

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
DEPARTAMENTO DE APOIO E PESQUISA  
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO CIENTIFICA

ESTUDO DE LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO, CONVENCIONAIS E NÃO  
CONVENCIONAIS NAS ASTRO-BIOMOLECULAS.

PROGRAMA DE INICIAÇÃO CIENTIFICA

UFAM

BOLSISTA: BONIFÁCIO COELO LIMA: CNPQ

MANAUS

2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
DEPARTAMENTO DE APOIO E PESQUISA  
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO CIENTIFICA

ESTUDO DE LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO, CONVENCIONAIS E NÃO  
CONVENCIONAIS NAS ASTRO-BIOMOLECULAS.

PROGRAMA DE INICIAÇÃO CIENTIFICA

UFAM

PIB-E/0034/2012

BOLSISTA: BONIFÁCIO COELO LIMA: CNPQ

ORIENTADOR: PUSPITAPALLAB CHAUDHURI

MANAUS

2013

## RESUMO

Com o intuito de compreender o comportamento estrutural e energético de aglomerados moleculares presentes em meio interestelar, e a formação de ligações de hidrogênio formadas por estes sistemas, neste projeto foi realizado o estudo da molécula de amino acetonitrilo  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ , sendo esta interagindo com outras moléculas detectadas no espaço, e essas interações moleculares se encontrando em aglomerados de fase gasosa, obtendo as propriedades geométricas e energéticas desses sistemas moleculares nesta fase. E o Amino acetonitrilo  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$  possui grande interesse astro-biomolecular, por ser precursora da glicina, que é o aminoácido mais simples, e sendo essencial para formação da vida e de formação de proteínas que formam umas das bases para formações estruturais biológicas sejam simples ou complexas, e ao mesmo tempo também se tem nessa pesquisa o interesse de pesquisar sistema moleculares que formem ligações de hidrogênio, o estudo da ligações de hidrogênio sendo muito ativo no meio científico por sua grande presença em vários sistemas biológicos e químicos e etc, e tendo na atualidade grande interesse no estudo nas de ligação de hidrogênio tanto ligações não-convencional e convencional, e com isso, há grande interesse de se verificar em qual destas ligações há maior estabilidade energética nas conformações dos aglomerados moleculares, e vendo em quais para este sistema possui maior força de ligação de hidrogênio, e unindo esse interesses, observando e calculando a geométrica otimizadas dos aglomerados formados por  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$  e  $\text{HCN}$  todas estas já detectadas no espaço interestelar, e as conformações formarão aglomerados em fase gasosa.

Com os aglomerado ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}+\text{HCN}$ ) e ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}+2\text{HCN}$ ) em todos a conformações obtidas se verificou a presença de ligações de hidrogênio entre os monômeros, tanto  $\text{C-H}\cdots\text{N}$  (não convencional) e  $\text{N-H}\cdots\text{N}$  (convencional) de forma isolada, e no aglomerado ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}+2\text{HCN}$ ) houve maior número de ligações de hidrogênio formada entres os monômeros, que tanto e a geométrica entres os monômeros se apresentou de forma de estrutura cíclica, e observado um resultado importante foi em ver que entre os aglomerado formados de dímeros a ligação não convencional apresentou a força de ligação mais estável do que a não convencional.

## SUMARIO

INTRODUÇÃO.....	5
REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	6
METODOS UTILIZADOS .....	8
RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	9
CONCLUSÃO .....	14
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	15
CRONOGRAMA DE ATIVIDADES .....	17

## 1. INTRODUÇÃO

Desde o surgimento do conceito no começo do último século, a ligação do hidrogênio sempre foi um assunto fascinante. A constante presença da ligação do hidrogênio em sistemas químicos e biológicos torna-o um dos tópicos mais ativos da pesquisa na ciência contemporânea da química computacional ou da física molecular. Muito já foi aprendido sobre suas propriedades fundamentais da perspectiva experimental e teórica [1-4], principalmente quando as ligações envolvem os átomos eletronegativos como oxigênio ou nitrogênio (**O-H...O** ou **N-H...O**), conhecidos como ligações de hidrogênio convencionais. Entretanto, há muito o que aprender sobre os outros tipos de ligações de hidrogênio. Recentemente, há um crescente interesse no estudo das ligações de hidrogênio não-convencionais, **C<sup>α</sup>H...O** [1,3]. Geralmente, as ligações **C<sup>α</sup>H...O**[5] são fracas em comparação com **O-H...O** ou **N-H...O**, porém poderiam ser crucial em vários aglomerados moleculares e estruturas de cristais[2,3]. Portanto, estudar estas ligações não-convencionais em sistemas de aminoácidos e ligações peptídicas torna-se importante do ponto de vista de origem de estrutura de proteínas ( $\alpha$ -helix ou  $\beta$ -sheet) ou no enovelamento de proteínas (*protein folding*).

Por outro lado, nos últimos anos, cresceu bastante o interesse em detectar e compreender melhor as estruturas eletrônicas de moléculas orgânicas no espaço interestelar [6,7]. O meio interestelar (interestelar médium ou ISM) é um gigantesco reservatório de gases e partículas, em geral, que estão concentrados numa região muito grande conhecida como nuvens interestelares. a existências reais das moléculas interestelares abriu novas áreas de pesquisas, tais como astroquímica e astrobiologia. A maioria das moléculas detectadas é de origem orgânica, e são de grande interesse na área da biologia e bioquímica, como por exemplo, o metano (CH<sub>4</sub>), o metanol (CH<sub>3</sub>OH), o etanol (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH), o formaldeído (H<sub>2</sub>CO) etc. A respeito disso é de grande importância ter informações sobre interações intermoleculares e propriedades espectroscópicas dessas moléculas orgânicas interestelares. Queremos, neste projeto, estudar aglomerados da glicina ou amino acetonitrilo (NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN) que é o precursor da glicina, com outras astro biomoléculas como HCN ou HCOOH formados por ligações de hidrogênio em fase gasosa. Esses aglomerados oferece grandes oportunidades de investigar, ambos os tipos de ligações de hidrogênio. Nosso objetivo é de investigar as mudanças nas propriedades estruturais, energéticas (energia da ligação, ponte de hidrogênio), elétricas (momento dipolo, polarizabilidade e hiperpolarizabilidade), espectroscópicas (rotacional e vibracional) e termodinâmicas (energia livre) desses aglomerados pela formação da ligação de hidrogênio.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Atualmente, os astrofísicos junto com os astroquímicos e astrobiólogos estão fazendo um grande esforço para detectar as moléculas de aminoácidos, a glicina ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ) [7-11] sendo o foco principal numa tentativa incansável de desvendar os mistérios que existem sobre a origem da vida, e explicar de onde realmente surgiu a vida, se na terra, ou se veio do espaço interestelar. Os amino ácidos, que são moléculas básicas para formação de proteínas através das ligações peptídicas e, portanto, são os ingredientes fundamentais para a existência da vida, foram detectados nos meteoritos. Porém, ainda não existe um consenso definitivo sobre a existência dos mesmos no espaço interestelar. Em 2003, Kuan e colaboradores [9] relataram a detecção da glicina interestelar ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ) baseado nas observações de 27 linhas em 19 diferentes bandas espectrais oriundas de fontes de núvens interestelares tais como Sgr B2(N-LMH), Orion KL, and W51 e1/e2. Posteriormente, Synder e os colaboradores [10] levantaram dúvidas a respeito desta detecção. Mas, as tentativas continuam. Recentemente, os cientistas de Instituto de Radio Astronomia Max Planck (*Max Planck Institute of Radio Astronomy*) detectaram [11] definitivamente pela primeira vez uma molécula muito parecido com amino ácido: Amino acetonitrilo ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ )[11], que provavelmente um precursor direto da glicina. Neste cenário atual[8], decidimos começar o trabalho do projeto com a molécula de amino acetonitrilo e posteriormente, dar continuação com glicina utilizando os métodos teóricos de Física Molecular Computacional ou Química Quântica [12,13].

Para estudar os sistemas moleculares precisamos resolver a equação de Schroedinger

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

onde  $\Psi$  é denominada a função da onda e  $H$  é o Hamiltoniano molecular:

$$\hat{H} = \sum_i^{\text{eletrons}} \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_A^{\text{nuclei}} \frac{-\hbar^2}{2m_A} \nabla_A^2 + \sum_i^{\text{eletrons}} \sum_A^{\text{nuclei}} \frac{-e^2 Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i>j}^{\text{eletrons}} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{A>B}^{\text{nuclei}} \frac{e^2 Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

Como a solução analítica dessa equação existe só para o caso de átomo de hidrogênio ou para sistemas com um elétron e para alguns casos simples, precisamos algum tipo de aproximações para aplicar esta equação nos sistemas poliatômicos. Diversos métodos de aproximação foram propostos com o intuito de resolver a equação de Schrödinger associada a Hamiltoniana molecular para sistemas de muitos elétrons. Entre eles estão o método de Hartree-Fock (HF) [13,20] e a Teoria do Funcional da densidade (DFT)

[19-21] que são usados constantemente nos estudos de estrutura eletrônica e modelagem molecular e serão utilizados neste projeto de PIBIC. O DFT, em particular, é um método que está em constante desenvolvimento, principalmente as formas de FUNCIONAIS (função de uma função) de densidade eletrônica.

Embora existe bastante semelhança no desenvolvimento teórico dos métodos de HF e DFT, existem também diferenças fundamentais. Enquanto, em método *ab initio* de HF, que é uma extensão da teoria do orbital molecular, a energia total é expressa em termos da função de onda, o DFT utiliza a densidade de elétrons para este fim. Enquanto, o HF [13,20] é método de campo médio, ou seja, a repulsão eletrônica sofrida por cada elétron é substituída por um campo médio criado pelos outros elétrons do sistema, o DFT [19-21] considera este fator importante da repulsão elétron-elétron, também conhecida como correlação eletrônica via os funcionais. Muitos métodos de cálculo como teoria de perturbação de Moller-Plesset, ou teoria de aglomerados acoplados (Coupled Cluster), conhecidos como métodos *ab initio* pós-Hartree-Fock, iniciam com um cálculo Hartree-Fock e posteriormente corrigem a correlação eletrônica. Porém, esses métodos *ab initio* pós-Hartree-Fock são muito caro computacionalmente, pois a solução da Hamiltoniano eletrônico usando esses procedimentos requer um hardware robusto e tempo de processamento longo. Os métodos baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) são frequentemente considerados métodos *ab initio* para a determinação da estrutura eletrônica molecular, mesmo considerando que muitas das funcionais mais comuns usam parâmetros derivados de dados empíricos, ou de cálculos mais complexos. A grande vantagem de DFT está no baixo custo computacional. O fator inconveniente que os diferencia dos demais métodos *ab initio* é que não existe um modo sistemático de se aprimorar o método DFT melhorando a forma do funcional. Porém, com melhoramento das funcionais, o DFT consegue fornecer resultados bastante precisas e considerado consensualmente como um bom método teórico para estudar estrutura eletrônica molecular que serve como um compromisso entre a precisão e tempo.

### 3. MÉTODOS UTILIZADOS

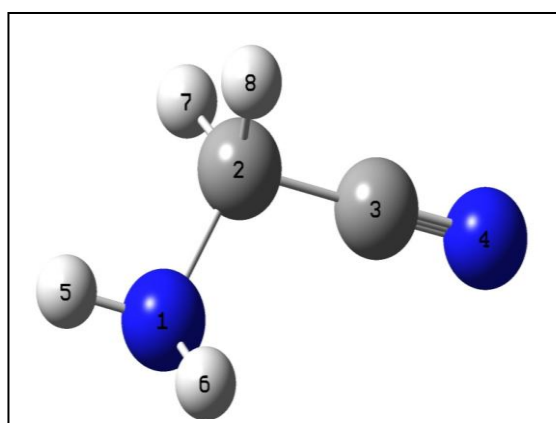
Neste projeto nosso objetivo foi de estudar várias propriedades moleculares utilizando as ferramentas de química quântica. Escolhemos primeiramente os métodos de Hartree-Fock (HF) e o Funcional de Densidade (DFT) junto com funcional híbrido B3LYP [17,18]. Para descrever o sistema molecular matematicamente precisamos um conjunto de base. O uso de conjunto de bases em cálculos teóricos para descrever o sistema é uma prática comum em química quântica. A expansão de uma função desconhecida, tal como um orbital atômico ou molecular, é feita através de um conjunto de funções gaussianas conhecidas (base) com um número finito de termos (expansão aproximada), visto que é impossível o uso de infinitos termos (expansão exata) na expansão. Com isso é necessário testar várias funções de bases para determinar qual função consegue melhor descrever o modelo daquele sistema, e obter a melhor análise real. Conforme explicado anteriormente, escolhemos a molécula de amino acetonitrilo e estudamos a estrutura e propriedades eletrônicas dela usando os métodos HF e DFT/B3LYP empregando 9 (nove) diferentes conjuntos de base, com o objetivo de aprender manusear o programa Gaussian 03 e ArgusLab e também, para observar os efeitos de aumento de base, principalmente, da inclusão de efeitos de polarização e difusão, nas propriedades eletrônicas. Fizemos também um cálculo preliminar com o aglomerado de amino acetonitrilo com uma molécula de água usando a mesma metodologia. Vários parâmetros eletrônicos como as energias eletrônicas, a correção de ponto-zero nas energias eletrônicas, momento dipolo, polarizabilidade média, anisotropia de polarizabilidade são calculados. No final, escolhemos a base 6-31++G(d,p) para fazer os cálculos propostos no projeto. Esta é uma base que contém um número suficientemente grande de funções gaussianas junto com funções de polarização e função difusa importante para investigar as interações não-covalentes. Damos preferência para o método de DFT uma vez que ele contém a interação de correlação eletrônica. Escolhemos três funcionais diferentes para este fim: B3LYP, BHandHLYO e O3LYP. Os estudos foram feitos em duas etapas: (i) primeiro, a molécula de amino acetonitrilo foi estudada em estado isolado; (ii) segundo, a mesma molécula foi investigada na condição de aglomerado. Os aglomerados foram com uma outra molécula de interesse astroquímica: HCN. Todos os cálculos são feitos utilizando o programa computacional da química quântica, GAUSSIAN 03 [16].



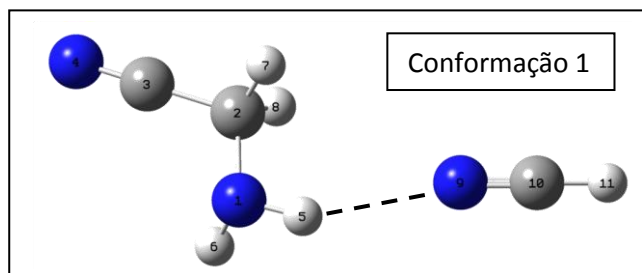
## 4 .RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na primeira parte deste projeto de PIBIC 2012-2013, foi aprendido manusear os dois programas computacionais, GAUSSIAN e GAUSSVIEW, que são ferramentas importantes para estudos teóricos de sistemas moleculares. Fizemos testes com vários conjuntos de base aplicando elas para calcular a estrutura da molécula isolada de amino acetonitrilo e o aglomerado dela com uma molécula de água. Posteriormente, trabalhamos com a mesma molécula de amino acetonitrilo ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ) em aglomerado com HCN. Ambas dessas moléculas, já foram detectadas no espaço interestelar e são fundamentais quimicamente para dar origem à molécula de glicina, o aminoácido mais simples, e a busca dela em espaço interestelar é um assunto muito atual.

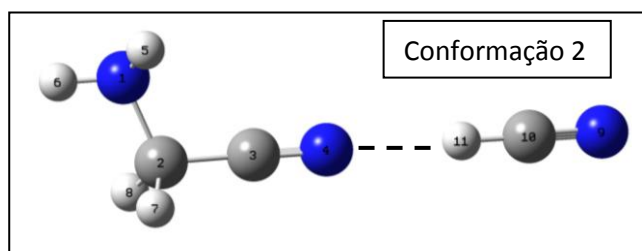
As estruturas geométricas, já otimizadas numericamente, da molécula isolada de amino acetonitrilo e o aglomerado dela com uma molécula de HCN ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN} + \text{HCN}$ ) e depois com duas moléculas de HCN ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN} + 2 \text{ HCN}$ ) estão demonstradas nas figuras a seguir:



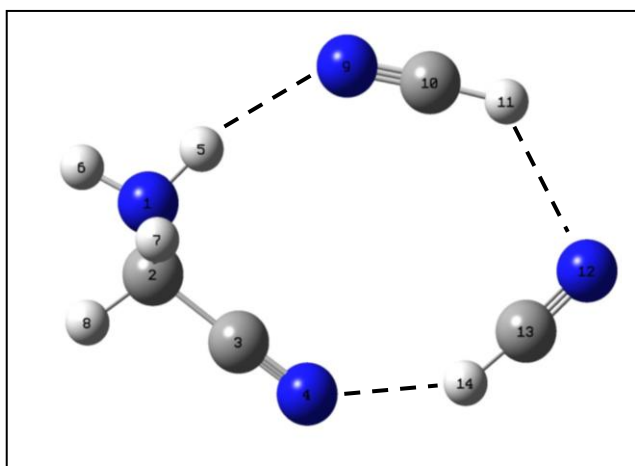
Amino Acetonitrilo Isolado



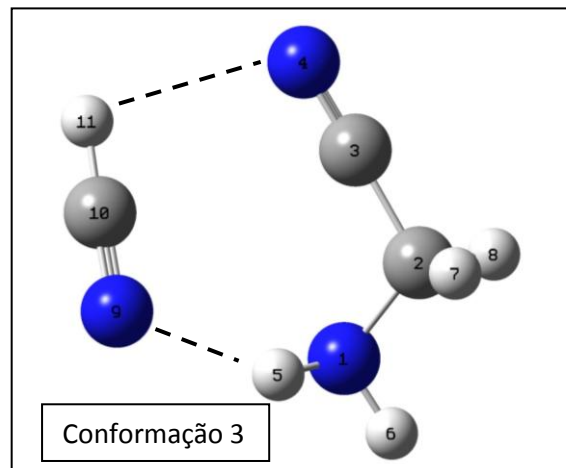
Conformação 1



Conformação 2



O aglomerado de Amino Acetonitrilo com duas moléculas de HCN.



Conformação 3

As três conformações de aglomerados de Amino Acetonitrilo com uma molécula de HCN.

Ressaltando, que a conformação 3 se configura somente por apresentar os tipos de ligações de hidrogênio já presentes na conformação 1 quanto na conformação 2.

Agora como podemos observar, a molécula de Amino Acetonitrilo é capaz de formar ligações de hidrogênio com outras moléculas tanto através de grupo amina ( $-NH_2$ ) quanto através de grupo nitrilo ( $-CN$ ), ou seja, ela pode funcionar como doador de próton e aceitador de próton simultaneamente no processo de formação de ligação de hidrogênio. Neste processo, podemos identificar três conformações diferentes de aglomerados de uma molécula de Amino Acetonitrilo com uma molécula de HCN, conforme mostrado na figura acima. Quando a conformação 1 possui uma ligação de hidrogênio convencional  $N1-H5 \cdots N9$ , a interação não-covalente existente na conformação 2 é uma ligação de hidrogênio não-convencional,  $C10-H11 \cdots N4$ . Por outro lado, na conformação 3, a molécula de HCN se posiciona paralelamente à molécula de Amino Acetonitrilo e o aglomerado se estabiliza com a formação de duas ligações de hidrogênio, uma convencional,  $N1-H5 \cdots N9$  e outra não convencional,  $C10-H11 \cdots N4$ . Essas duas ligações já foram vistas anteriormente nas conformações 1 e 2, respectivamente, porém os ângulos entre  $NHN$  e  $CHN$  nas conformações 1 e 2 são maiores. Por exemplo, os ângulos  $NHN$  na conformação 1 para os funcionais (B3LYP, BHandHLYP, O3LYP) são ( $150.4^\circ, 159.9^\circ, 166.3^\circ$ ) respectivamente, enquanto o mesmo ângulo na conformação 3 para os mesmos funcionais seguindo a mesma sequência são ( $152.9^\circ, 151.7^\circ, 152.9^\circ$ ). Esta ligação de conformação 1 deve ser mais forte e como consequência deve ser mais estável do que a conformação 3. Os valores numéricos dos comprimentos das várias ligações de hidrogênio presentes de aglomerados  $NH_2CH_2CN + HCN$ , calculados utilizando três modelos diferentes de DFT, estão demonstrados a seguir na tabela 1:

	<b><math>NH_2CH_2CN + HCN</math></b>			
	<b>Conformação C1</b>	<b>Conformação C2</b>	<b>Conformação C3</b>	
	$N1-H5 \cdots N9$	$C10-H11 \cdots N4$	$N1-H5 \cdots N9$	$C10-H11 \cdots N4$
B3LYP	2,444	2,157	2,512	2,870
BH&HLYP	2,337	2,151	2,473	2,809
O3LYP	2,597	2,310	3,076	2,999

Tabela 1: Os comprimentos das ligações de hidrogênio (na unidade de Å) para aglomerados  $NH_2CH_2CN + HCN$

Como pode ser observado nesta tabela, as ligações mais curtas estão presentes na conformação 2, seguida pela conformação 1, e as mais altas estão nas conformações 3. Considerando esses comprimentos e os ângulos, podemos classificar as forças de ligações de hidrogênio nas três conformações de  $NH_2CH_2CN + HCN$  na seguinte ordem: **Conformação 2 > Conformação 1 > Conformação 3.**

No caso de aglomerado,  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN} + 2 \text{HCN}$ , observamos uma estrutura de equilíbrio cíclico com a presença de três ligações de hidrogênio, das quais duas são não-convencionais: C10-H11 ... N12 e C13-H14 ... N4, e uma convencional, N1-H5 ... N9, a mesma que está presente na conformação 1 e 3 da  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN} + 2 \text{HCN}$ . Os valores estão mostrados na Tabela 2:

	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN} + 2 \text{HCN}$		
	N1-H5 ... N9	C10-H11 ... N12	C13-H14 ... N4
B3LYP	2,290	2,190	2,482
BH&HLYP	2,280	2,198	2,443
O3LYP	2,564	2,349	2,773

Tabela 2: Os comprimentos das ligações de hidrogênio (na unidade de Å) para aglomerado  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN} + 2\text{HCN}$

Nas tabelas a seguir, apresentamos as ligações interatômicas de  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$  isolado e dos aglomerados dela com HCN:

<b>C2H4N2 (M)</b>						
<b>B3LYP</b>	M	(M+HCN)-C1	(M+HCN)-C2	(M+HCN)-C3	M+2 HCN	
(C3-N4)	1.161	1.161	1.159	1.161	1.160	
(C2-C3)	1.472	1.472	1.473	1.474	1.475	
(N1-C2)	1.464	1.463	1.461	1.462	1.460	
(N1-H6)	1.016	1.016	1.015	1.015	1.015	
(N1-H5)	1.016	1.017	1.016	1.018	1.019	
<b>HCN</b>						
(N1-C2)	1.158	1.157	1.158	1.158	1.157	1.158
(H3-C2)	1.071	1.071	1.079	1.072	1.074	1.079

Tabela 3: Os comprimentos das ligações interatômicas (na unidade de Å) para  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$  e aglomerados dela, calculado com B3LYP/6-31++G(d,p). C1, C2 e C3 representam as conformações de  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN} + \text{HCN}$

<b>C2H4N2</b>						
<b>BH&amp;HLYP</b>	M	(M+W)-C1	(M+W)-C2	(M+W)-C3	M+2W	
(C3-N4)	1.146	1.147	1.145	1.147	1.146	
(C2-C3)	1.467	1.468	1.468	1.469	1.467	
(N1-C2)	1.448	1.447	1.446	1.447	1.445	
(N1-H6)	1.006	1.006	1.005	1.005	1.005	
(N1-H5)	1.005	1.006	1.006	1.007	1.008	
<b>HCN</b>						
(N1-C2)	1.144	1.143	1.145	1.144	1.144	1.145
(H3-C2)	1.063	1.063	1.071	1.064	1.067	1.071

Tabela 4: Os comprimentos das ligações interatômicas (na unidade de Å) para  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$  e aglomerados dela, calculado com BHandHLYP/6-31++G(d,p). C1, C2 e C3 representam as conformações de  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN} + \text{HCN}$

<b>C2H4N2</b>
---------------

O3LYP	M	(M+W)-C1	(M+W)-C2	(M+W)-C3	M+2W	
(C3-N4)	1.164	1.165	1.163	1.164	1.164	
(C2-C3)	1.470	1.471	1.471	1.471	1.472	
(N1-C2)	1.459	1.458	1.457	1.458	1.456	
(N1-H6)	1.014	1.014	1.014	1.014	1.014	
(N1-H5)	1.014	1.014	1.014	1.015	1.015	
HCN						
(N1-C2)	1.161	1.160	1.162	1.161	1.161	1.161
(H3-C2)	1.072	1.072	1.077	1.073	1.074	1.078

**Tabela 5:** Os comprimentos de ligações interatômicas (na unidade de Å) para NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN e aglomerados dela, calculado com O3LYP/6-31++G(d,p). C1, C2 e C3 representam as conformações de NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN+HCN

Nas tabelas 6 e 7, apresentamos as propriedades energéticas e elétricas, como energia de ligação ( $\Delta E$ ), com e sem correção de erro de superposição de base, a energia de ligação com a correção de energia de ponto-zero ( $\Delta E^{\text{ZPE}}$ ), com a energia de distorção ( $\Delta E^{\text{DIST}}$ ), a energia da ressonância ( $\Delta E^{\text{RESON}}$ ), momento dipolo ( $\mu$ ), polarizabilidade média ( $\bar{\alpha}$ ) e anisotropia de polarizabilidade ( $\Delta\alpha$ ) da molécula amino acetonitrilo e também do aglomerado de molécula amino acetonitrilo com molécula de HCN, calculado com os três modelos de DFT.

	B3LYP			BHandHLYP			O3LYP		
	C1	C2	C3	C1	C2	C3	C1	C2	C3
$\Delta E$	-3.00	-5.63	-4.07	3.57	-6.15	-4.88	-2.61	-4.53	-3.17
$\Delta E^{\text{ZPE}}$	-2.46	-4.71	-3.38	2.95	-5.25	-4.12	-2.09	-3.76	-2.64
$\Delta E^{\text{CP}}$	-0.28	-5.28	-2.98	3.33	-5.85	-4.81	-1.98	-4.29	-3.04
$\Delta E^{\text{DIST}}$	0.07	0.06	0.20	0.72	0.06	0.06	0.07	0.05	0.04
$\Delta E^{\text{RESON}}$	-3.07	-5.69	-4.27	4.29	-6.21	-4.94	-2.68	-4.59	-3.21
$\mu$	8.34	8.92	2.16	8.30	9.07	2.17	8.01	8.64	2.66
$\alpha$	51.9	52.5	51.2	49.0	49.5	48.3	52.0	52.7	61.2
$\Delta\alpha$	34.7	39.5	20.2	32.3	36.8	19.0	35.6	39.1	20.9

**Tabela 6:** As propriedades energéticas (na unidade kcal/mol), momento dipolo (na unidade de Debye) e polarizabilidade (na unidade atômica) para aglomerados NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN + HCN com os três modelos.

	B3LYP	BHandHLYP	O3LYP
$\Delta E$	-11.4	-12.9	-8.96
$\Delta E^{\text{ZPE}}$	-9.65	-11.1	-7.52
$\Delta E^{\text{CP}}$	11.2	-12.6	-6.00
$\Delta E^{\text{DIST}}$	0.27	0.29	0.15
$\Delta E^{\text{RESON}}$	-11.6	-13.2	-9.11
$\mu$	3.34	3.27	3.46
$\alpha$	67.8	63.9	67.7
$\Delta\alpha$	31.2	29.2	30.7

**Tabela 7:** As propriedades energéticas (na unidade kcal/mol), momento dipolo (na unidade de Debye) e polarizabilidade (na unidade atômica) para aglomerados NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN + 2HCN com os três modelos.

Podemos observar que a conformação 2 de NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN + HCN tem a energia de ligação mais baixo em todos os modelos, ou seja esta é a mais estável conformação dos três aglomerados, o que é mesmo observado na análise estrutural. Em termos de estabilidade

decrecente, podemos colocar as conformações nas seguintes ordens: **conformação 2 > conformação 3 > conformação 1**

A energia de ligação do aglomerado,  $\Delta E$ , é calculado subtraindo a soma das energias de monômeros constituintes da energia do respectivo agrupamento:

$$\Delta E = E_N^{HB}(N) - \sum_{i=1}^N E_i$$

onde  $E_N^{HB}(N)$  e  $E_i$  representam a energia do conjunto com os monômeros de  $N$  e energia de  $i^{\text{th}}$  monômeros isolados, respectivamente.

A correção para o aglomerado do erro de superposição de base é considerado. No presente trabalho, uma versão modificada do método<sup>14</sup> de correção de counterpoise prescrito por Turi e Dannenberg:<sup>14</sup>

$$\Delta E^{CP} = E_N^{CP}(N) - \sum_{i=1}^N E_i(i)$$

são, 
$$E_N^{CP}(N) = E_N^{HB}(N) + \Delta E_{BSSSE}^{CP} = E_N^{HB}(N) + \sum_i [E_i^N(i) - E_i^N(N)]$$

Na equação acima,  $E_i^N(i)$  indica a energia do  $i^{\text{th}}$  monômero na geometria específica que se adquiriu, otimizando o aglomerado.  $E_i^N(N)$  é a energia do mesmo monômero, calculada com a mesma geometria específica, mas com o conjunto de base de todo o aglomerado, com colocação de "orbitais fantasma" em outros monômeros.

A energia de distorção, é a medida de grau de distorção que as moléculas constituintes do aglomerado passam a formar com a estrutura estável com a ligação de hidrogénio, sendo obtida pela diferença entre a energia dos monômeros com geometria fixa dentro do aglomerado,  $E_i^N(i)$  é a energia do monômero isolado,  $E_i$

$$\Delta E^{DIST} = \sum_{i=1}^n [E_i^N(i) - E_i]$$

Entende-se que a energia de relaxamento é uma parte da energia de ligação,  $\Delta E_N^{HB}$ .<sup>15,16</sup> Finalmente, a energia de ressonância ( $\Delta E^{\text{RESON}}$ ), que engloba todas interações eletrostática incluindo a polarização, transferencia de próton etc. é calculado pela seguinte relação:

$$\Delta E^{\text{RESON}} = \Delta E - \Delta E^{\text{DIST}}$$

## CONCLUSÃO

Fizemos um cálculo detalhado para analisar as propriedades energéticas e estruturais das conformações com moléculas Amino Acetonitrilo ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ) e HCN tanto na forma isolada quanto na forma de aglomerados a fim de investigar as interações não-covalentes entre astro-biomoléculas em fase gasosa. Fizemos otimização da geometria dos aglomerados ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN} + \text{HCN}$ ) e ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN} + 2\text{HCN}$ ) e observamos a estabilização das geometrias através da formação da ligação de hidrogênio convencionais e não-convencionais. Resultados satisfatórios foram obtidos para mostrar como a ligação de hidrogênio não-convencional se torna mais importante para astrobiomolécula como  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ . Ela é um precursor da glicina, um amino ácido muito procurado pelo astroquímicos no espaço interestelar. Podemos identificar três conformações diferentes dos dímeros - aglomerados de uma molécula de  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$  com uma molécula de HCN - uma contém a ligação de hidrogênio convencional  $\text{N-H} \cdots \text{N}$ , outra contém ligação de hidrogênio não-convencional  $\text{C-H} \cdots \text{N}$ , enquanto a terceira contém ambos os tipos das ligações. Entre as 3 conformações obtidas para os dímeros, vemos que a conformação onde há ligação não-convencional de hidrogênio entres os monômeros, possui menor valor do comprimento da ligação de hidrogênio e maior valor da energia da ligação, e portanto, possui maior estabilidade energética. No caso de trímero - aglomerado de uma molécula de  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$  com duas de HCN - observamos uma estrutura de equilíbrio cíclico com a presença de três ligações de hidrogênio, das quais duas são não-convencionais tipo  $\text{C-H} \cdots \text{N}$ , e uma convencional tipo  $\text{N-H} \cdots \text{N}$ . Calculamos várias propriedades energéticas e elétricas tais como energia de ligação, o erro de superposição de base, a energia de ponto-zero, a energia de distorção, momento dipolo, polarizabilidade média para observar o efeito da formação da ligação de hidrogênio nessas propriedades.

## 5. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] S. Scheiner , T. Kar e Y. Gu, *J. Biol. Chem.* **276**, 9832 (2011)
- [2] E. S. Meadows et,al,,*J. Am. Chem. Soc* **122**, 33259 (2000)
- [3] G. R. Desiraju, *Science* **278**,404-405 (1997)
- [4] E. Orestes, P. Chaudhuri e S. Canuo, *Mol. Phys* ,**110**, 297-306 (2012)
- [5] S. Scheiner, S. Grabowski, T. Kar, *J. Phys. Chem. A*, **105** (2001), 10607
- [6]. <http://astrochemistry.net/>
- [7] E.Herbst, *Chem. Rev.* **30**,168 (2001)
- [8]. E. Synder, *Origins of life and Evolution of the Biosphere* **27**, 115 (1997).
- [9]. Y. J. Kuan, S. B. Chanley, H. C. Huang, W. L. Tseng, Z. Kisiel, *ApJ*, **593**, 848 (2003).
- [10]. L. E. Snyder, et. al. *ApJ*, **619**, 914–930 (2005)
- [11]. A. Belloche, K. M. Menten, C. Comito, H. S. P. Muller, P. Schilke, J. Ott, S. Thorwirth, C. Hieret, *Astronomy & Astrophysics*, [DOI 10.1051/0004-6361: 20079203]
- [12] N. Morgon (Org.); K. Coutinho, (Org.), *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. 1. ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2007. v. 1.
- [13] I. R. Levine, *Quantum Chemistry*, Prentice-Hall, 2001
- [14] S. Simon, M. Duran, J. J. Dannenberg, *Chem. Phys.* **105**, 1024-11031 (1996).
- [15] P. Chaudhuri, S. Canuto, *Chem. Phys. Lett.*, **491**, 86-90 (2010).
- [15] L. Rincón, R. Almeida, D. García-Aldea *Int. J. Quant. Chem.* **102**, 443-453 (2005).
- [16] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. Schlegel et,al . J. A. Pople, **Gaussian 03**, Revision E.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2004.
- [17] A. D. Becke. *Chem. Phys.* **98**, 5648-5652 (1993).
- [18] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B.* **37**, 785-789 (1988) .
- [19] J. D. M. Viana, A. Fazzio, & S. Canuto, *Teoria quântica de Moléculas e Sólidos*, São Paulo: Editora Livraria da Física, 2004.
- [20] N. H. Morgon & K. Coutinho, eds., *Métodos de química teórica e modelagem molecular*, São Paulo: Editora Livraria da Física, 2007.

[21] R.G. parr & W Yang, *Density-Functional theory of atoms and molecules*, new York: Oxford Science Publications, 1989.



## 7. Cronograma de Atividades

Nº	Descrição	Ago 2012	Set	Out	Nov	Dez	Jan 2013	Fev	Mar	Abr	Ma i	Jun	Jul
1	Levantamento bibliográfico da função de correlação de pares	X	X										
2	Estudar os princípios de Mecânica Quântica		X	X	X								
3	Estudar o métodos de química quântica (HF , MP2 e DFT)			X	X	X							
4	Obtenção de resultados em fase gasosa			X	X	X	X	X	X				
5	Analisar resultados e tentar estender o estudo com outros métodos						X	X	X	X	X		
5	Elaboração do Resumo e Relatório Final											X	
6	Preparação da Apresentação Final para o Congresso												X