458	0.783014	O	3.724068	1.121011	-1.664318	H	-2.617424	2.159326	-1.685916
H	2.811640	0.297093	1.548998	H	4.414059	0.786995	-2.237058	H	-2.289080	0.752763	-1.232664
O	3.699117	-0.237269	-0.196512	H	3.926706	0.752469	-0.804209	O	-3.865771	1.250710	1.051843
H	4.169677	-0.847845	-0.763612	O	4.128386	-0.903790	-0.806002	H	-3.622084	2.113726	1.386695
H	4.121194	-0.328843	0.657516	H	4.980811	-0.974078	-1.236579	H	-3.051397	0.747888	1.068294
O	3.686642	-0.916409	0.537390	H	4.169258	-1.536172	-0.088285	O	-4.813414	-0.697209	-0.766834
H	4.208677	-1.468420	-0.045358	O	-3.493530	-1.735432	-0.342572	H	-4.397371	0.148466	-0.933310
H	4.057910	-1.066727	1.406912	H	-2.798828	-1.350158	-0.876264	H	-4.171397	-1.182690	-0.249054
O	3.711592	0.441871	-0.930415	H	-3.130171	-1.760512	0.542423	O	-3.461453	-0.774092	1.910159
H	4.573337	0.390465	-1.344723	O	-3.468580	-0.377152	-1.810377	H	-3.182622	0.120134	2.107164
H	3.743151	-0.209052	-0.229334	H	-3.145509	0.521935	-1.751600	H	-2.682222	-1.308123	2.064456
O	1.508220	1.454857	1.332108	H	-2.733590	-0.916045	-1.517851	O	-3.411551	1.942469	-1.025452
H	2.220512	1.153048	0.768566	O	-4.339593	0.276751	0.142505	H	-3.129161	2.838221	-0.840735
H	1.689016	1.054670	2.182727	H	-3.939459	1.136022	0.010004	H	-2.635881	1.406910	-0.858866
O	3.257373	-0.249888	1.146880	H	-3.681666	-0.222327	0.626308	O	-4.384146	-1.363730	-1.376323
H	4.173284	-0.007349	1.284560	O	-0.739706	0.827362	2.075802	H	-4.178596	-0.644416	-0.779270
H	3.234758	-1.195164	1.296413	H	-1.413047	1.338150	1.626418	H	-3.531634	-1.722850	-1.622074
O	3.282323	1.108393	-0.320926								

2-) Geometria do complexo $C_2H_5N \cdots HF$ obtida a partir do nível de cálculo B3LYP/6-311++G(d,p).

N	-0.588916	0.217857	0.000000
C	-0.588916	-1.058048	0.741494
C	-0.588916	-1.058048	-0.741494
H	-1.500018	-1.337979	1.258063
H	0.330212	-1.262889	1.277030
H	-1.500018	-1.337979	-1.258063
H	0.330212	-1.262889	-1.277030
H	-1.502923	0.658712	0.000000
H	0.751106	1.133085	0.000000
F	1.586760	1.620168	0.000000