

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

ESTUDO DO EFEITO SOLVENTE NAS PROPRIEDADES
ELETRONICAS DE AGLOMERADOS DE ASTRO-BIOMOLECULAS.

PROGRAMA DE INICIAÇÃO CIENTIFICA

UFAM

BOLSISTA: BONIFÁCIO COELO LIMA: CNPQ

MANAUS

2014

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

ESTUDO DO EFEITO SOLVENTE NAS PROPRIEDADES
ELETRONICAS DE AGLOMERADOS DE ASTRO-BIOMOLECULAS.

PROGRAMA DE INICIAÇÃO CIENTIFICA

UFAM

PIB-E/0060/2013

BOLSISTA: BONIFÁCIO COELO LIMA: CNPQ

ORIENTADOR: PUSPITAPALLAB CHAUDHURI

MANAUS

2014

RESUMO

A compreensão de sistemas moleculares em meios solventes é de grande interesse para a física, pois grande parte dos sistemas dinâmicos ou estáticos importantes, como reações químicas e bioquímicas, simples ou de alta complexidade, encontram-se nestes meios. O meio solvente pode ter influência direta sobre o soluto (moléculas ou aglomerados) na forma de mudanças estruturais e variações nas propriedades energéticas e elétricas. Com esta motivação, e a experiência adquirida no PIBIC anterior a respeito do uso de ferramentas computacionais de forma abrangente em várias áreas, como química e física, iniciamos este projeto de estudo de efeito solvente nas biomoléculas. Utilizamos a Teoria de funcional de Densidade (DFT), junto com o método do campo de reação auto-consistente (*Self-consistent Reaction Field* ou SCRF) para tratar da presença de um meio solvente e da interação soluto-solvente. Utilizamos como sistema alvo a molécula de amino acetonitrilo ($C_2H_4N_2$), de grande importância para a astrobiologia por ser uma possível precursora da molécula de glícina, e o aglomerado de $C_2H_4N_2$ com e cianeto de hidrogênio (HCN), outra molécula de grande relevância astroquímica. Os meios solventes foram o metanol e a água. Essas moléculas também são importantes e já foram detectadas em meio interestelar assim como $C_2H_4N_2$ e HCN.

Após a otimização da geometria dos aglomerados ($NH_2CH_2CN + HCN$) em meio solvente usando três funcionais diferentes de DFT, observamos o efeito do meio nas estruturas estabilizadas pela formação das ligações de Hidrogênio. Assim como ocorreu em fase gasosa, estes aglomerados também formam ligações de hidrogênio, tanto convencional ($N1-H \cdots N9$) quanto não convencional ($C10-H11 \cdots N4$) em meio solvente. O meio solvente apresenta grande influência nos aglomerados, tanto de forma estrutural quanto nas propriedades elétricas e energéticas, em todos os métodos usados, sendo que os efeitos se tornam mais efetivos na ligação 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

No atual patamar da ciência na sociedade mundial e da importância para o seu desenvolvimento, observa-se que houve um grande desenvolvimento de diversos ramos da ciência. E o ramo da física não é exceção. Especialmente áreas como a Física molecular e química quântica entre outras. E um dos pilares deste rápido avanço é o uso gradativo da ferramenta computacional, que o torna muito vantajoso e cada vez mais indispensável, pois a maioria dos sistemas na natureza seria insolúvel ou de quase impossível compreensão, pois não há solução analítica. Suprindo isso a análise de sistemas moleculares e de grande importância. Pode-se estudar e compreender melhor as estruturas eletrônicas de sistemas moleculares em diversos ambientes e fases (líquido, sólido e gasoso). A fase líquida ou os aglomerados moleculares em solução, atualmente é um tema científico de grande importância, pois uma grande parte das reações químicas, fundamentais em processos químicos e biológicos, acontecem em fase líquida.

A presença de meio solvente pode alterar as propriedades moleculares. Essa alteração também é conhecida como efeito solvente. Dependendo da situação, este efeito pode ter uma influência de grande relevância nas propriedades eletrônicas e estruturais do soluto (sistema molecular). Por outro lado, nas últimas décadas houve um aumento significativo da investigação de sistemas biomoleculares no espaço interestelar. O meio interestelar (*interestelar médium* ou ISM) é um gigantesco reservatório de gases moleculares e partículas, concentrados numa região muito grande conhecida como nuvens interestelares. Grande parte destas moléculas interestelares são orgânicas, como metano (CH_4), o metanol (CH_3OH), o etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), o Cianeto de Hidrogênio (HCN) e Amino Acetonitrilo ($\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2$). O cenário descrito acima serve como motivação para este estudo.

Com desenvolvimento de ferramentas computacionais robustas e Teóricas e técnicas numéricas de grande aplicabilidade para sistemas moleculares, é possível, hoje em dia, estudar várias propriedades moleculares em detalhes. Neste projeto usamos o aglomerado de Cianeto de Hidrogênio (HCN) e Amino Acetonitrilo ($\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2$) tanto em fase gasosa quanto em meios com presença de solvente, como água e metanol. A partir daí medimos suas propriedades eletrônicas e energéticas, e as possíveis alterações estruturais e energéticas devido a presença do meio solvente.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Atualmente, os astrofísicos junto com os astroquímicos e astrobiólogos estão fazendo um grande esforço para detectar moléculas como os aminoácidos. A glicina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) [7-11] como exemplo de tais aminoácidos. Esta em especial apresenta grande procura. Sendo foco principal na 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 aminoácidos, que são moléculas básicas para formação de proteínas através das ligações peptídicas, e, portanto são os ingredientes fundamentais para a existência da vida. Já sido 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 nuvens 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 parecida 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 Ψ 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) [12,13] e a Teoria do Funcional da densidade (DFT) [12-14] 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 trabalhamos com o método de funcional de densidade (DFT) junto com três funcionais híbridos B3LYP [15,16], BHandHLYP [17] e O3LYP [18], e uma base 6-31++G(d,p), contendo um número suficientemente grande de funções gaussianas junto com funções de polarização e função difusa, para descrever os sistemas moleculares. Os estudos são feitos nas seguintes etapas: (i) primeiro, a molécula de amino acetonitrilo ($C_2H_4N_2$) é estudada em estado isolado em fase gasosa; (ii) segundo, a mesma molécula é investigada na condição de aglomerado com HCN ainda em fase gasosa. (iii) por ultimo, $C_2H_4N_2$ isolado e em aglomerado de $C_2H_4N_2$ e HCN, foram estudados em meios solventes (água ou metanol). A técnica de PCM (*Polarized Continuum Model*), uma versão mais atual e preciso do método de campo de reação auto-consistente (*Self-consistent Reaction Field* ou SCRF), foi usada para tratar há presença de um meio solvente e a interação soluto-solvente. Todos os cálculos são feitos utilizando o programa computacional da química quântica, GAUSSIAN 03 [19]. A escolha de conjunto de base Gaussiana 6-31++G(d,p) foi feita na base da nossa experiencia no projeto anterior de PIBIC 2012-2013.

A energia de ligação do aglomerado, ΔE , 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^{th} monômeros isolados, respectivamente. 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 [20]

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

A polarizabilidade média $\bar{\alpha}$ mede a distorção da nuvem eletrônica de um sistema na interação com um campo elétrico foi determinada por [21]

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$$

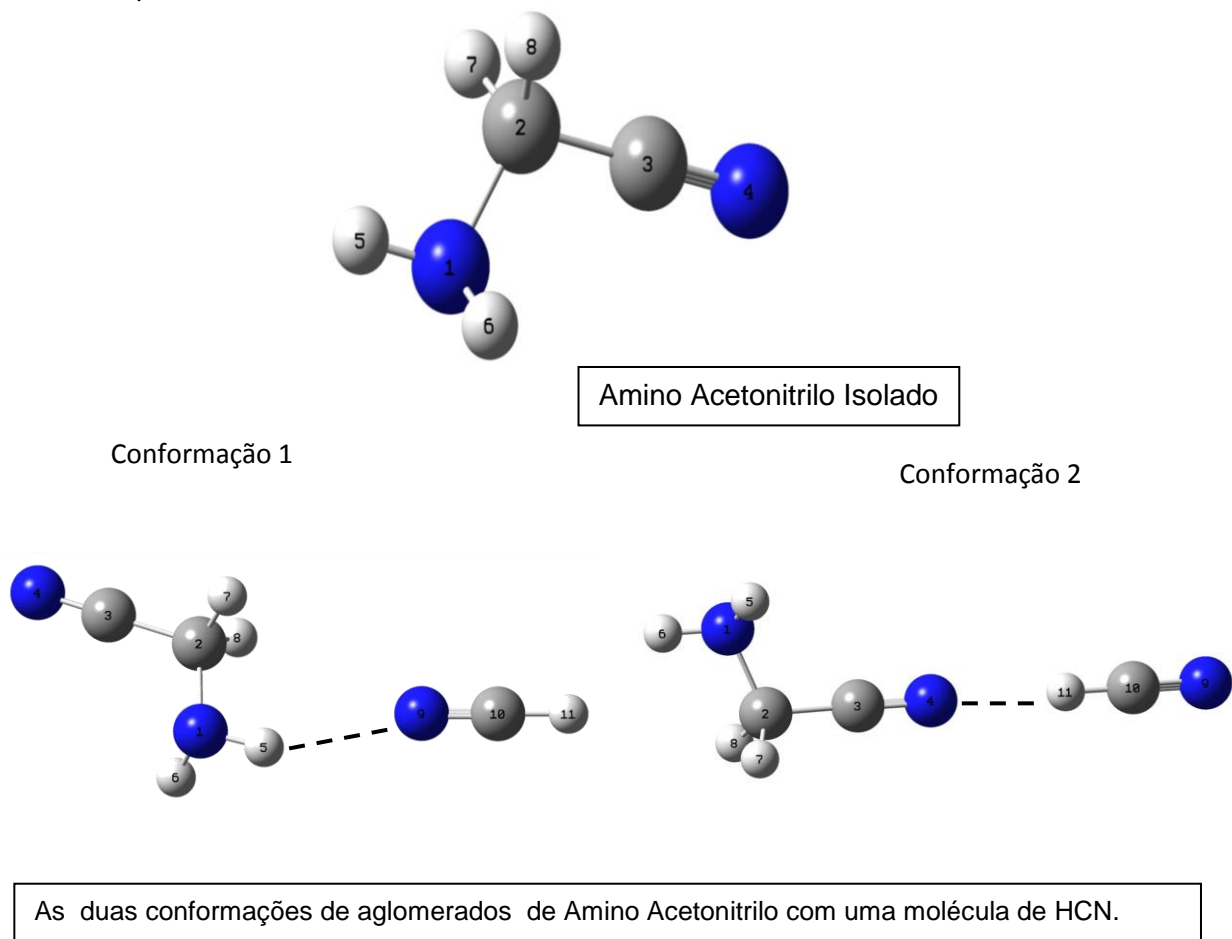
A anisotropia de polarizabilidade ($\Delta\alpha$), por outro lado é dada por

$$(\Delta\alpha)^2 = \frac{1}{2}[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2] + 3 [(\alpha_{xx})^2 + (\alpha_{yy})^2 + (\alpha_{zz})^2]$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente neste projeto, foi acrescentado novos métodos de otimização adequados para o estudo deste tipo de sistemas. Utilizamos os programas computacionais, GAUSSIAN e GAUSSVIEW, que são ferramentas importantes para estudos teóricos de sistemas moleculares. Fizemos testes com vários conjuntos de base aplicando a 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 ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$) formando 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. A busca da glicina em espaço interestelar é um assunto muito atual!

As estruturas geométricas, já otimizadas numericamente, da molécula isolada de amino acetonitrilo e do aglomerado dela com uma molécula de HCN ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN} + \text{HCN}$) estão mostradas na figura abaixo. Foram obtidos duas configurações de aglomerado, uma apresentando ligação convencional, $\text{N1-H5}\cdots\text{N9}$ e outra não convencional, $\text{C10-H11}\cdots\text{N4}$, que serão designadas como Conformação 1 e 2, respectivamente. Lembrando que calculamos as propriedades de tal sistema tanto em fase gasosa quanto em meio solvente, Para análise comparativa entre o sistemas presentes



Conformação 2 C10-H11 ... N4,(ligação não convencional), possui resultados de otimização em dois solventes, (água e metanol), por isto existirão dois sistemas representando a mesma conformação em meio solvente.

Agora como podemos observar, a molécula de Amino Acetonitrilo é capaz de formar ligações de hidrogênio com outras moléculas tanto através de grupo amino (-NH₂) quanto através de grupo nitrilo (-CN), ou seja, ela pode funcionar como doador de próton e aceitador de próton em ambos os solventes escolhidos para o processo e em fase gasosa que veremos formando a ligação de hidrogenio. Neste processo, podemos identificar 2 conformações diferentes de aglomerados de uma molécula de Amino Acetonitrilo com uma molécula de HCN, conforme mostrado na figura acima, isto para cada solvente (água e metanol). Quando a conformação 1 possui uma ligação de hidrogênio convencional N1-H5 ... N9, a interação não-covalente existente na conformação 2 é uma ligação de hidrogênio não-convencional, C10-H11 ... N4. Nas conformações 1 e 2, respectivamente, porém os ângulos entre NHN e CHN nas conformações 1 e 2 são maiores. Por exemplo, o ângulos NHN na conformação 1 é 175 graus, enquanto o mesmo ângulo na conformação 3 é 179 graus.. Esta ligação de conformação 1 deve ser mais forte e como consequência deve ser mais estável do que conformação 3. Os valores numéricos dos comprimentos das várias ligações de hidrogênio presentes de aglomerados NH₂CH₂CN +HCN, calculados utilizando três modelos diferentes de DFT acrescentado a técnica de SCRF, estão mostrados a seguir na tabela 1:

	NH ₂ CH ₂ CN +HCN					
	Conformação C1			Conformação C2		
	N1-H ...N9			C10-H11...N4		
	Fase gasosa	Solvente água	Solvente metanol	Fase gasosa	Solvente água	Solvente metanol
B3LYP	2,444	2,293	2,293	2,157	2,070	2,074
BH&HLYP	2,337	2,275	2,267	2,151	2,076	2,074
O3LYP	2,597	2,275	2,260	2,310	2,229	2,221

Tabela 1: Os comprimentos das ligações de hidrogênio (na unidade de Å) para aglomerados NH₂CH₂CN +HCN em meio solvente presente água e em fase gasosa.

	NH ₂ CH ₂ CN +HCN			
	Conformação C1		Conformação C2	
	Solvente água	Solvente metanol	Solvente água	Solvente metanol
B3LYP	6.18	6.18	4.03	3.85
BH&HLYP	2.65	2.99	3.49	3.58
O3LYP	12.40	12.98	3.51	3.85

Tabela 2: Porcentagem do encurtamento do comprimento das ligações de hidrogênio em relação das mesmas em fase gasosa.

Como podemos observar as distancias de ligação de hidrogênio em meio solvente, tanto na conformação 1 quanto na conformação 2 são menores em relação as mesmas em fase

gasosa. Esta diminuição, porém, depende bastante da escolha do funcional. Dai podemos medir como cada funcional utilizado (B3LYP, BHandHLYP, O3LYP) verifica esta alteração para cada conformação. Vemos que na conformação 1, no modelo B3LYP/6-31++G(d,p), as distâncias de ligações são as mesmas em água e metanol (2,293Å), que corresponde a uma diminuição de 6% comparado com fase gasosa. No caso de BHandHLYP e O3LYP, por outro lado, o encurtamento da ligação de hidrogênio para conformação 1 é de 2,7% (3.0%) e 12.4%(13%), respectivamente, para solvente água (metanol). No caso da conformação 2, entretanto, o encurtamento é similar em todos os modelos para ambos os solventes que fica em torno de 4% em relação ao comprimento da ligação de hidrogênio na fase gasosa.

Com os dados das tabelas 1 e 2, vemos que o efeito solvente foi mais considerável na conformação 1, tanto em água quanto em metanol, mostrando que a ligação convencional sofre maior influência do dielétrico que envolve sua estrutura. Isto fica evidente principalmente nos métodos B3LYP e O3LYP. Agora comparando as conformações entre si, vemos que embora a conformação 1, quando colocado no solvente, sofre maior encurtamento da ligação de hidrogênio em relação ao estrutura da fase gasosa, a conformação 2, em água e metanol, apresenta ligações mais curtas comparadas as mesmas tanto na fase gasosa quanto no solvente. Considerando esses comprimentos e os ângulos, podemos classificar as forças de ligações de hidrogênio nas duas conformações de $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN} + \text{HCN}$ na seguinte ordem: **Conformação 2 > Conformação 1**.

Nas tabelas 3, 4 e 5, apresentamos as propriedades energéticas e elétricas, como energia de ligação (ΔE), a energia de ligação com a correção de energia de ponto-zero (ΔE^{ZPE}), com a energia de distorção (ΔE^{DIST}), momento dipolo (μ), 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 usando SCRF para acrescentar o efeito solvente.

Podemos observar a partir das propriedades elétricas, que o momento de dipolo sofreu um aumento considerável. Devido há presença da água, que pelas suas propriedades elétricas tende a polarizar o soluto de forma geral. O mesmo ocorreu no sistema com metanol presente. Em relação às propriedades energéticas vemos que ocorreu uma influência significativa devido ao solvente, pois quase todas as conformações em todos os métodos apresentam instabilidade energética na presença dos solventes, se consideramos a correção de ponto zero no cálculo de ligação de energia. Sem a consideração desta correção a conformação 2 do aglomerado $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN} + \text{HCN}$ ainda mostra estabilidade com a energia de ligação bastante reduzida com respeito a fase gasosa. Isso é uma observação importante para este sistema, mas requer uma investigação mais

detalhada, provavelmente com métodos de solvatação explícita ou com uso de métodos com correlação eletrônica mais apurada.

	B3LYP					
	Conformação C1			Conformação C2		
	Liga conv			Lig não convencional		
	Fase gasosa	Solvente água	Solvente metanol	Fase gasosa	Solvente água	Solvente metanol
Propriedades Energéticas			Propriedades Energéticas			
ΔE	-3.00	0.26	0.16	-5.63	- 0.75	- 0.91
ΔE^{ZPE}	-2.46	0.95	0.90	-4.71	0.34	0.18
ΔE^{DIST}	0.07	0.00	0.56	0.06	0.00	0.57
Propriedades Elétricas.						
μ	8.34	10.2	10.1	8.92	10.8	10.7
α	51.9	47.8	51.9	52.5	65.9	63.5
$\Delta\alpha$	34.7	39.9	39.8	39.5	45.3	45.0

Tabela 3: As propriedades energéticas (na unidade kcal/mol), momento dipolo (na unidade de Debye) e polarizabilidade (na unidade atômica) para aglomerados $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN} + \text{HCN}$ usando o modelo B3LYP/6-31++G(d,p).

	BHandHLYP					
	Conformação C1			Conformação C2		
	Liga conv			Lig não convencional		
	Fase gasosa	Solvente água	Solvente metanol	Fase gasosa	Solvente água	Solvente metanol
Propriedades Energéticas			Propriedades Energéticas			
ΔE	-3.57	- 0.038	- 0.15	-6.15	- 0.98	- 1.18
ΔE^{ZPE}	-2.95	0.67	0.60	-5.25	0.08	- 0.09
ΔE^{DIST}	0.72	- 0.12	0.60	0.06	0.00	- 0.13
Propriedades Elétricas.						
μ	8.30	10.3	10.3	9.07	10.9	10.9
α	49.0	59.5	59.0	49.5	59.7	178.1
$\Delta\alpha$	32.3	36.9	37.0	36.8	41.6	41.6

Tabela 4: As propriedades energéticas (na unidade kcal/mol), momento dipolo (na unidade de Debye) e polarizabilidade (na unidade atômica) para aglomerados $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN} + \text{HCN}$ usando o modelo BHandHLYP/6-31++G(d,p)

	O3LYP					
	Conformação C1			Conformação C2		
	Liga conv			Lig não convencional		
	Fase gasosa	Solvente água	Solvente metanol	Fase gasosa	Solvente água	Solvente metanol
Propriedades Energéticas			Propriedades Energéticas			
ΔE	-2.61	0.80	0.71	-4.53	0.38	0.24
ΔE^{ZPE}	-2.09	1.33	1.27	-3.76	1.28	1.15
ΔE^{DIST}	0.07	0.00	0.55	0.05	0.0	0.56
Propriedades Elétricas.						
μ	8.01	9.94	9.90	8.64	10.5	10.4
α	52.0	63.4	63.0	52.7	64.0	63.6
$\Delta\alpha$	35.6	40.2	40.2	39.1	44.6	44.8

Tabela 5: As propriedades energéticas (na unidade kcal/mol), momento dipolo (na unidade de Debye) e polarizabilidade (na unidade atômica) para aglomerados $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN} + \text{HCN}$ usando o modelo O3LYP/6-31++G(d,p)

CONCLUSÃO

Estudamos neste projeto a estrutura e as propriedades eletrônicas da molécula amino acetonitrilo ($C_2H_4N_2$), e o aglomerado da mesma com HCN na presença de solventes, água e metanol. Utilizando três modelos da química quântica com uso da Teoria de funcional de Densidade (DFT), junto com o método de campo de reação autoconsistente (*Self-consistent Reaction Field* ou SCRf). O mesmo sistema molecular foi estudado no projeto PIBIC anterior em fase gasosa. Comparando então os dois resultados, podemos verificar o efeito solvente nas propriedades de $C_2H_4N_2$. Os aglomerados, tanto com ligações de hidrogênio convencionais quanto os de não convencionais, mantêm as mesmas estruturas geométricas na fase líquida, embora os comprimentos das ligações de hidrogênio diminuam na presença de solvente. O SCRf é um método de solvatação implícita, mas ainda consegue diferenciar os efeitos da água e de metanol sobre o comprimento das ligações de hidrogênio, com uso da base estendida como 6-31++G(d,p). Os resultados também mostram uma dependência significativa sobre a escolha do funcional de DFT.

Embora as mudanças estruturais dos sistemas moleculares tiverem sido discretas, a estabilidade energética desses sistemas sofrem modificações bastante significativas. Enquanto na fase gasosa todos os modelos predizem uma geometria estável para ambas as conformações dos aglomerados com a ligação de energia em torno de -3 kcal/mol, na presença de solvente a ligação de energia das duas conformações diminuem drasticamente e só a conformação 2 fica estável no modelo B3LYP/6-31++G(d,p) e BHandHLYP/6-31++G(d,p), apenas se a correção de energia ponto zero for desconsiderado.

Em relação ha parte elétrica, verifica-se o já esperado, que o solvente polariza o aglomerado, em ambos os solventes. Assim há grande alteração 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, Molecular Physics ,**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,Sob,Ver.30,168 (2001)
- [8] E. Snyder, Oringins 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, 'Detection of amino acetonitrile in Sgr B2(N)' Astronomy & Astrophysics, [DOI 10.1051/0004-6361: 20079203
- [12] N. H. Morgon & K. Coutinho, eds., *Métodos de química teórica e modelagem molecular*, São Paulo: Editora Livraria da Física, 2007.
- [13] I. R. Levine, *Quantum Chemistry*, Prentice-Hall, 2001
- [14] R.G. Parr & W Yang, *Density-Functional theory of atoms and molecules*, New York: Oxford Science Publications, 1989.
- [15] A. D. Becke. J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993)
- [16] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Phys. Rev. B. **37**, 785 (1988).
- [17] A. D. Becke J. Chem. Phys. **98**, 1372 (1993)
- [18] A. J. Cohen & N. C. Handy, Mol. Phys. **99**, 607 (2001)
- [19] Frisch,M. J et. al.. **Gaussian 03**, Revision E.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2004.
- [20] Chaudhuri, P. & Canuto, S. Many-body energy decomposition of hydrogen-bonded glycine clusters in gas-phase. Chem. Phys. Lett., 2010, 491, 86-90.[21] Medeiros F. S. & Chaudhuri P., Dissertação de Mestrado: *Assinatura Molecular do Aquecimento Global: um estudo teórico de aglomerados de moléculas de gás de efeito estufa*. UFAM (2011).

