



UFRRJ

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO

INSITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS

PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO

ANÁLISE CONFORMACIONAL E REAÇÕES

UNIMOLECULARES DA GLICINA E SEU CÁTION

NEUBI FRANCISCO XAVIER JUNIOR

Seropédica

2018



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**ANÁLISE CONFORMACIONAL E REAÇÕES
UNIMOLECULARES DA GLICINA E SEU CÁTION**

NEUBI FRANCISCO XAVIER JUNIOR

Sob a orientação do Professor
Glauco Favilla Bauerfeldt

E coorientação do Professor
Leonardo Bapista

Dissertação submetida como requisito parcial para a obtenção do grau **Mestre em Química**, no Programa de Pós-Graduação em Química.

Seropédica, RJ

Fevereiro de 2018

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Biblioteca Central / Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

X3a Xavier Junior, Neubi Francisco, 17/12/1990-
ANÁLISE CONFORMACIONAL E REAÇÕES UNIMOLECULARES DA
GLICINA E SEU CÁTION / Neubi Francisco Xavier Junior.
- 2018.
78 f.: il.

Orientador: Glauco Favilla Bauerfeldt.
Coorientador: Leonardo Baptista.
Dissertação(Mestrado). -- Universidade Federal
Rural do Rio de Janeiro, Química, 2018.

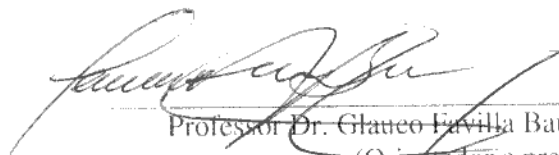
1. Astroquímica. 2. Glicina. 3. Química Teórica. 4.
Cinética Química. I. Bauerfeldt, Glauco Favilla, 1974
, orient. II. Baptista, Leonardo, -, coorient. III
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Química.
IV. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
FÍSICO-QUÍMICA

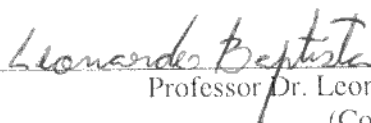
NEUBI FRANCISCO XAVIER JUNIOR

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Química**, no Programa de Pós-Graduação em Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 19/02/2018.




Professor Dr. Glaucio Favilla Bauerfeldt, DEQUIM, ICE, UFRRJ
(Orientador e presidente da banca)



Professor Dr. Leonardo Baptista, FAT, UERJ
(Co-orientador)



Professor Dr. Roberto Barbosa de Castilho, DEQUIM, ICE, UFRRJ



Professora Dra. Graciela Arbilla de Klachquin, DFQ, IQ, UFRJ

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pois embora eu seja ausente nas nossas conversas, eu nunca perdi a fé.

Agradeço ao meu pai Neubi e minha mãe Sueli que nunca mediram forças para me fazer vencer.

Agradeço a meu filho Gael que é minha maior motivação para seguir em frente e, se eu estou aqui hoje, foi por que sua simples existência colocou meu pé no chão.

Agradeço a minha companheira de vida, Natalia, que sempre me apoiou e nunca desistiu de estar do meu lado, mesmo nos momentos mais difíceis que passamos.

Agradeço aos meus companheiros de laboratório Tatiane, Gladson e Victor, que me ajudaram em todos os momentos, sem exceção.

Agradeço ao meu co-orientador Leonardo que, mesmo de outra instituição, sempre se esforçou em esclarecer minhas dúvidas.

Especialmente agradeço ao meu orientador Glauco que, além de uma inspiração, é meu amigo e certamente sempre confiou mais em mim do que qualquer outra pessoa.

RESUMO

XAVIER JUNIOR, Neubi Francisco. **Análise Conformacional E Reações Unimoleculares Da Glicina E Seu Cátion**. 2018. 78p. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2017.

A origem da vida é uma das perguntas mais antigas da humanidade e estudos sobre as fontes das primeiras moléculas biológicas podem trazer algumas respostas. Neste sentido, a observação do comportamento das moléculas biológicas no meio interestelar (*ISM – interstellar medium*) é de grande importância, pois, o espaço tem condições hostis, similares à atmosfera da Terra primitiva. A glicina é o menor aminoácido existente e é supostamente responsável pelas primeiras ligações peptídicas no planeta. Embora, pela baixa temperatura e condições de extremo vácuo, a glicina se encontre predominantemente em fase sólida no ISM, o impacto com fótons e partículas altamente energéticas é um dos mecanismos que promovem, neste ambiente, o transporte de uma fração da glicina para fase gasosa. Portanto, o entendimento da estrutura e reatividade da glicina, em sistema isolado, torna-se uma contribuição importante para a ciência. Neste trabalho é apresentado uma análise conformacional e as reações unimoleculares da glicina. Os possíveis fenômenos de impacto de alta energia podem também fazer com que ocorra a dessorção acompanhada da ionização dessa espécie, logo, foram conduzidos cálculos para a forma neutra e cátion radical. Cálculos teóricos foram realizados com o auxílio da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), utilizando o funcional B3LYP e bases 6-31G++(d,p) e 6-311G++(2d,2p), juntamente com cálculos *single-point* em nível CCSD(T), para uma melhor descrição da energia eletrônica. Coeficientes de velocidade para as reações foram calculados em diversas temperaturas, desde próximas ao zero absoluto (50 K) até a temperatura ambiente (300 K) adotando a teoria de estado de transição variacional canônica. Ainda para mitigar as condições no ISM, coeficientes de velocidade variacionais microcanônicos foram calculados. A análise conformacional da glicina foi analisada através de um esquema termodinâmico e cinético de interconversões, tendo sido encontrados oito pontos estacionários de mínimo de energia para a forma neutra e quatro para a forma cátion radical. Uma nova denominação, com base no ângulo diedro dos confôrmeros foi proposta. As barreiras de interconversão, relativas ao confôrmero de menor energia, são maiores do que a energia térmica do sistema (na faixa de temperatura estudada, 50 – 300 K), logo os confôrmeros não estão distribuídos de forma equivalente. Os confôrmeros de menor energia da glicina em forma neutra e cátion radical representam, respectivamente, 75% e 100% da população a 300 K. O canal de reação mais favorecido da glicina (forma neutra, estado eletrônico fundamental) é a desaminação, com uma barreira de 44,76 kcal mol⁻¹ em relação ao confôrmero reativo. A decomposição mais favorecida para a forma cátion radical, gera os produtos H, CO₂ e (CH₂NH₂)⁺ com um limite de dissociação de 18,03 kcal mol⁻¹ em relação ao confôrmero de menor energia. Esquemas cinéticos globais, incluindo as reações de interconversão e decomposição foram propostas tanto para a forma neutra quanto para o cátion radical e os coeficientes de velocidade globais foram calculados. A partir dos resultados deste trabalho e através de comparações com resultados experimentais, este estudo sugere que o cátion é o transiente mais provável deste aminoácido no ISM.

Palavras chave: aminoácidos, astroquímica, cinética química, química teórica

ABSTRACT

XAVIER JUNIOR, Neubi Francisco. **Conformational Analysis and Unimolecular Reactions of Glycine and its Cation**. 2017. 78p. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2017.

The origin of life is one of humanity's most ancient questions. Studies about the source of the first biological molecules can bring some answers. Hence, the knowledge concerning the behavior of biological molecules in the ISM (interstellar medium) is of great importance because of space hostile conditions that are similar to the primitive Earth's atmosphere. Glycine is the smallest amino acid and one of the responsible for the first peptide bonds in the planet. Due to the low temperature and extreme vacuum conditions, glycine is predominantly found in solid phase in the ISM. The impact with photons and highly energetic particles is a mechanism that, in this environment, promotes the transport of a fraction of the glycine to the gas phase. Therefore, understanding the structure and reactivity of glycine as an isolated system becomes an important contribution to science. In this work, a conformational analysis and unimolecular reactions of glycine are presented. This work presents a conformational analysis and gas phase decomposition description for glycine, as an isolated system. High energy impact phenomena can also cause the desorption followed by ionization of this species. Therefore, calculations for the neutral glycine and its radical cation have been performed. Theoretical calculations at the B3LYP and M06-2X levels, with the 6-31++(d,p) and 6-311++(2d,2p) basis sets have been chosen. Also, single-point calculations at the CCSD(T) level have been performed, for a better description of the electronic energies. Rate coefficients have been calculated at different temperatures (50 K – 300 K), adopting the canonical variational transition state theory. In order to mitigate the ISM conditions, microcanonical variational rate coefficients have also been predicted. Glycine conformational analysis has been investigated throughout a thermodynamic and kinetic interconversion scheme. Eight stationary points, characterized as minimum energy points, have been located for neutral glycine while four have been found for radical cation glycine. A conformer denomination based on the dihedral angles has been proposed. The minimum energy conformer of neutral form accounts for 75% of the population at 300 K while that for the glycine radical cation represents approximately 100% of the population at the same temperature. The interconversion barriers were higher than RT value at the studied temperatures. The most favorable decomposition channel for neutral glycine is the deamination, with the barrier height of 44.76 kcal mol⁻¹. The most favorable reaction channel for radical cation glycine is the dissociation forming the products H, CO₂ and (CH₂NH₂)⁺ with a dissociation limit of 18.03 kcal mol⁻¹ considering the lowest energy conformer for glycine radical cation. Considering all the reported information, this study suggests that radical cation is the most possible intermediate for observed products from this amino acid reactions at the ISM conditions.

Keywords: amino acids, astrochemistry, chemical kinetics, theoretical chemistry

LISTA DA TABELAS

Tabela 1. Equações fundamentais da Termodinâmica Estatística utilizadas como base neste trabalho.	15
Tabela 2. Energias relativas (ΔE^0 , em kcal mol ⁻¹), momentos de dipolo (Debye) e ângulos diedros (graus) para os confôrmeros da glicina em sua forma neutra (após otimização de geometria). Todas as energias relativas incluem a correção de energia de ponto zero. D1, D2 e D3 referem-se aos ângulos dos diedros H-O-C=O, O-C-C-N, C-C-N-H.	22
Tabela 3. Alturas das barreiras para as reações de interconversão (em kcal mol ⁻¹ , calculadas em níveis B3LYP e CCSD(T), com a base 6-311++G(2d,2p) e incluindo correções de ponto zero).	28
Tabela 4. Coeficientes de velocidade (s ⁻¹) para as etapas de interconversão, calculados com resultados obtidos em nível CCSD(T)/6-311++G(2d,2p)//B3LYP/6-311++G(2d,2p).	31
Tabela 5. Parâmetros de Arrhenius para as reações de interconversão dos confôrmeros da glicina neutra.	32
Tabela 6. Comparação das energias relativas com correção de ponto zero, calculadas nos níveis de teoria utilizados no trabalho.	33
Tabela 7. Energias relativas (ΔE^0 , kcal mol ⁻¹) e ângulos diedros (graus) para os confôrmeros da glicina na sua forma cátion radical. Todas as energias relativas incluindo correções de energia de ponto zero. D1, D2 e D3 referem-se ao ângulos diedros H-O-C=O, O-C-C-N, C-C-N-H.	33
Tabela 8. Valores para as energias de ionização verticais e adiabáticas calculados em CCSD(T)// B3LYP/6-311++G(2d,2p).	35
Tabela 9. Barreiras de energia para a interconversão, obtidas em níveis B3LYP e CCSD(T) com correção de energia ponto zero.	37
Tabela 10. Coeficientes de velocidade (s ⁻¹) em diferentes temperaturas para as reações de interconversão estudadas na forma cátion radical.	38
Tabela 11. Parâmetros geométricos (distâncias interatômicas em Angstroms e ângulos em graus) calculados em nível B3LYP/6-311++G(2d,2p) para confôrmeros da glicina e seus respectivos pontos de sela de descarboxilação.	42

Tabela 12. Valores para as barreiras de descarboxilação e desaminação, obtidos em níveis B3LYP/6-311++G(2d,2p) e CCSD(T)/6-311++G(2d,2p)//B3LYP/6-311++G(2d,2p).	44
Tabela 13. Valores de ΔH° para reações de descarboxilação e desaminação para cada temperatura estudada neste trabalho, considerando o confômero de menor energia (011). Valores foram obtidos em nível de teoria CCSD(T)/6-311++G(2d,2p)//B3LYP/6-311++G(2d,2p).....	45
Tabela 14. Coeficientes de velocidade (s^{-1}) e parâmetros de Arrhenius (A, em s^{-1} e E_a , em $kcal\ mol^{-1}$) para os caminhos de descarboxilação e desaminação em diferentes temperaturas, indicando o respectivos confômeros reagentes, calculados a partir de resultados CCSD(T)/6-311++G(2d,2p)//B3LYP/6-311++G(2d,2p).	46
Tabela 15. Limites de dissociação para as reações de dissociação estudadas. Todos os resultados foram calculados em nível CCSD(T)/6-311++G(2d,2p)//B3LYP/6-311++G(2d,2p) de teoria.....	49
Tabela 16. Valores de limite de dissociação para cada uma das reações propostas, considerando a soma de produtos de menor energia para cada reação, partindo do mínimo global (011).	51
Tabela 17. Coeficientes de velocidade para a reação global proposta para a glicina neutra, indo do mínimo global (011) até os produtos de desaminação, nas temperaturas estudadas.	53
Tabela 18. Valores de coeficientes de velocidade (s^{-1}) e de ΔH° ($kcal\ mol^{-1}$) para a reação de descarboxilação para cada temperatura estudada neste trabalho, considerando o confômero reativo (101). Os valores de ΔH^0 foram obtidos em relação ao confômero de menor energia (012). Valores foram obtidos em nível de teoria CCSD(T)/6-311++G(2d,2p)//B3LYP/6-311++G(2d,2p).	55
Tabela 19. Limites de dissociação para as reações propostas para o cátion radical (R7 – R12), considerando as possibilidades conformacionais do fragmento e reagente, quando possível.	59
Tabela 20. Limites de dissociação das reações propostas para o cátion radical (R7 – R12) tendo o mínimo global (012) como referência.....	60
Tabela 21. Coeficientes de velocidade para as reações de descarboxilação, dissociação e para reação global mais favorável (com a reação de dissociação como reação final) tendo como partida o mínimo global (012).....	62

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema com as hipóteses consideradas neste trabalho, após o bombardeamento do gelo de glicina.	4
Figura 2. Confôrmeros da Glicina. Adaptado de Császár & Perczel (1999).	7
Figura 3. Confôrmeros da glicina em fase gasosa, na sua forma neutra, obtidas no nível B3LYP/6-311++G(2d,2p). 011 é o confôrmero de menor energia.	24
Figura 4. População dos confôrmeros da glicina, na forma neutra, em função da temperatura, calculada em nível CCSD(T)/6-31++G(2d,2p)//B3LYP/6-31++G(2d,2p).	25
Figura 5. Esquema cinético de interconversão dos confôrmeros de glicina caracterizados neste trabalho.	26
Figura 6. Pontos de sela para a interconversão dos confôrmeros mostrados na Figura 3, obtidos em nível B3LYP/6-311++G(2d,2p).	27
Figura 7. Diagrama de energia relativa, em kcal mol ⁻¹ com correção de ponto zero para os confôrmeros e pontos de sela, obtidos no nível de teoria CCSD(T)/6-31++G(2d,2p)//B3LYP/6-31++G(2d,2p).	27
Figura 8. Simulações realizadas no <i>software</i> kintecus para a análise cinética entre os confôrmeros da glicina neutra.	30
Figura 9. Confôrmeros do cátion radical glicina em fase gasosa, obtidos no nível de teoria B3LYP/6-311++G(2d,2p). 001 é caracterizado como confôrmero de menor energia em nível B3LYP e 012 é o de menor energia, em nível CCSD(T).	33
Figura 10. Esquema de interconversão cinética para o cátion radical glicina.	36
Figura 11. Diagrama de energia de interconversão entre confôrmeros do cátion radical glicina, obtidos em nível CCSD(T)/6-31++G(2d,2p)//B3LYP/6-31++G(2d,2p), com correção de ponto zero.	36
Figura 12. Pontos de sela para a interconversão dos confôrmeros do cátion radical glicina mostrados na Figura 7 . Geometrias de transição foram caracterizadas em nível B3LYP/6-311++G(2d,2p).	37
Figura 13. Simulações numéricas realizada no <i>software</i> kintecus para a análise cinética dos confôrmeros do cátion radical glicina.	38
Figura 14. Geometria da glicina com a numeração dos átomos utilizada neste trabalho.	41

Figura 15. Caminhos de descarboxilação e seus respectivos pontos de sela calculados em nível B3LYP/6-311++G(2d,2p) para os seguintes confôrmeros da glicina: (a) 101 , (b) 102 , (c) 111 e (d) 112	43
Figura 16. Caminho de desaminação partindo do confôrmero 102 da glicina na sua forma neutra e o ponto de sela da decomposição.....	44
Figura 17. Fragmentos resultantes das dissociações propostas estudadas, otimizados em nível B3LYP/6-311++G(2d,2p) de teoria.....	48
Figura 18. Caminho reacional global proposto para a decomposição da glicina na forma neutra.....	52
Figura 19. Gráfico de Arrhenius para o caminho reacional global proposto.....	53
Figura 20. Caminho de reação e ponto de sela para a descarboxilação do cátion radical partindo do confôrmero 101	55
Figura 21. Caminho reacional partindo do confôrmero de menor energia (012) indo até os produtos de descarboxilação.	56
Figura 22. Distribuição das Cargas de Mulliken na glicina cátion radical, tomando como exemplo o confôrmero denominado como 012	57
Figura 23. Estruturas para alguns fragmentos catiônicos resultantes das dissociações propostas nas reações R7 – R12.....	58
Figura 24. Caminho de reação global para a descarboxilação e dissociação mais favorável, partindo do mínimo global (012).....	Erro! Indicador não definido.
Figura 25. Gráfico de Arrhenius para a reação de decomposição mais favorável para a forma cátion radical.	62
Figura 26. Coeficientes de velocidade microcanônicos para as duas reações de menor barreira para a glicina neutra.....	66
Figura 27. Coeficientes de velocidade microcanônicos para as duas reações de menor barreira para a glicina cátion radical.....	66

SUMÁRIO

1 . INTRODUÇÃO.....	1
2 . OBJETIVOS.....	5
3 . REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1 Análise Conformacional	6
3.2 Reações Unimoleculares	9
3.3 Comportamento Astroquímico de Aminoácidos	10
4 . MÉTODOS COMPUTACIONAIS	13
4.1 GaussView.....	17
4.2 Gaussian09	17
4.3 Kintecus[®]	18
4.4 kevt.....	18
4.5 RRKM	19
5 . RESULTADOS I – ANÁLISE CONFORMACIONAL	20
5.1 Glicina, forma neutra em estado eletrônico fundamental.....	20
5.2 Cátion Radical Glicina.....	32
5.3 Conclusões Parciais	38
6 . RESULTADOS II – REAÇÕES UNIMOLECULARES	41
6.1 Glicina em Forma Neutra.....	41
6.2 Cátion Radical Glicina.....	54
6.3 Conclusões Parciais	63
7 . RESULTADOS III – IMPLICAÇÕES NA ASTROQUÍMICA.....	64
8 . CONCLUSÕES	68
9 . REFERÊNCIAS.....	70

1 . INTRODUÇÃO

Nhlabatsi e colaboradores (NHLABATSI; BHASI; SITHA, 2016) apresentaram um trabalho recente sobre a formação da glicina no meio interestelar (ISM – *interstellar medium*) levantando a seguinte questão: “Como os elementos essenciais à vida, por exemplo, os aminoácidos, são formados?”. Essa pergunta mostra o quão intrigante é a química no ISM e a busca dos chamados “tijolos” das proteínas (LARGO et al., 2010; WINCEL; FOKKENS; NIBBERING, 2000). Entretanto, até o presente, as observações para a glicina, o aminoácido mais simples, no ISM ainda é controverso (GUÉLIN et al., 2008; HOLLIS et al., 2003; KUAN et al., 2003; LARGO et al., 2010; NHLABATSI; BHASI; SITHA, 2016; SNYDER et al., 2005). Ehrenfreund e colaboradores (EHRENFREUND et al., 2001) mostraram que os aminoácidos apresentam fotoestabilidade baixa e devem ser destruídos por radiação na faixa do ultra-violeta (UV) em um pequeno espaço de tempo. Porém, eles podem sobreviver no ISM se protegidos da radiação UV em um manto de gelo ou dentro de um meteorito e, assim, mais de 70 aminoácidos foram identificados em meteoritos e amostras de cometas (ELSILA; GLAVIN; DWORKIN, 2009; GLAVIN; DWORKIN, 2009; PILLING et al., 2013).

A possibilidade de encontrar aminoácidos no ISM vem motivando estudos com objetivos de propor diferentes rotas para a formação de glicina, entre outros aminoácidos, em condições interestelares (LARGO et al., 2010; MAEDA; OHNO, 2006; NHLABATSI; BHASI; SITHA, 2016; PILLING et al., 2013) e estudar o papel de seus precursores (BAPTISTA et al., 2010) e de avaliar a fotoestabilidade de aminoácidos sob condições típicas do ISM (EHRENFREUND et al., 2001; FERREIRA-RODRIGUES et al., 2011; ÖBERG, 2016).

Em relação à formação da glicina em ISM, estudos propõem vários candidatos a precursores, como ácidos carboxílicos (ANDRADE et al., 2007; LARGO et al., 2010; PILLING et al., 2011), metilamina, metanoato de metila (PILLING et al., 2011) e seus íons derivados (FANTUZZI et al., 2011) e outras espécies. Apesar dos esforços, os mecanismos de reação de formação da glicina não são completamente entendidos.

O conhecimento dos caminhos de decomposição da glicina também é importante para entender sua participação no ISM. É conhecido que a glicina isolada é altamente

suscetível a fotodestruição, ocasionada pela incidência de fótons de alta energia (em geral, característicos da região de UV no espectro eletromagnético) no ISM (EHRENFREUND et al., 2001). Há diversas possibilidades de produtos para a fotodissociação da glicina como amônia, metilamina, CH_2NH_2 e seus íons protonados (LEE; KANG, 2015). A literatura sugere ainda que a dissociação da glicina resultante da incidência de fótons no UV compete com processos de síntese deste aminoácido, induzida por essa mesma radiação (LEE et al., 2009).

A abundância da glicina em fase gasosa no ISM ainda é desconhecida (PERNET et al., 2013; PILLING et al., 2013). Devido à imensa gama de fenômenos possíveis no meio interestelar, a glicina, quando detectada, é encontrada na forma neutra $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, mais abundante em nuvens de elétrons, ou na forma cátion radical $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})^+$, esta mais frequente em regiões com muita radiação (LATTELAIS et al., 2011).

Porém um dos processos mais prováveis para a formação deste aminoácido é em fase sólida, seja através de reações iniciadas em fase gasosa seguidas por etapas de adsorção ou por um próprio mecanismo de reações em superfície (LIU et al., 2008; PILLING et al., 2013). Deve-se notar que a glicina é encontrada preferencialmente em fase sólida no ISM, sendo esta sua forma mais abundante. Logo, se for considerado que a glicina, uma vez formada em fase gasosa, será posteriormente depositada em superfícies, sua importância aumenta consideravelmente na formação de um sistema interestelar (PERNET et al., 2013; PILLING et al., 2011, 2013; WOON, 2002). Mas, como citado acima, a glicina pode também ser formada diretamente em fase sólida, como sugerem certos trabalhos em que se observa a síntese de aminoácidos em gelos interestelares contendo H_2O , CH_3OH , NH_3 , CO e CO_2 , quando irradiados por fótons na região do UV (BODUCH et al., 2015; LATTELAIS et al., 2011; PERNET et al., 2013).

Muitos outros estudos avaliaram o efeito do bombardeamento de sólidos contendo espécies orgânicas por fótons e partículas de alta energia com o objetivo de descrever as mudanças estruturais, promover a dessorção, transição de fase e reações que ocorrem após a irradiação (ALMEIDA et al., 2012; ANDRADE et al., 2009; DE BARROS et al., 2011; FERREIRA-RODRIGUES et al., 2011; PILLING et al., 2013). A literatura sugere que a irradiação de sólidos contendo aminoácidos pode desencadear mudanças no grau de cristalinidade e induzir reações químicas, como a dissociação e formação de ligações

peptídicas (PILLING et al., 2013) e que a irradiação de sólidos contendo precursores de aminoácidos resulta na síntese destes (BERNSTEIN et al., 2002; NUEVO et al., 2008).

Embora haja uma grande quantidade de informação sobre a seção de choque de dissociação da glicina (PILLING et al., 2013), efeitos da incidência de radiação em glicina e outros aminoácidos em fase sólida (LEE; KANG, 2015) e propostas de rotas para a formação da glicina no ISM (PILLING et al., 2013), nenhum estudo sobre o mecanismo foi realizado a fim de investigar os caminhos de decomposição para a glicina. Por esse motivo, um estudo teórico de como a glicina se comporta em fase gasosa, nas suas diferentes formas (neutra ou cátion radical), pode ser uma das peças restantes para o estabelecimento da possibilidade de sobrevivência deste aminoácido no ISM.

A motivação desse trabalho se deu após relatos de experimentos (PERNET et al., 2013; PILLING et al., 2014) em que a glicina, em fase sólida, foi bombardeada por partículas de alta energia, simulando fenômenos interestelares. Nestes experimentos, foram detectados os produtos de decomposição CO_2 , CO , HCN , CH_2NH_2 e CH_2NH . Porém, os mecanismos de reação para a formação desses produtos não são bem compreendidos. Para identificar os caminhos de reação que a glicina percorre até sua decomposição, nesta dissertação foi assumida a hipótese de que, após o bombardeio do gelo, uma molécula de glicina sofra dessorção da fase sólida, gerando, em fase gasosa, três possíveis espécies transientes (dependendo da energia incidente): (1) glicina em forma neutra e estado eletrônico fundamental, (2) em forma neutra e estado eletrônico excitado e (3) glicina em forma ionizada, em estado eletrônico fundamental. Um esquema contendo as hipóteses consideradas é mostrado na **Figura 1**. Foi realizado o estudo acerca das reações unimoleculares de decomposição partindo de cada uma dessas possibilidades, sendo proposto um mecanismo cinético integrado que contribui para o entendimento das observações experimentais e para a proposta dos caminhos mais prováveis de fotodecomposição da glicina no ISM e, de certa forma, para os caminhos de formação deste aminoácido neste ambiente.

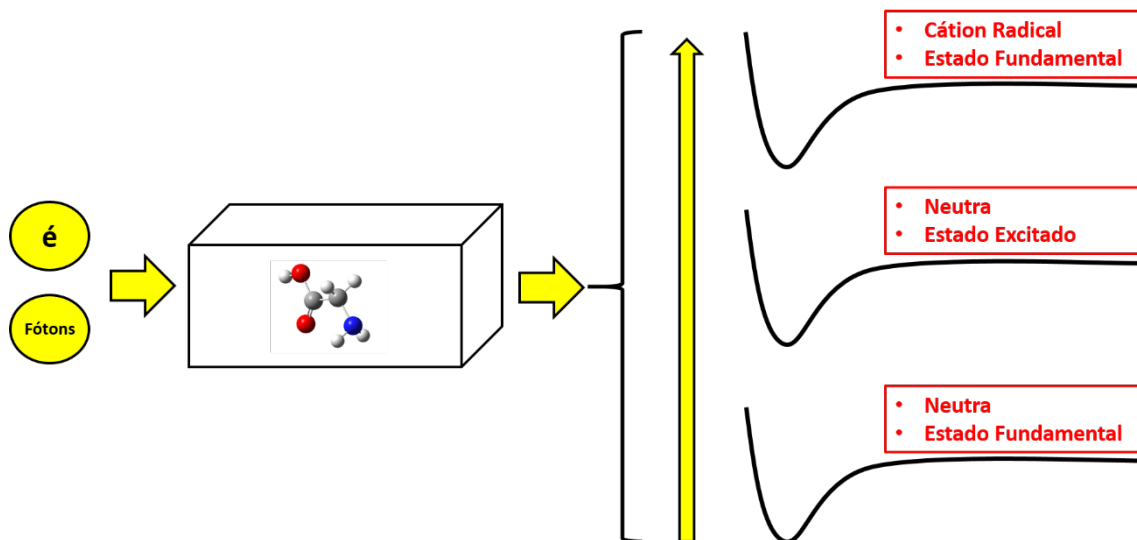


Figura 1. Esquema com as hipóteses consideradas neste trabalho, após o bombardeamento do gelo de glicina.

2 . OBJETIVOS

Este trabalho visa compreender os aspectos estruturais e de reatividade da glicina e seu cátion radical em fase gasosa e assim colaborar para a interpretação de dados experimentais e do comportamento destas espécies em ambiente interestelar.

Os objetivos específicos são:

- a. Realizar uma análise conformacional da glicina em fase gasosa e seu cátion radical e prever possíveis caminhos de interconversão entre os diversos confôrmeros;
- b. Identificar os confôrmeros mais estáveis da glicina e de seu cátion;
- c. Identificar possíveis caminhos de reação que surgem a partir dos diversos confôrmeros da glicina e de seu cátion;
- d. Realizar cálculos de coeficientes de velocidade para os diversos canais de reações unimoleculares estudados.

3 . REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para a melhor apresentação, este capítulo será dividido em três seções, que compreendem os temas principais abordados nesta dissertação: (3.1) Análise conformacional da glicina em fase gasosa e de seu cátion; (3.2) Estudos prévios acerca de reações unimoleculares e cinética da glicina e seu cátion; (3.3) Estudos experimentais e observações da glicina e seu cátion em ambiente astroquímico.

3.1 Análise Conformacional da Glicina

No estudo de Jensen e Gordon (JENSEN; GORDON, 1991), foram realizados cálculos de otimização de geometrias e frequências vibracionais em nível RHF, utilizando as bases 6-31G* e STO-2G. Cálculos *single-point* foram realizados em nível MP2, nas bases citadas. Foram localizados oito confôrmeros (pontos estacionários caracterizados como pontos de mínimo), sendo estes denominados por números que indicam a combinação de ângulos diedros que conectam os eixos das ligações C-O, C-C e C-N. Foram realizados cálculos para reações de interconversão entre os pontos de mínimo, considerando também isômeros óticos de alguns confôrmeros caracterizados. Foram reportadas as populações de cada confôrmero e os isômeros óticos estudados, sendo a estrutura denominada como GLY1 a mais abundante nas temperaturas estudadas (0 – 500 K). Cálculos de coeficientes de velocidade para as interconversões foram realizados.

Császár (CSASZAR, 1992) relatou em seu trabalho, treze confôrmeros que foram propostos através das possibilidades dos mesmos graus de liberdade indicados no trabalho de Jensen e Gordon (JENSEN; GORDON, 1991). Nesse estudo, foram calculadas em nível MP2/6-311++G**, as energias relativas aos confôrmeros, sendo estes enumerados de acordo com a sua ordem crescente de energia, acompanhada de uma indicação referente à sua simetria. A indicação “n” se refere à estrutura *não*-plana (geometrias com a simetria C_1) e “p” se refere a plana (geometrias com a simetria C_s). Os confôrmeros estudados e sua denominação estão sendo mostrados na **Figura 2**, adaptada do trabalho de revisão do mesmo autor (CSÁSZÁR; PERCZEL, 1999).

Frey e colaboradores (FREY et al., 1992) realizaram cálculos para os confôrmeros **I_p**, **I_{IIp}** e **I_{IIIn}**, (de acordo com a denominação vista na **Figura 2**) em diferentes níveis de teoria. Comparações foram feitas acerca de suas geometrias e energias relativas e foi reportado uma variação significativa dos resultados obtidos, dependendo do método computacional utilizado.

De acordo com o estudo reportado por Hu e colaboradores (HU; SHEN; SCHAEFER, 1993), nove possibilidades conformacionais da glicina foram propostas de acordo com os ângulos diedros previamente citados. As geometrias foram otimizadas em níveis SCF, CISD e CCSD(T) e as frequências vibracionais obtidas utilizando o método SCF. Todos os cálculos foram realizados utilizando a base DZP. Das otimizações realizadas, cinco geometrias foram caracterizadas como pontos de mínimos. Houve divergência entre o ordenamento energéticos dos confôrmeros, de acordo com o nível de teoria utilizado.

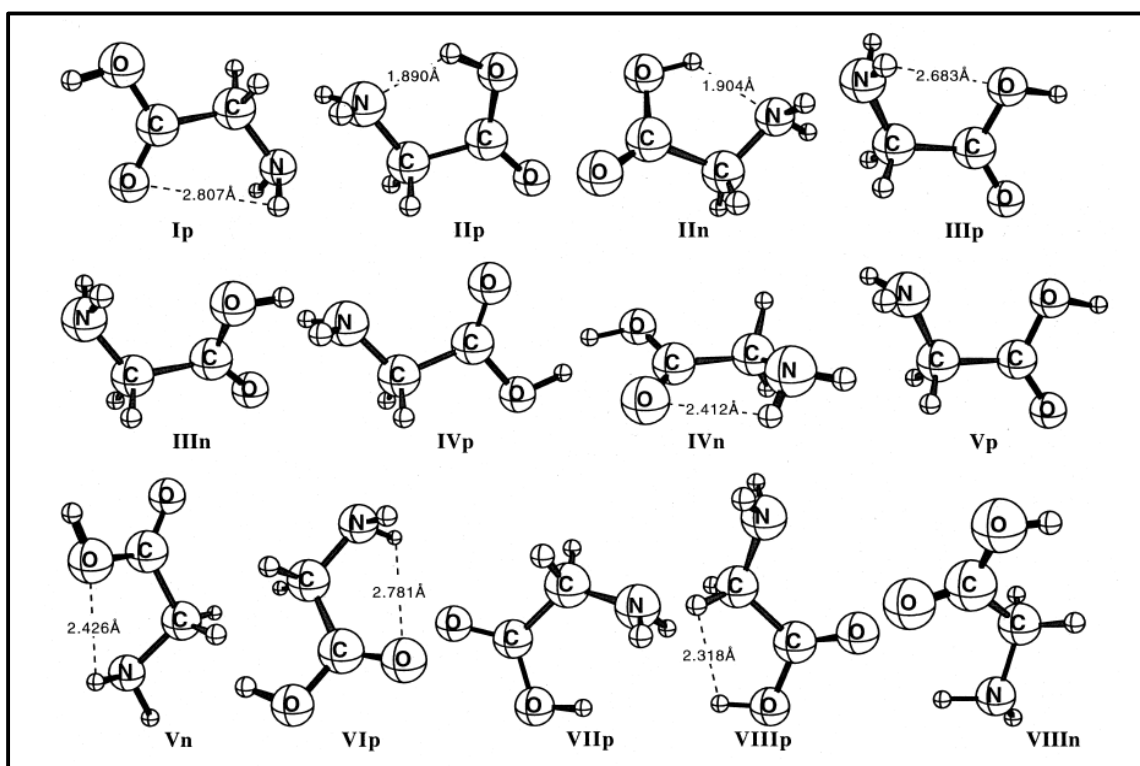


Figura 2. Confôrmeros da Glicina. Adaptado de Császár & Perczel (1999).

Barone e colaboradores (BARONE; ADAMO; LELJ, 1995) realizaram um estudo sobre nove geometrias propostas da glicina, sendo o intuito do trabalho comparar os resultados obtidos pelos funcionais híbridos BLYP e B3LYP com outros métodos já

utilizados previamente na literatura. Destes confôrmeros, seis foram caracterizados como mínimos de energia em nível B3LYP/DZP de teoria. As energias relativas dos confôrmeros caracterizado foram diferentes, dependendo do método utilizado.

Selvarengan e Kollandaivel (SELVARENGAN; KOLLANDAIVEL, 2004) analisaram os confôrmeros utilizando métodos MP2 e B3LYP, B3PW91, B3P86 com a base 6-311++G**. O espectro de conformações escolhidas para os cálculos foi aquele reportado por Császár e Perczel, como mostrado na **Figura 2**. De todas as conformações neste conjunto, somente as geometrias relativas a **III_n** e **VII_p** não foram localizadas em nível B3LYP/6-311++G** e, dentre estas, somente seis puderam ser caracterizadas como pontos de mínimo (**I_p**, **II_n**, **IV_n**, **V_n**, **VI_p** e **VIII_n**). Selvarengan e colaboradores (2004) reportaram que, para a previsão de distâncias de ligação, os métodos DFT utilizados demonstram resultados melhores que o MP2, se comparadas com resultados experimentais.

De um modo geral, os trabalhos em que métodos DFT e *ab initio* foram adotados, sugerem o confôrmero com geometria semelhante a **I_p** (**Figura 2**) como o de menor energia, porém as energias relativas para os outros confôrmeros variam dependendo do método computacional utilizado. Alguns trabalhos reportaram uma dificuldade de se observar o confôrmero de menor energia por detecção por espectroscopia no infravermelho devido ao seu baixo momento de dipolo, sendo outros confôrmeros mais facilmente visualizados. (FREY et al., 1992; HU; SHEN; SCHAEFER, 1993; STEPANIAN et al., 1998). Os trabalhos reportados previamente partem de uma possibilidade estrutural baseado no ângulo diedro referente à rotação das ligações C-O, C-C e C-N e reportam diferentes ordenamentos de energia dos confôrmeros, que variam dependendo do método computacional utilizado. Sendo assim, devido a essa divergência da literatura, há a necessidade de estabelecer um espectro conformacional, cujo ordenamento seja baseado nas possíveis variações dos ângulos diedros e não no ordenamento energético. Além disso, um espectro conformacional consistente resultará em uma melhor visualização para proposta de reações de decomposição deste amionoácido.

3.2 Reações Unimoleculares

Lattelaís e colaboradores (LATTELAIS et al., 2011) analisaram, através de cálculos B3LYP/cc-pVQZ, os possíveis canais de fragmentação da glicina em fase gasosa. Os autores sugerem que, para a glicina neutra ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), o canal de dissociação que gera os produtos NH_2 e CH_2COOH , obteve o limite de dissociação de 74 kcal mol^{-1} (LATTELAIS et al., 2011). Já para a glicina na forma cátion radical, a dissociação de menor energia foi a que gerou os produtos NH_2CH_2^+ e HOCO , sendo o valor de limite de dissociação 19 kcal mol^{-1} (LATTELAIS et al., 2011).

Simon e colaboradores (SIMON et al., 2005) analisaram os caminhos de decomposição partindo do confôrmero de menor energia da glicina na forma neutra e cátion radical. A otimização das geometrias e os cálculos de energia foram realizados no nível de teoria B3LYP/6-31++G(d,p). Para a forma neutra, a dissociação que levava aos produtos NH_2CHCOOH e H teve o menor valor de limite de dissociação, sendo este $73,6 \text{ kcal mol}^{-1}$. Para a forma cátion radical, a dissociação que gera os produtos NH_2CH_2^+ e HOCO obteve um limites de dissociação no valor de $17,9 \text{ kcal mol}^{-1}$. (SIMON et al., 2005).

Alguns trabalhos descrevem o comportamento da glicina no gelo aquoso (em que a glicina é comumente encontrada no ISM) como um meio polarizado contínuo (*PCM – Polarized Continuous Medium*). Pernet e colaboradores (PERNET et al., 2013) reportaram resultados para a descrição da glicina, realizando cálculos no nível B3LYP/aug-cc-pVQZ com o meio do gelo descrito pelo método PCM. Partindo do zwitterion ($\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-$), que é a forma em que a glicina predominantemente se encontra em solução aquosa e nas formas polimórficas, o canal que mostra o menor limite de dissociação (3 kcal mol^{-1}) leva aos produtos NH_2CH_3 e CO_2 .

Estudos relacionados sobre a transferência de próton intramolecular da glicina ajudam a corroborar a expectativa da presença majoritária do zwitterion em fase aquosa, o que contribui para a descrição esperada, já que os gelos de glicina são formados por dímeros ou polimorfos de glicina em forma zwitteriônica. Tolosa e colaboradores (TOLOSA; HIDALGO; SANSÓN, 2014) reportaram resultados em nível MP2/6-31+G(d,p), tendo o efeito do solvente (H_2O) simulado pelo modelo PCM. Resultados obtidos para a energia livre de Gibbs (298 K) sugerem o favorecimento da conversão da

forma neutra à forma zwitteriônica, passando por um ponto de sela. Kim e colaboradores (KIM et al., 2013) reportaram resultados em nível CCSD(T)/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-311+G(d,p), utilizando o modelo CPCM para a descrição do solvente com o modelo de cavitação de Pauling, analisando a termodinâmica e a energia da barreira da reação, com e sem a presença explícita de uma molécula de água. As barreiras de tautomerização reportadas neste trabalho, expressas pela energia livre de Gibbs relativa, sem a presença de uma molécula explícita de solvente é de 8,8 kcal mol⁻¹. Com a presença de uma molécula de água, o valor da barreira é de 14,0 kcal mol⁻¹, sendo este de melhor acordo com o valor experimental de 14,6 kcal mol⁻¹ (GAFFNEY; PIERCE; FRIEDMAN, 1977; WOLFENDEN et al., 1981). Apesar da barreira de tautomerização assistida pelo solvente ser maior que aquela não assistida, os autores defendem a hipótese de que a presença explícita de uma molécula do solvente é importante para descrever a cinética da reação.

A proposta desse trabalho para as reações de decomposição tem o objetivo de descrever o modelo proposto na **Figura 1**, onde as reações acontecem após a dessorção da molécula para a fase gasosa e considerando a possibilidade de excitação ou ionização da molécula de glicina. Sendo assim, para que a decomposição da glicina ocorra, é necessário que uma parte da energia da espécie que colide com a superfície seja transferida ao sistema e, após esta colisão de alta energia, a espécie glicina acumule energia suficiente para ultrapassar as barreiras de todos os processos citados, levando à formação de produtos. Outro ponto a ser considerado nas propostas de reação é a possibilidade de que as decomposições da glicina originem os produtos reportados na literatura contendo resultados experimentais que serão apresentados na próxima seção (3.3). No presente trabalho serão apresentadas reações oriundas da dissociação da glicina, através de quebra homolítica das ligações e reações que passam por pontos de sela. Estas últimas não foram reportadas para a fase gasosa na literatura até o momento.

3.3 Comportamento Astroquímico de Aminoácidos

É bem definido que a glicina se encontra, predominantemente, em formas polimórficas no ISM (ALMEIDA et al., 2012; ANDRADE et al., 2009; DE BARROS et al., 2011; FERREIRA-RODRIGUES et al., 2011; PILLING et al., 2013). Consequentemente, grande parte dos estudos experimentais foca na análise

comportamental deste aminoácido nestes gelos, frente a replicação dos impactos de fenômenos presentes no ISM.

Pilling e colaboradores (PILLING et al., 2013) investigaram a estabilidade de diferentes polimorfos da glicina sólida (α - e β -glicina), frente a um bombardeamento de prótons de 1 MeV de energia, replicando o impacto de raios cósmicos, em condições análogas ao ISM. Foi concluído que a forma, identificada como β -glicina, é mais resistente aos bombardeios realizados, sendo reportada uma seção de choque de dissociação menor do que a obtida para a forma α -glicina.

Os trabalhos de Liu e colaboradores (LIU et al., 2008) e Pilling e colaboradores (PILLING et al., 2013) contribuem para a definição sobre qual forma cristalina é mais provável no ISM, já que há uma variedade de fenômenos possíveis neste ambiente. No trabalho de Pilling e colaboradores, é reportado um possível ciclo da glicina no meio interestelar, desde a formação desta molécula, por reações em superfície ou em fase gasosa, até a formação da estrutura polimórfica. A presença de moléculas água indica a formação de cristais de α -glicina e, quando não há presença de água e uma temperatura maior do que 150 K, há a formação de cristais de β -glicina. No trabalho de Liu e colaboradores, é reportado que os cristais de β -glicina podem ser formados através da sublimação de cristais de α -, β - e γ -glicina, com posterior cristalização destas moléculas sublimadas no vácuo. Sendo assim, embora a estabilidade termodinâmica das formas cristalinas citadas seja: γ -glicina > α -glicina > β -glicina (LIU et al., 2008; LUND et al., 2015), o polimorfo β -glicina pode possuir uma certa predominância do ponto de vista cinético, considerando que sua decomposição segue uma cinética de primeira ordem e se decompõe mais lentamente do que a forma α -glicina, frente a fenômenos de alta energia (PILLING et al., 2013) ou, considerando que as formas mais termodinamicamente estáveis α - e γ -glicina não são formadas na cristalização da sublimação, indica que essa cristalização da fase gasosa é cineticamente controlada (LIU et al., 2008). Portanto, um estudo sobre os transientes, após a dessorção da molécula de glicina pode complementar os modelos experimentais apresentados.

Lattelais e colaboradores (LATTELAIS et al., 2011) e Pernet e colaboradores (PERNET et al., 2013) reportaram resultados experimentais e teóricos sobre a sobrevivência da glicina em ambiente interestelar. Amostras de glicina foram irradiados, em ambiente com pressão próxima a 1×10^{-8} bar, por elétrons com intensidade equivalente

à emitida pela radiação solar. Foram estabelecidas relações entre a taxa de sobrevivência deste aminoácido com o equivalente em anos de irradiação solar e foi observado que após o terceiro ano de irradiação, a concentração de glicina se manteve em 30% da sua concentração inicial. A presença de água congelada junto com a amostra não influenciou na sobrevivência desta. Especificamente, o trabalho de Pernet e colaboradores reportaram os produtos observados em superfície durante a decomposição, sendo eles: CO_2 , CO , CH_2N e HCN . Porém, o mecanismo, desde a irradiação do gelo de glicina, até a formação dos produtos citados não é bem compreendido.

4 . MÉTODOS COMPUTACIONAIS

Cálculos teóricos foram realizados em nível B3LYP (BECKE, 1993; LEE; YANG; PARR, 1988; STEPHENS et al., 1994; VOSKO; WILK; NUSAIR, 1980), adotando as bases 6-31+G(d,p) (BINNING; CURTISS, 1990; BLAUDEAU et al., 1997; DITCHFIELD; HEHRE; POPLE, 1971; FRANCL et al., 1982; GORDON, 1980; HARIHARAN; POPLE, 1973, 1974; HEHRE; DITCHFIELD; POPLE, 1972; RASSOLOV et al., 1998, 2001) para a glicina neutra e 6-311+G(2d,2p) (BLAUDEAU et al., 1997; HAY, 1977; KRISHNAN et al., 1980; MCGRATH; RADOM, 1991; MCLEAN; CHANDLER, 1980; RAGHAVACHARI; TRUCKS, 1989; WACHTERS, 1970) para ambas as formas neutra e cátion radical. Pontos estacionários foram localizados e caracterizados pelas correspondentes frequências vibracionais (calculados no mesmo nível adotado nas otimizações de geometria). Com a finalidade de obter uma melhor descrição da energia, foram realizados cálculos *single-point* em nível CCSD(T) (ČÍŽEK, 1969; PURVIS; BARTLETT, 1982; SCUSERIA; JANSSEN; SCHAEFER, 1988; SCUSERIA; SCHAEFER, 1989) com a base 6-311++G(2d,2p), nas geometrias otimizadas obtidas em nível B3LYP/6-311+G(2d,2p). Cálculos adicionais de otimização de geometrias e frequências vibracionais em nível M06-2X (ZHAO; TRUHLAR, 2008) adotando a base 6-311+G(2d,2p) foram realizados para o cátion radical.

Mínimos de energia são caracterizados quando as derivadas primeiras em relação às coordenadas internas são nulas e suas derivadas segundas são positivas. Para um máximo local ou global de energia, devem ser iguais à zero as derivadas primeiras e menores do que zero, as derivadas segundas (STEINFELD; FRANCISCO; HASE, 1998). Pontos de sela, por sua vez, são caracterizados como um ponto de máximo na direção da coordenada de reação e como um ponto de mínimo com relação a qualquer outra coordenada interna do sistema e, por isso, apresentam as derivadas primeiras nulas, uma única componente da matriz de derivadas segundas negativa e todas as demais componentes positivas. Decorrente disso, uma única frequência vibracional imaginária deve ser esperada para pontos de sela e o movimento resultante, correspondente ao modo vibracional, deve estar relacionado à coordenada de reação.

Pontos de sela foram localizados e caracterizados pela presença da frequência imaginária e pela inspeção do modo vibracional correspondente à coordenada de reação

esperada. Caminhos de reação foram calculados utilizando o algoritmo IRC (*intrinsic reaction path*) (FUKUI, 1981; HRATCHIAN; SCHLEGEL, 2004, 2005a, 2005b).

Propriedades termoquímicas foram calculadas utilizando os modelos de gás ideal, oscilador harmônico e rotor rígido, de acordo com as expressões convencionais da Termodinâmica e Estatística. A função de partição total é dada pelo produto das funções de partição associados aos movimentos translacional, rotacional, vibracional e eletrônico:

$$Q_{total} = Q_{trans} Q_{vib} Q_{rot} Q_{eletr} \quad (1)$$

$$Q_{total} = n q_{total} \quad (2)$$

As equações para as funções de partição baseadas no *ensemble* de coordenadas V, T e N e outras funções de estado são dadas na **Tabela 1**. Baseadas nestas funções de partição, podemos calcular a energia interna e entropia, cujas expressões são mostradas também na **Tabela 1** (CRAMER, 2004).

Baseado na energia interna, podemos calcular a entalpia:

$$H - H(0) = - \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V + k_b T V \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right) \quad (3)$$

E podemos chegar finalmente na expressão para a energia livre de Gibbs, que juntamente com as outras, foram utilizadas neste trabalho:

$$G(T) = H(T) - TS(T) \quad (4)$$

Tabela 1. Equações fundamentais da Termodinâmica Estatística utilizadas como base neste trabalho.

	Funções de partição (q)	U	S
Translacional	$\left(\frac{2\pi mk_b T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} V$	$\frac{3}{2} RT$	$R\{\ln q_{trans} + 2,5\}$
Rotacional (Diatômica)	$\frac{k_b T}{\sigma B}$	RT	$R\left\{\ln\left(\frac{k_b T}{\sigma B}\right) + 1\right\}$
Rotacional (Poliatômica)	$\frac{\sqrt{\pi I_a I_b I_c}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 k_b T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}$	$\frac{3}{2} RT$	$R\left\{\ln\left[\frac{\sqrt{\pi I_a I_b I_c}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 k_b T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right] + \frac{3}{2}\right\}$
Vibracional (Diatômica)	$\frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{k_b T}}}$	$R \frac{h\nu}{k_b} \left(1 - \frac{e^{-\frac{h\nu}{k_b T}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{k_b T}}}\right)$	$R \left[\frac{h\nu}{k_b} \left(\frac{e^{-\frac{h\nu}{k_b T}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{k_b T}}}\right) - \ln\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{k_b T}}\right) \right]$
Vibracional (Poliatômica)	$\prod_{i=1}^{3N-6} \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{k_b T}}}$	$R \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{h\nu_i}{k_b} \left[\frac{h\nu_i}{k_b} \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{k_b T}}\right) \right]$	$\sum_{i=1}^{3N-6} S_i$
Eletrônica	g	$RT \sum g_i(\varepsilon/k_b T) \frac{e^{-\varepsilon/k_b T}}{\sum g_i e^{-\varepsilon_i/k_b T}}$	$R \ln \sum g_i e^{-\varepsilon_i/k_b T} + R \frac{\sum g_i \left(\frac{\varepsilon_i}{k_b T}\right) e^{-\varepsilon_i/k_b T}}{\sum g_i e^{-\varepsilon_i/k_b T}}$

Coeficientes de velocidade foram obtidos para as reações de descarboxilação, desaminação e dissociações unimoleculares para as formas neutra e cátion radical utilizando a Teoria do Estado de Transição. Nesta teoria, proposta por Eyring (EYRING, 1935), Evans e Polanyi (EVANS; POLANYI, 1935), é assumido um estado de transição localizado na superfície divisória que separa as regiões de reagentes e produtos para formular uma expressão para os coeficientes de velocidade. As seguintes hipóteses são adotadas na formulação desta teoria:

- A aproximação de Born-Oppenheimer, da separação dos movimentos nuclear e eletrônico, deve ser seguida.
- Reagentes seguem a distribuição de Maxwell-Boltzmann.
- Trajetórias que cruzam a superfície divisória, que separa os reagentes dos produtos, não retornam.
- O movimento do estado e transição ao longo da coordenada de reação é separado dos demais graus de liberdade e é tratado como uma translação.
- Reagentes encontram-se em condição de quase-equilíbrio com o estado de transição.

A equação de Eyring, que fornece o valor dos coeficientes de velocidade em função da temperatura é dada por:

$$k(T) = \frac{K_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q^{reag}} e^{-\frac{\Delta E^0}{RT}} \quad (5)$$

onde K_b é a constante de Boltzmann, h é a constante de Planck e Q^\ddagger e Q^{reag} se referem à função de partição do estado de transição e dos reagentes, respectivamente.

A interpretação termodinâmica da equação de Eyring (Eq. 5) é:

$$k(T) = \frac{K_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (6)$$

Segundo a Teoria do Estado de Transição Variacional, é possível otimizar a localização do estado de transição, alterando a posição da superfície divisória até o ponto de não retorno, ou seja, aquele que garanta que o fluxo de trajetórias que levam até os produtos seja mínimo. O objetivo dessa alteração é minimizar os coeficientes de velocidade, variacionalmente, para que valores mais próximos dos valores esperados (eventualmente, os valores experimentais) sejam atingidos (STEINFELD; FRANCISCO; HASE, 1998).

Nas próximas seções, será apresentada uma breve descrição dos programas utilizados: Gauss View, Gaussian09, kintecus e kcvr.

4.1 GaussView

O programa GaussView (DENNINGTON; KEITH; MILLAM, 2016) é um editor molecular, integrado ao programa Gaussian, cuja função é ordenar os cálculos que serão utilizados. Com a montagem dos arquivos de entrada, chamados de *input*, pode-se estabelecer a visão espacial da geometria, assim como suas interações moleculares e os níveis de teoria utilizados. Todas as informações colocadas no visualizador do programa são transformadas em um arquivo de texto com extensão “.com” ou “.gjf” e podem ser visualizadas e alteradas em um editor de texto, através das linhas de comando ali presentes.

Após a execução do cálculo no programa Gaussian, é gerado um arquivo de *output* com a extensão “.log” que pode ser aberto tanto no editor molecular quanto em um bloco de notas para a visualização das informações ali geradas. Neste trabalho foi utilizado a versão GaussView 5.

4.2 Gaussian09

O programa Gaussian (FRISCH et al., 2016) é vastamente utilizado para a realização de cálculos teóricos quânticos. Através das informações geradas no editor molecular, pode-se realizar cálculos a nível quântico de sistema em solução, em fase gasosa, no estado fundamental e excitado, através de cálculos *ab initio*, semi-empíricos ou segundo a teoria de funcional de densidade.

A importância maior para a realização destes cálculos é a possibilidade de analisar situações impossíveis a nível experimental, como caminhos de reação, energia de pontos de sela, etc. O tempo computacional para a realização do cálculo se dá pelo método escolhido para este, além do equipamento computacional utilizado. Este programa foi rodado em máquinas com processadores Intel i7 3770k, 16 GB de RAM, em um sistema Ubuntu 16.04, 64-bits.

4.3 Kintecus[®]

O programa Kintecus[®] (IANNI, 2003) é principalmente utilizado para o cálculo de mecanismos de reação de combustão, por meio de métodos numéricos, mas também é utilizado em diversos processos químicos.

A sua interface é melhor integrada quando utilizada o sistema operacional Microsoft Windows, pois os macros foram realizados para o Microsoft Excel, porém, neste trabalho, os dados relativos às abas de operação da planilha usualmente utilizada foram inseridos em arquivos com extensão “.DAT”, possibilitando assim, a realização dos cálculos na interface Ubuntu, que foi o sistema operacional utilizado. Para este trabalho, o programa foi utilizado para realizar simulações da variação da concentração dos confôrmeros em função do tempo, servindo para uma validação do modelo cinético das reações de interconversão dos confôrmeros, sendo os resultados comparados aos obtidos considerando o equilíbrio termodinâmico.

4.4 kevt

O programa utilizado principalmente para o cálculo dos coeficientes de velocidade é o kevt (OLIVEIRA; BAUERFELDT, 2012) que foi desenvolvido em nosso laboratório e utiliza a linguagem Fortran. Para a previsão dos cálculos, são utilizados a Teoria do Estado de Transição Convencional (CTST) e Teoria do Estado de Transição Variacional Canônico (CVTST).

4.5 RRKM

Cálculos de coeficientes de velocidade microcanônicos, $k(E,J)$, foram realizados com auxílio do programa RRKM (ZHU; HASE, 1994) adotando os modelos RRKM convencional e RRKM variacional. Este último mostra-se especialmente útil para tratar a cinética de reações sem barreira. Nestes cálculos assume-se, além das hipóteses da Teoria de Estado de Transição, (1) a conservação total da energia e do momento angular; (2) a distribuição aleatória da energia entre todos os modos internos, vibracionais e rotacionais, do reagente e do estado de transição, incluindo a coordenada de reação e (3) que a redistribuição da energia entre os modos internos é rápida, comparada ao tempo de reação.

De uma forma geral, coeficientes de velocidade microcanônicos são utilizados para expressar a cinética da reação em função da energia. Assim, uma vez que se considere que, decorrente de um impacto de fótons ou partículas, parte da energia se conserva e se redistribui nos modos internos da espécie reagente, as reações que decorrem deste impacto, a partir da espécie energizada, mostram velocidade intrínseca dependente apenas da energia, principalmente se o meio não puder oferecer condições de termalização do sistema, ou seja, um ambiente em que há variações corriqueiras de temperatura, como é o caso do ISM.

5 . RESULTADOS I – ANÁLISE CONFORMACIONAL

Como citado no capítulo 1, esse trabalho se baseia na hipótese que, posteriormente aos impactos de alta energia no ISM, a molécula de glicina no estado sólido seria desorvida para a fase gasosa, podendo chegar em diferentes formas (dependendo da energia do impacto): neutra, em estado eletrônico fundamental, neutra, em estado eletrônico excitado e como um cátion radical. Considerando essas possibilidades, um estudo detalhado acerca das diversas conformações que surgem em cada situação é necessário e representa o primeiro passo na análise do comportamento, em termos de estrutura e reatividade, deste aminoácido em ambiente interestelar. Este capítulo foi dividido em duas seções (5.1 e 5.2), tratando da forma neutra e cátion radical glicina, respectivamente.

5.1 Glicina, forma neutra em estado eletrônico fundamental

Como visto no capítulo anterior (3.1), a análise conformacional da glicina neutra foi extensamente estudada. Em todos os trabalhos prévios, os confôrmeros foram escolhidos e nomeados baseados em sua energia eletrônica, que depende diretamente do nível computacional adotado. Como pode ser visto nestes trabalhos, há controvérsias entre os autores não somente no ranqueamento das energias dos confôrmeros comumente encontrados, mas também no número destes confôrmeros.

Neste trabalho, uma seleção de confôrmeros baseados somente em parâmetros geométricos, especificamente nos ângulos diedros, é sugerido e aplicado em um espectro conformacional. A seleção dos confôrmeros segue uma sequência de três números. O primeiro número, **0** ou **1**, é relacionado ao diedro **H-O-C=O**, quando este assume valores perto de 0° e $\pm 180^\circ$, respectivamente. O segundo é baseado no diedros **O₍₃₎-C-C-N**, seguindo a mesma proposta apresentada para o primeiro diedro, sendo **0** para ângulos próximos de 0° e **1** para próximos de $\pm 180^\circ$. Já para o diedro **C-C-N-H₍₉₎**, foi proposto que **1** seria a denominação para angulações próximas a $\pm 60^\circ$ e **2** para números próximos a $\pm 120^\circ$. Desta maneira, um espectro de 8 confôrmeros, correspondentes a mínimos locais

pôde ser localizado: **001**, **011**, **101**, **111**, **002**, **012**, **102** e **112**, sendo o **011** o mínimo global.

A literatura também aponta para a presença de confôrmeros planos e não-planos. Sempre que possível, otimizações de geometria foram realizados sob restrição para a simetria C_s , que permitiu a localização dos confôrmeros **001**, **011**, **101** e **111**. Os confôrmeros restantes, **002**, **012**, **102**, **112**, que pertencem ao grupo de simetria C_1 , também foram encontrados em cálculos sem restrição de simetria. É importante notar que todas as tentativas de localizar os confôrmero **101** no nível de teoria B3LYP/6-31+G(d,p) falharam e este confôrmero somente pôde ser localizados utilizando a base estendida.

Ângulos diedros e energias relativas obtidas para os confôrmeros da glicina na sua forma neutra nos níveis B3LYP/6-31+G(d,p) e B3LYP/6-311++G(2d,2p) são mostrados na **Tabela 2**.

Tabela 2. Energias relativas (ΔE^0 , em kcal mol⁻¹), momentos de dipolo (Debye) e ângulos diedros (graus) para os confôrmeros da glicina em sua forma neutra (após otimização de geometria). Todas as energias relativas incluem a correção de energia de ponto zero. D1, D2 e D3 referem-se aos ângulos dos diedros H-O-C=O, O-C-C-N, C-C-N-H.

Confôrmeros	B3LYP/6-31+G(d,p)			B3LYP/6-311++G(2d,2p)					CCSD(T)	
	Ângulos diedros (graus)			ΔE^0 (kcal mol ⁻¹)	Ângulos diedros (graus)			Momento de Dipolo (Debye)	ΔE^0 (kcal mol ⁻¹)	ΔE^0 (kcal mol ⁻¹)
	D1	D2	D3		D1	D2	D3			
001	0,0	0,0	59,8	1,51	0,0	0,0	59,4	1,901	1,63	1,72
011	0,0	180,0	59,0	0,00	0,0	180,0	58,5	1,176	0,00	0,00
101	-	-	-	-	180,0	0,0	68,4	4,300	5,55	5,96
111	180,0	180,0	58,7	5,56	180,0	180,0	58,2	3,069	4,90	4,77
002	-1,5	-36,4	-179,6	2,79	-1,2	-35,3	178,7	2,446	2,78	2,60
012	-1,0	161,1	161,6	1,52	-1,0	163,7	154,0	2,074	1,26	1,22
102	-179,5	-7,6	132,4	0,75	179,5	7,1	105,6	5,610	0,89	1,15
112	176,7	162,1	153,0	7,11	177,5	166,6	-140,3	4,097	6,06	6,02

Na **Tabela 2** são reportados os momentos de dipolo para os confôrmeros calculados na base estendida para ser trazida à tona a discussão do final da seção 3.1. Como reportado por Frey *et al* (FREY *et al.*, 1992) e Hu *et al* (HU; SHEN; SCHAEFER, 1993), o confôrmero de menor energia apresenta um momento de dipolo bem abaixo do segundo de menor energia (1,176 e 5,610 Debye respectivamente), corroborando a afirmação da dificuldade de identificar o confôrmero mais estável experimentalmente. Há uma variação do momento de dipolo entre os confôrmeros confirmando a afirmação de Stepanian e colaboradores (STEPANIAN *et al.*, 1998) e Selvarengan e colaboradores (SELVARENGAN; KOLANDAIVEL, 2004) de que uma das principais dificuldades de identificar as diferentes estruturas experimentalmente são essas variações.

Energias relativas, obtidas em nível CCSD(T)/6-311++G(2d,2p)//B3LYP/6-311++G(2d,2p) também foram reportadas. Pode-se notar que a caracterização dos confôrmeros dependem tanto das funções de polarização quanto da qualidade da base (*double* ou *triple zeta*). Essa afirmação é corroborada ao compararmos nossos resultados com os reportados por Selvarengan e Kolandaivel (2014), onde utilizando uma base 6-311+G**, foram caracterizados seis confôrmeros como pontos de mínimo, enquanto neste trabalho foram caracterizados sete na base menor e oito na base maior e com mais funções de polarização. Continuando com a comparação dos resultados deste trabalho com os resultados de Selvarengan e Kolandaivel (2014), é visto que as energias relativas ao confôrmero mais estável, sofrem pouca alteração (menos de 1 kcal mol⁻¹) independente da qualidade ou funções de polarização da base, visto que, em ordem crescente de energia, com correção de ponto zero, as energias reportadas por Selvarengan e Kolandavel foram: 0,43 < 1,45 < 2,67 < 5,62 < 7,09 kcal mol⁻¹. As geometrias otimizadas para todos os confôrmeros são apresentadas na **Figura 3**.

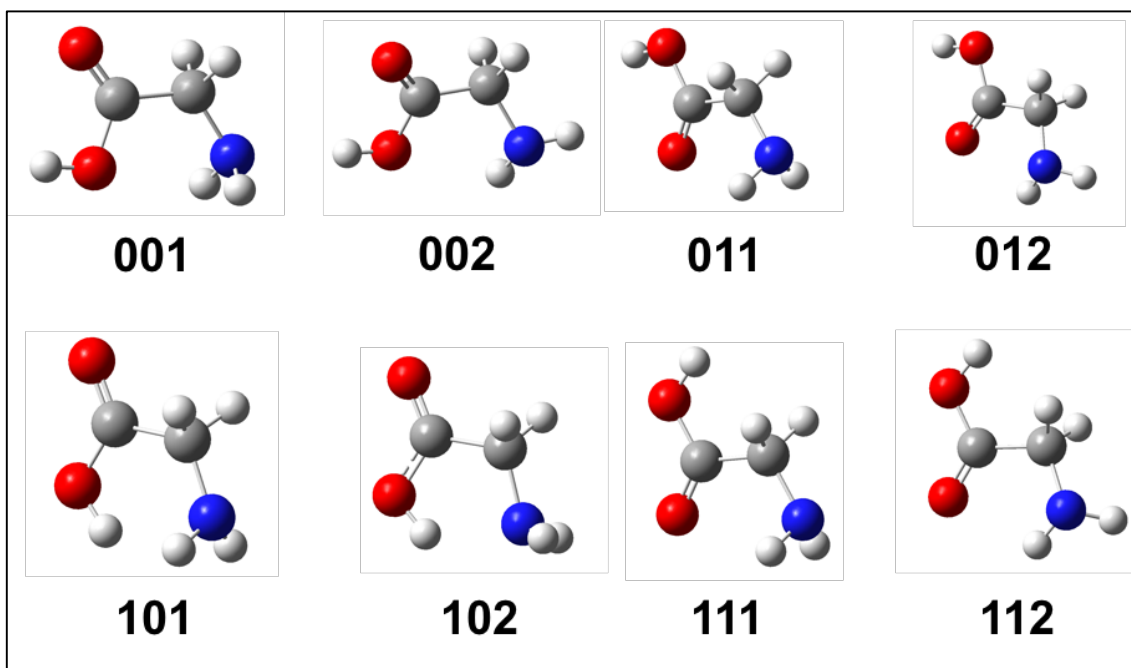


Figura 3. Confôrmeros da glicina em fase gasosa, na sua forma neutra, obtidas no nível B3LYP/6-311++G(2d,2p). **011** é o confôrmero de menor energia.

Uma análise termodinâmica foi realizada, incluindo correções térmicas e de entropia, em diferentes temperaturas, resultando na população de cada confôrmero em equilíbrio a uma dada temperatura. Assumindo a distribuição de Boltzmann, a população do confôrmero i é dada por:

$$pop_i(T) = \frac{e^{-\frac{\Delta G_i}{RT}}}{\sum_i e^{-\frac{\Delta G_i}{RT}}} \quad (7)$$

onde ΔG_i é a energia livre de Gibbs do confôrmero i (em relação ao confôrmero de menor energia), na temperatura T . A população em função da temperatura é introduzida na **Figura 4**. O confôrmero **011** é o mais abundante, contabilizando quase 100% da população a 50K e aproximadamente 72% a 300K (**102**, **001** e **012** contabilizam quase 27% enquanto os outros contribuem com menos de 1% do espectro conformacional, nesta temperatura).

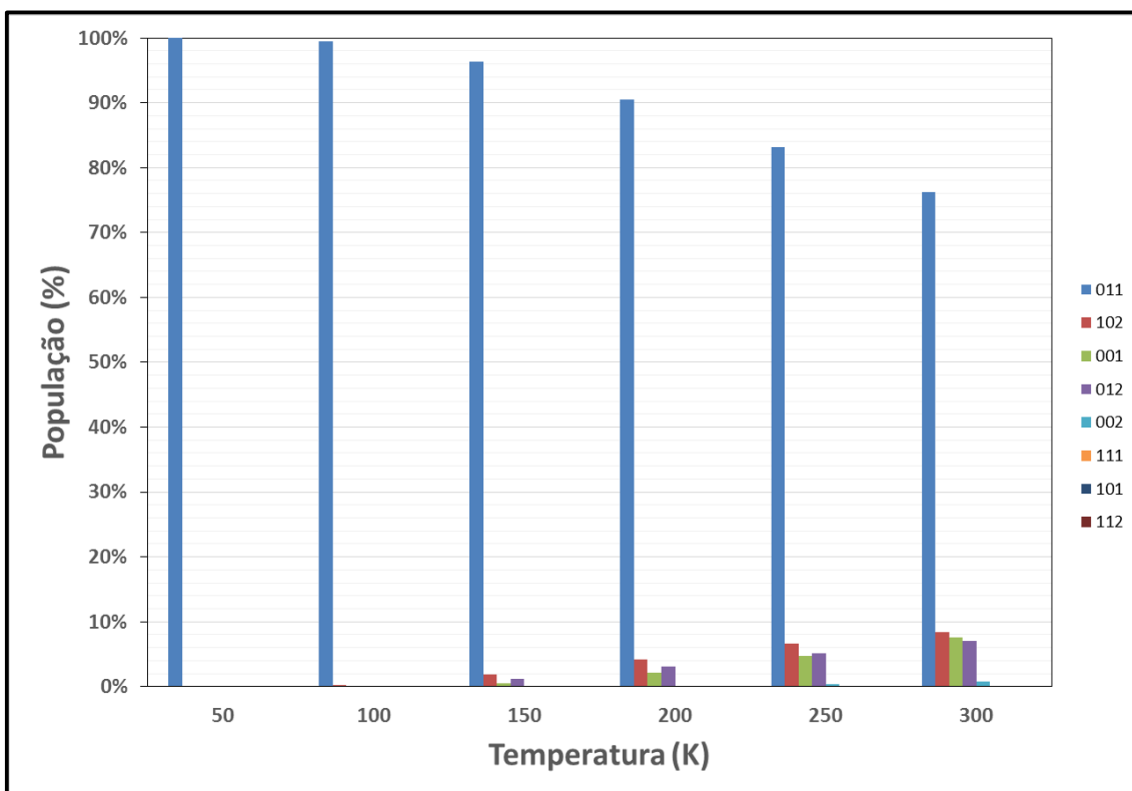


Figura 4. População dos confôrmeros da glicina, na forma neutra, em função da temperatura, calculada em nível CCSD(T)/6-31++G(2d,2p)//B3LYP/6-31++G(2d,2p).

Devido à grande população do confôrmero de menor energia nas temperaturas estudadas, foi proposto um esquema de interconversões, partindo dos confôrmeros reportados na **Figura 3** e girando um dos diedros analisados na denominação das estruturas, ficando assim, cada confôrmero com três possibilidades de caminho de interconversão. O esquema cinético proposto com as possibilidades de interconversão é mostrado na **Figura 5**.

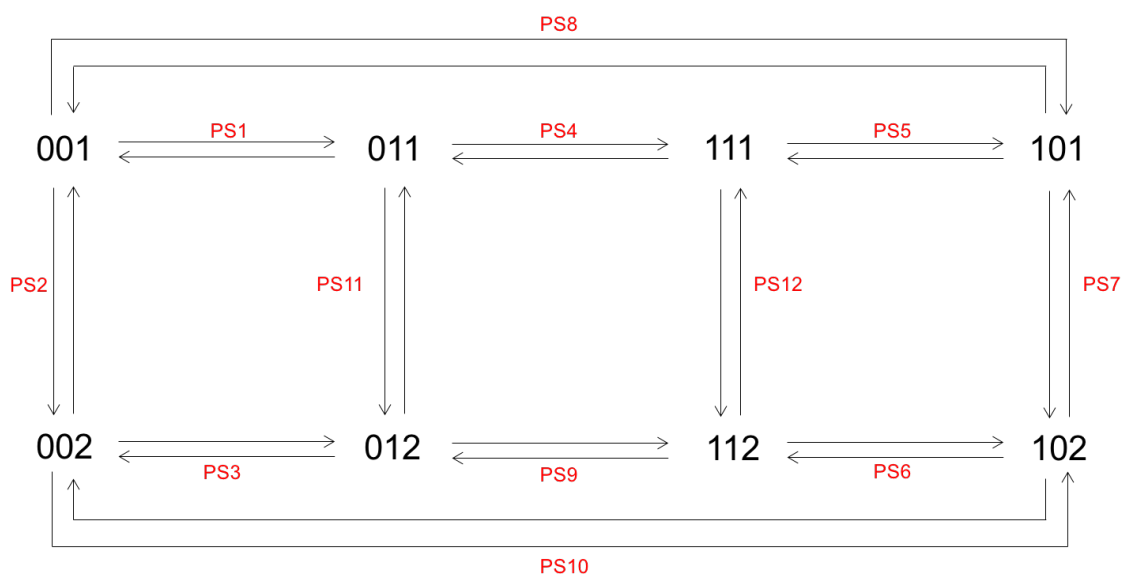


Figura 5. Esquema cinético de interconversão dos confôrmeros de glicina caracterizados neste trabalho.

Para a descrição das interconversões, foram realizados cálculos de varredura na superfície de energia potencial (*scans* relaxados e rígidos). Os pontos de máximo sugeridos através destes cálculos foram posteriormente otimizados para a caracterização dos pontos de sela. Eventualmente, em alguns destes cálculos para a localização da geometria do ponto de sela, foi inserido o comando *opt=qst2* no input do programa Gaussian 09, estabelecendo as coordenadas internas do ponto de partida e da estrutura final do caminho de reação. Todos os pontos de sela resultantes foram inspecionados, e caracterizados em termos das coordenadas dos modos normais da frequência imaginária para a interconversão específica e estes são reportados na **Figura 6**. O diagrama de energia, considerando todos os confôrmeros estudados e os pontos de sela de interconversão obtidos em nível CCSD(T)/6-311++G(2d,2p)//B3LYP/6-311+G(2d,2p), é reportado na **Figura 7**.

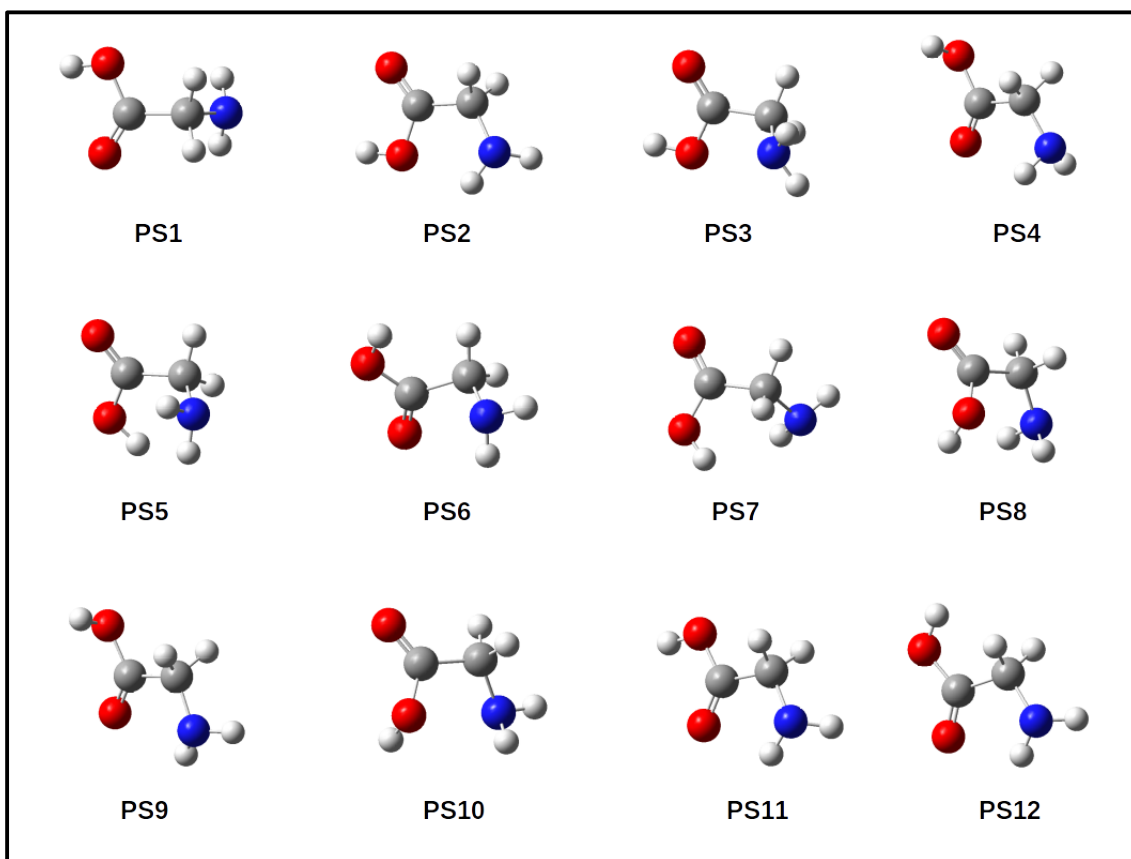


Figura 6. Pontos de sela para a interconversão dos confôrmeros mostrados na Figura 3, obtidos em nível B3LYP/6-311++G(2d,2p).

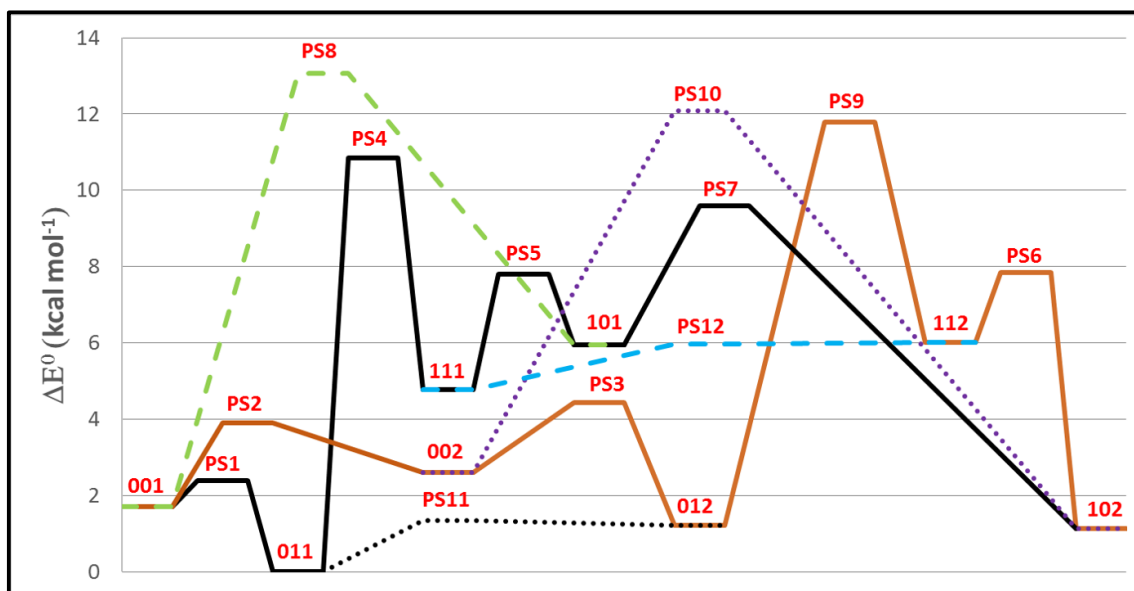


Figura 7. Diagrama de energia relativa, em kcal mol⁻¹ com correção de ponto zero para os confôrmeros e pontos de sela, obtidos no nível de teoria CCSD(T)/6-31++G(2d,2p)//B3LYP/6-31++G(2d,2p).

As energias dos pontos de sela de interconversão caracterizados são mostradas na **Tabela 3**. Quase todos os pontos de sela foram caracterizados por frequências imaginárias correspondem a uma única rotação interna em um ângulo diedro específico, sem grandes variações nos valores dos outros ângulos diedros, resultando em um outro confômero distinto. A exceção é o ponto de sela conectando os confômeros **102** e **002**, em que há variações em dois ângulos diedros. Barreiras calculadas em nível CCSD(T), incluindo correções de energia de ponto zero, para interconversões são encontradas na faixa entre 0,66 a 1,35 kcal mol⁻¹. Para algumas reações reversas (PS11 e PS12), a diferença entre as energias eletrônica do ponto de sela e os produtos é menor do que 0,1 kcal mol⁻¹, sugerindo que essas reações reversas não possuem barreira. Tentativas de localizar diferentes pontos de sela foram realizadas, mas nenhuma geometria diferente foi localizada.

Tabela 3. Alturas das barreiras para as reações de interconversão (em kcal mol⁻¹, calculadas em níveis B3LYP e CCSD(T), com a base 6-311++G(2d,2p) e incluindo correções de ponto zero).

	Reações	E ^{0,B3LYP} (kcal mol ⁻¹)	E ^{0,CCSD(T)} (kcal mol ⁻¹)
PS1	001 ⇌ 011	0,79	0,66
PS2	001 ⇌ 002	2,00	2,18
PS3	002 ⇌ 012	1,61	1,82
PS4	011 ⇌ 111	11,13	10,85
PS5	111 ⇌ 101	3,09	3,04
PS6	112 ⇌ 102	2,18	1,83
PS7	101 ⇌ 102	4,34	3,63
PS8	001 ⇌ 101	11,77	11,35
PS9	012 ⇌ 112	10,74	10,56
PS10	002 ⇌ 102	9,87	9,47
PS11	011 ⇌ 012	1,20	1,35
PS12	111 ⇌ 112	1,07	1,20

Para cada reação de interconversão, coeficientes de velocidade foram calculados, na faixa de temperatura de 50 até 300 K, utilizando a teoria do estado de transição. Uma análise cinética do perfil de população é feita, em paralelo a análise termodinâmica. Nesse esquema cinético, equações diferenciais foram atribuídas às derivadas da concentração em relação ao tempo de cada conformero e estas equações foram resolvidas numericamente, resultando em perfis de concentração que foram comparadas com a distribuição de Boltzmann reportada na **Figura 4**. Simulações numéricas foram realizadas com auxílio do programa kintecus nas temperaturas de 150 K, 200 K, 250 K e 300 K. As concentrações iniciais de todos conformeros foram iguais a zero, exceto a do conformero **102**, atribuída como 1 mol cm^{-3} . A escolha dessas condições iniciais vem da hipótese de que no processo de vaporização, a glicina passe para fase gasosa na conformação em que se encontra, predominantemente, no gelo, ou seja o conformero **102**, que está em equilíbrio tautomérico com o zwitterion (KIM et al., 2013). Na tentativa de realizar as simulações nas temperaturas de 50 K e 100 K, não houve convergência do método numérico. Isso é esperado pois, em baixas temperaturas, a reação é cineticamente controlada, ou seja, as reações de interconversão com menores barreiras são as mais favorecidas. Por exemplo, partindo do conformero **102**, há a possibilidade de interconversão para os conformeros **112**, **102** e **002** (**Figura 4**). A reação que vai para o conformero **002** é termodinamicamente favorecida, pois o produto possui um valor de energia menor do que as outras possibilidades de produto citadas. Já a interconversão que vai para o conformero **112** é cineticamente favorecida, pois possui uma altura de barreira menor se comparada às outras ($1,83 \text{ kcal mol}^{-1}$ em nível CCSD(T)). Para chegar no conformero termodinamicamente favorecido, requer uma grande quantidade de tempo, sendo o tempo de meia vida para a interconversão do **102** para o **002** no valor de $1,38 \times 10^{28}$ anos a 50 K. Assumindo o caminho cineticamente favorecido como o preferencial (**102** \rightarrow **112**), é visto que na reação proposta conseguinte, onde o conformero **112** vai para o **012**, o tempo de meia-vida possui o valor de $3,94 \times 10^5$ anos, pois possui uma barreira mais elevada ($4,54 \text{ kcal mol}^{-1}$). Sendo assim, para chegar no conformero de menor energia (**011**), atingindo o equilíbrio termodinâmico, é necessário um tempo muito elevado para que as reações de interconversão aconteçam, possivelmente sendo este o motivo da não convergência do método numérico utilizado. As concentrações iniciais de todos conformeros foram iguais a zero, exceto a do conformero **102**, tomada como 1 mol cm^{-3} . A escolha dessas condições iniciais vem da hipótese de que no processo de vaporização, a glicina passe para fase gasosa na conformação em que se encontra,

predominantemente, no gelo, ou seja o confômero **102** (KIM et al., 2013). Uma vez em fase gasosa, este confômero deve se distribuir nos demais até atingir a população de equilíbrio, conforme prevista pelos cálculos termodinâmicos.

O tempo de simulação variou entre $1,00 \times 10^{-5}$ segundo a 300 K e $3,00 \times 10^2$ segundos a 150 K. As concentrações finais no equilíbrio, em todas as temperaturas, obedecem a porcentagem obtida no cálculo da população de Boltzmann, indicando que o modelo cinético de reações de interconversão é suficiente para reproduzir os dados termodinâmicos. Os resultados das simulações realizadas com o programa kintecus são mostradas na **Figura 8**. Coeficientes de velocidade, calculados utilizando a teoria do estado de transição convencional canônica, para reações de interconversão são reportados na **Tabela 4**. Parâmetros de Arrhenius são apresentados na **Tabela 5**.

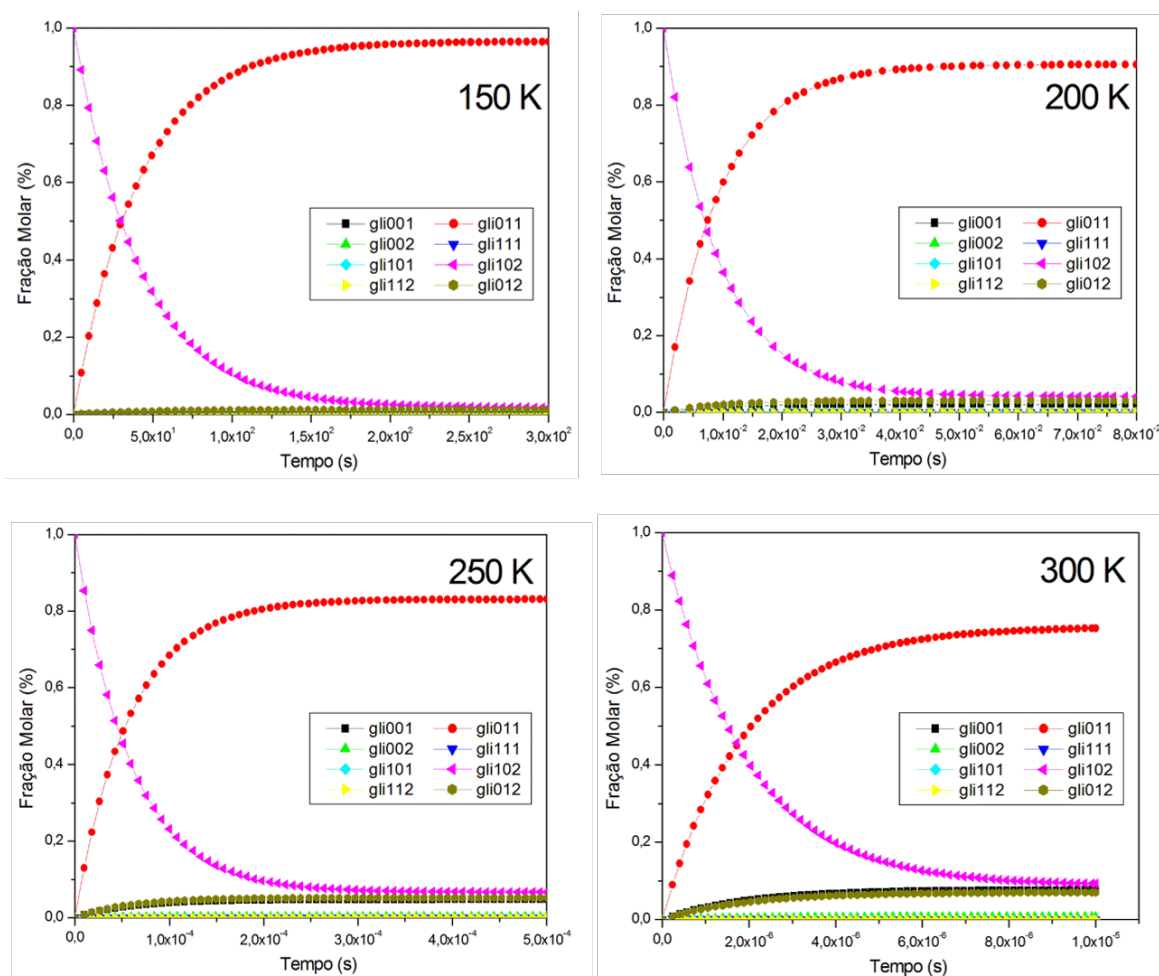


Figura 8. Simulações realizadas no *software* kintecus para a análise cinética da interconversão entre os confômeros da glicina neutra.

Tabela 4. Coeficientes de velocidade (s^{-1}) para as etapas de interconversão, calculados com resultados obtidos em nível CCSD(T)/6-311++G(2d,2p)//B3LYP/6-311++G(2d,2p).

	PS1		PS2		PS3		PS4	
	011 \leftrightarrow 001		001 \leftrightarrow 002		002 \leftrightarrow 012		011 \leftrightarrow 111	
T (K)	Direta (s^{-1})	Inversa (s^{-1})	Direta (s^{-1})	Inversa (s^{-1})	Direta (s^{-1})	Inversa (s^{-1})	Direta (s^{-1})	Inversa (s^{-1})
50	3,31x10 ⁰¹	7,48x10 ⁰⁸	1,83x10 ⁰²	2,26x10 ⁰⁶	1,45x10 ⁰⁴	1,46x10 ⁻⁰²	3,39x10 ⁻³⁶	2,65x10 ⁻¹⁵
100	7,41x10 ⁰⁶	2,51x10 ¹⁰	1,52x10 ⁰⁷	2,96x10 ⁰⁹	3,05x10 ⁰⁸	3,43x10 ⁰⁵	3,15x10 ⁻¹²	9,46x10 ⁻⁰²
150	4,40x10 ⁰⁸	8,02x10 ¹⁰	7,28x10 ⁰⁸	3,57x10 ¹⁰	9,57x10 ⁰⁹	1,10x10 ⁰⁸	3,59x10 ⁻⁰⁴	3,63x10 ⁰³
200	3,33x10 ⁰⁹	1,42x10 ¹¹	5,17x10 ⁰⁹	1,27x10 ¹¹	5,57x10 ¹⁰	2,04x10 ⁰⁹	4,13	7,60x10 ⁰⁵
250	1,11x10 ¹⁰	1,99x10 ¹¹	1,69x10 ¹⁰	2,75x10 ¹¹	1,63x10 ¹¹	1,19x10 ¹⁰	1,17x10 ⁰³	1,94x10 ⁰⁷
300	2,46x10 ¹⁰	2,48x10 ¹¹	3,74x10 ¹⁰	4,63x10 ¹¹	3,36x10 ¹¹	3,88x10 ¹⁰	5,18x10 ⁰⁴	1,71x10 ⁰⁸
	PS5		PS6		PS7		PS8	
	111 \leftrightarrow 101		112 \leftrightarrow 102		101 \leftrightarrow 102		001 \leftrightarrow 101	
T (K)	Direta (s^{-1})	Inversa (s^{-1})	Direta (s^{-1})	Inversa (s^{-1})	Direta (s^{-1})	Inversa (s^{-1})	Direta (s^{-1})	Inversa (s^{-1})
50	4,91x10 ⁻⁰²	7,37x10 ⁰³	9,42x10 ⁰³	4,85x10 ⁻¹⁸	1,39x10 ⁻⁰⁴	1,23x10 ⁻²⁵	1,68x10 ⁻³⁸	8,73x10 ⁻²⁰
100	3,13x10 ⁰⁵	1,35x10 ⁰⁸	1,21x10 ⁰⁸	2,96x10 ⁻⁰³	2,35x10 ⁰⁴	6,13x10 ⁻⁰⁷	1,75x10 ⁻¹³	6,69x10 ⁻⁰⁴
150	5,77x10 ⁰⁷	3,79x10 ⁰⁹	2,74x10 ⁰⁹	2,59x10 ⁰²	1,51x10 ⁰⁷	1,19	4,37x10 ⁻⁰⁵	1,59x10 ⁰²
200	7,81x10 ⁰⁸	2,06x10 ¹⁰	1,28x10 ¹⁰	7,87x10 ⁰⁴	4,01x10 ⁰⁸	1,76x10 ⁰³	7,36x10 ⁻⁰¹	8,36x10 ⁰⁴
250	3,72x10 ⁰⁹	5,70x10 ¹⁰	3,21x10 ¹⁰	2,47x10 ⁰⁶	2,89x10 ⁰⁹	1,45x10 ⁰⁵	2,62x10 ⁰²	3,70x10 ⁰⁶
300	1,05x10 ¹⁰	1,13x10 ¹¹	5,88x10 ¹⁰	2,48x10 ⁰⁷	1,08x10 ¹⁰	2,78x10 ⁰⁶	1,34x10 ⁰⁴	4,70x10 ⁰⁷
	PS9		PS10		PS11		PS12	
	012 \leftrightarrow 112		002 \leftrightarrow 102		011 \leftrightarrow 012		111 \leftrightarrow 112	
T (K)	Direta (s^{-1})	Inversa (s^{-1})	Direta (s^{-1})	Inversa (s^{-1})	Direta (s^{-1})	Inversa (s^{-1})	Direta (s^{-1})	Inversa (s^{-1})
50	6,93x10 ⁻³⁵	5,58x10 ⁻¹⁴	3,82x10 ⁻³⁰	1,59x10 ⁻³⁶	1,13x10 ⁰⁶	2,83x10 ¹¹	4,98x10 ⁰⁶	1,29x10 ¹²
100	1,58x10 ⁻¹¹	3,70x10 ⁻⁰¹	3,36x10 ⁻⁰⁹	2,16x10 ⁻¹²	1,52x10 ⁰⁹	8,98x10 ¹¹	3,39x10 ⁰⁹	1,55x10 ¹²
150	1,13x10 ⁻⁰³	7,92x10 ⁰³	3,70x10 ⁻⁰²	2,82x10 ⁻⁰⁴	1,76x10 ¹⁰	1,39x10 ¹²	3,10x10 ¹⁰	1,69x10 ¹²
200	1,04x10 ⁰¹	1,23x10 ⁰⁶	1,31x10 ⁰²	3,52x10 ⁰¹	6,03x10 ¹⁰	1,76x10 ¹²	9,43x10 ¹⁰	1,78x10 ¹²
250	2,56x10 ⁰³	2,63x10 ⁰⁷	1,84x10 ⁰⁴	1,06x10 ⁰³	1,27x10 ¹¹	2,03x10 ¹²	1,84x10 ¹¹	1,83x10 ¹²
300	1,04x10 ⁰⁵	2,06x10 ⁰⁸	5,07x10 ⁰⁵	4,93x10 ⁰⁴	2,08x10 ¹¹	2,24x10 ¹²	2,87x10 ¹¹	1,87x10 ¹²

Tabela 5. Parâmetros de Arrhenius para as reações de interconversão dos confôrmeros da glicina neutra.

Reações	Parâmetros de Arrhenius	
	Fator pré-exponencial (s ⁻¹)	Ea (kcal mol ⁻¹)
001 ⇌ 011	1,52x10 ¹²	2,472
001 ⇌ 002	1,60x10 ¹²	2,105
002 ⇌ 012	8,99x10 ¹²	1,815
011 ⇌ 111	4,71x10 ¹²	11,310
111 ⇌ 101	1,96x10 ¹²	3,171
112 ⇌ 102	1,40x10 ¹²	2,225
101 ⇌ 102	5,83x10 ¹²	4,528
001 ⇌ 101	2,76x10 ¹²	11,918
012 ⇌ 112	5,89x10 ¹²	10,927
002 ⇌ 102	4,55x10 ¹²	11,478
011 ⇌ 012	2,28x10 ¹²	1,307
111 ⇌ 112	2,52x10 ¹²	1,175

5.2 Cátion Radical Glicina

Geometrias para o cátion radical glicina foram otimizadas em nível de teoria B3LYP/6-311++(2d,2p). Quatro confôrmeros distintos foram caracterizados e suas denominações seguiram o mesmo padrão estabelecido para a forma neutra. Um grau de liberdade, especificamente o relativo ao grupo -NH₂ foi perdido, pois se tornou trigonal plano na forma cátion radical, fazendo com que houvesse menos possibilidades de confôrmeros. As estruturas caracterizadas foram reportadas na **Figura 9**. Diferentemente da glicina em forma neutra, as energias relativas para os confôrmeros do cátion radical são muito sensíveis ao nível de teoria utilizado. O confôrmero de menor energia, em nível de teoria B3LYP é o **001**, ao passo que em nível CCSD(T), o **012** é o mais estável. Para uma melhor verificação do ordenamento energético entre os confôrmeros, foram realizados cálculos adicionais com o funcional M06-2X e novamente cálculos *single-point* em nível CCSD(T). As energias relativas dos confôrmeros, em ambos os métodos (M06-2X e CCSD(T)/M06-2X), seguiram a mesma ordem obtida no nível de teoria CCSD(T)//B3LYP. Sendo assim, as energias consideradas neste trabalho foram as obtidas no nível CCSD(T)/6-311++G(2d,2p)//B3LYP/6-311++G(2d,2p). O comparativo entre as

energias relativas obtidas pelo método citado é reportado na **Tabela 6** e os ângulos diedros são reportados na **Tabela 7**.

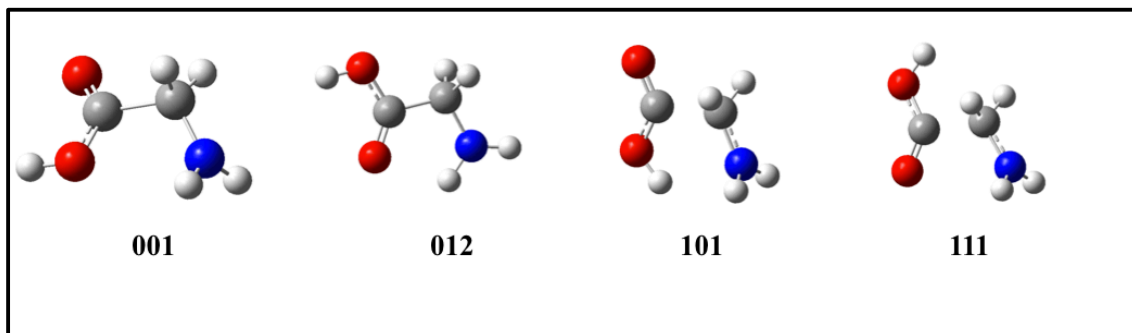


Figura 9. Confôrmeros do cátion radical glicina em fase gasosa, obtidos no nível de teoria B3LYP/6-311++G(2d,2p). **001** é caracterizado como confôrmero de menor energia em nível B3LYP e **012** é o de menor energia, em nível CCSD(T).

Tabela 6. Comparação das energias relativas com correção de ponto zero, calculadas nos níveis de teoria utilizados no trabalho.

Confôrmeros	6-311++G(2d,2p)			
	B3LYP	CCSD(T)//B3LYP	M06-2X	CCSD(T)//M06-2X
001	0,00	2,22	0,71	1,91
012	2,15	0,00	0,00	0,00
101	8,19	10,79	8,75	10,46
111	8,32	10,91	8,81	10,67

Tabela 7. Energias relativas (ΔE^0 , kcal mol⁻¹) e ângulos diedros (graus) para os confôrmeros do cátion radical glicina. Todas as energias relativas incluindo correções de energia de ponto zero. D1, D2 e D3 referem-se aos ângulos diedros H-O-C=O, O-C-C-N, C-C-N-H.

Confôrmeros	B3LYP/6-311++G(2d,2p)			CCSD(T)
	Ângulos diedros (graus)			ΔE^0 (kcal mol ⁻¹)
	D1	D2	D3	
001	-1,306	33,724	99,893	2,22
012	-0,016	-179,989	-179,988	0,00
101	-179,957	-0,104	94,859	10,79
111	-179,898	-173,680	86,857	10,91

Conhecendo os valores de energia para os confôrmeros otimizados da glicina neutra e cátion radical, foi possível analisar a energia mínima para a remoção de um elétron da glicina, ou seja, valores para as energias de ionização vertical e adiabática foram calculados. Para obter a energia de ionização adiabática, foi calculada a diferença entre as energias do confôrmero ionizado, após otimização de geometria, e correspondente na forma neutra, incluindo as correções de energia de ponto zero vibracional. Como a denominação utilizada neste trabalho foi feita de acordo com os diedros, as conformações neutras de partida tiveram a mesma denominação do que as formas ionizadas. Nota-se que como na forma cátion radical, o grupo NH₂ é trigonal plano, foram adotados dois pontos de partida na forma neutra para cada confôrmero na forma cátion radical

Para os valores da energia de ionização vertical, foi calculada a diferença entre os valores de energia obtidos através de cálculos na geometria da molécula neutra otimizada retirando-se um elétron e a molécula otimizada na forma neutra. Os cálculos foram realizados em níveis de teoria B3LYP/6-311++G(2d,2p) e CCSD(T)// B3LYP/6-311++G(2d,2p). Os resultados para as energias de ionização calculadas são reportados na **Tabela 8** e, para comparação, foram reportados resultados para a energia de ionização vertical reportados por Herrera *et al* (HERRERA et al., 2004) para algumas das estruturas identificadas, utilizando o nível de teoria B3LYP/6-311G(d,p). Os resultados mostram bom acordo com os dados apresentados neste trabalho.

Simon *et al.* (SIMON et al., 2005) reportaram cálculos, realizados em nível de teoria B3LYP/6-31++G(d,p), para a energia de ionização adiabática partindo do confôrmero de menor energia na forma neutra, que foi o mesmo encontrado neste trabalho (**011**), até o confôrmero de menor energia na forma cátion radical que também foi o mesmo encontrado neste trabalho (**012**). Foi reportado o valor de 9,02 eV, com correções de ponto zero, mostrando boa conformidade com os valores encontrados neste trabalho (9,08 e 9,06 nos níveis de teoria B3LYP e CCSD(T) respectivamente).

Tabela 8. Valores para as energias de ionização, vertical e adiabática, calculados em nível CCSD(T)// B3LYP/6-311++G(2d,2p).

Gli	Vertical (eV)				Adiabática (eV)		
	Gli ⁺	B3LYP	CCSD(T)	Lit ^a	Gli ⁺	B3LYP	CCSD(T)
001	001	9,48	9,73	9,60	001	8,91	9,08
002	002	9,84	10,00	9,80		8,86	9,04
101	101	9,60	9,84	-	101	9,10	9,27
102	102	9,86	10,07	10,00		9,30	9,48
111	111	9,66	9,88	10,00	111	9,13	9,32
112	112	9,77	9,80	-		9,08	9,27
011	011	9,88	10,08	9,90	012	9,08	9,06
012	012	9,80	9,95	-		9,02	9,00

a – Resultados disponíveis na literatura, obtidos por Herrera *et al.* (HERRERA *et al.*, 2004), utilizando o nível de teoria B3LYP/6-311G(d,p)

O confômero de menor energia, **012**, mostrou-se com uma população elevada em todas as temperaturas estudadas (97% em 300 K). Por esta razão, foi proposto o esquema cinético, visando nas possibilidades de rotação únicas dos diedros, mostrado na **Figura 10**. O diagrama de energia, obtido no nível CCSD(T)/6-311++G(2d,2p)//B3LYP/6-311+G(2d,2p), é reportado na **Figura 11**. Da mesma forma que para a glicina em forma neutra, *scans* relaxados e rígidos foram realizados a fim de traçar os caminhos de menor energia que conectam os confômeros. Os pontos de sela caracterizados ao longo desses caminhos de interconversão são mostrados na **Figura 12**. Os valores de energia das barreiras de interconversão são mostradas na **Tabela 9**. Assim como a glicina neutra, todas as barreiras mostram valores maiores do que o valor da energia térmica (0,6 kcal mol⁻¹ a 300 K).

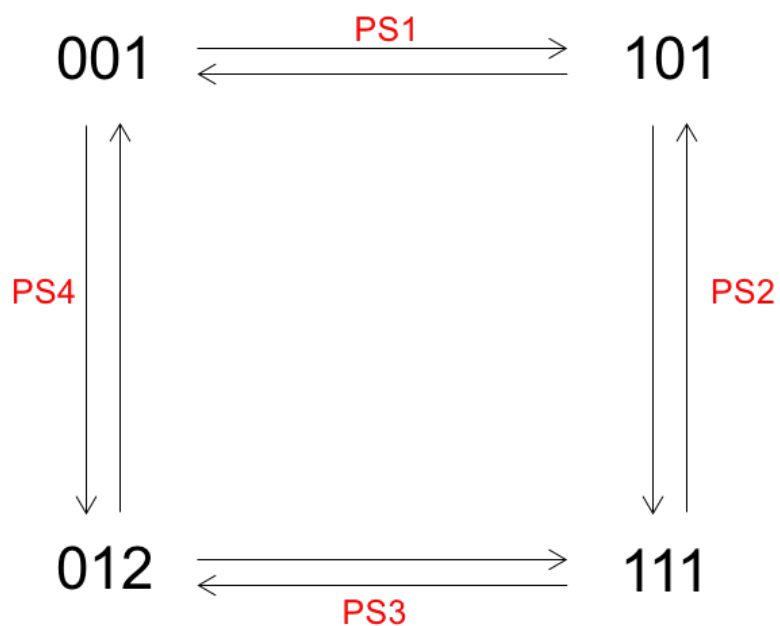


Figura 10. Esquema cinético de interconversão para o cátion radical glicina.

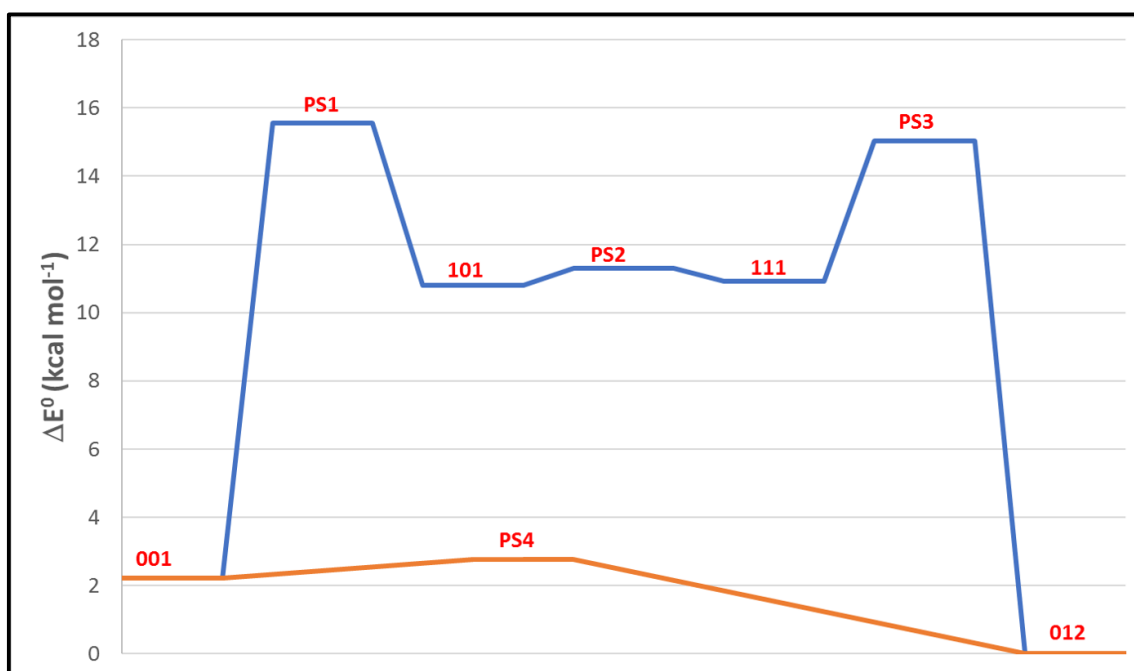


Figura 11. Diagrama de energia de interconversão entre cofômeros do cátion radical glicina, obtido em nível CCSD(T)/6-31++G(2d,2p)//B3LYP/6-31++G(2d,2p). Inclui as correções de ponto zero vibracional.

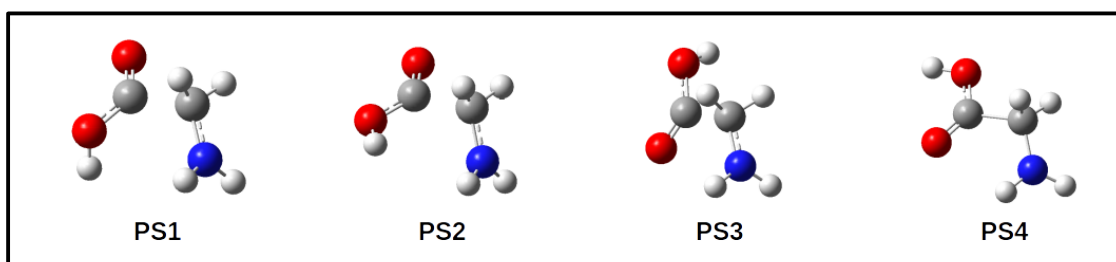


Figura 12. Pontos de sela para a interconversão dos confôrmeros do cátion radical glicina mostrados na **Figura 7**. Geometrias foram caracterizadas em nível B3LYP/6-311++G(2d,2p).

Tabela 9. Barreiras de energia para a interconversão, obtidas em níveis B3LYP e CCSD(T), com correção de energia ponto zero.

	Reações	$E^{0,B3LYP}$ (kcal mol ⁻¹)	$E^{0,CCSD(T)}$ (kcal mol ⁻¹)
PS1	001 ⇌ 101	11,16	15,55
PS2	101 ⇌ 111	6,27	11,29
PS3	012 ⇌ 111	10,76	15,03
PS4	001 ⇌ 012	0,69	2,77

Assim como no estudo da forma neutra, os coeficientes de velocidade para as reações de interconversão foram calculados, em uma faixa de temperatura de 50 até 300 K, utilizando a teoria do estado de transição convencional canônica e estes resultados são reportados na **Tabela 10**. Uma análise cinética do perfil de população foi realizada também para a forma cátion radical, utilizando o programa Kintecus e os resultados das simulações foram comparados com a população termodinâmica obtida pela equação de distribuição de Boltzmann. A simulação foi realizada com a concentração do segundo confôrmero de menor energia (**001**) começando a 1 mol cm⁻³, nas mesmas temperaturas estudadas no trabalho. O tempo de simulação variou entre 1x10⁻¹¹ segundo a 300 K e 8x10⁻⁰⁹ segundo a 50 K. Dessa vez, não houve inconsistência no método numérico, pois a reação de interconversão entre o confôrmero escolhido com maior concentração e o mínimo global (**012**) é termodinamicamente e cineticamente favorecida. As concentrações finais no equilíbrio, em todas as temperaturas, obedecem a porcentagem obtida no cálculo da população de Boltzmann, indicando que o esquema cinético de interconversões é válido. Os perfis de concentração são mostrados na **Figura 13**.

Tabela 10. Coeficientes de velocidade (s^{-1}) em diferentes temperaturas para as reações de interconversão estudadas na forma cátion radical

T (K)	PS1		PS2		PS3		PS4	
	001 \leftrightarrow 101		101 \leftrightarrow 111		012 \leftrightarrow 111		001 \leftrightarrow 012	
	Direta (s^{-1})	Inversa (s^{-1})	Direta (s^{-1})	Inversa (s^{-1})	Direta (s^{-1})	Inversa (s^{-1})	Direta (s^{-1})	Inversa (s^{-1})
50	$2,14 \times 10^{-45}$	$6,15 \times 10^{-08}$	$2,03 \times 10^{07}$	$3,27 \times 10^{07}$	$7,21 \times 10^{-52}$	$1,51 \times 10^{-04}$	$1,62 \times 10^{09}$	$3,59 \times 10^{-01}$
100	$9,37 \times 10^{-17}$	$5,18 \times 10^{02}$	$6,65 \times 10^{09}$	$4,30 \times 10^{09}$	$6,92 \times 10^{-20}$	$1,55 \times 10^{04}$	$6,52 \times 10^{10}$	$1,04 \times 10^{06}$
150	$3,97 \times 10^{-07}$	$1,25 \times 10^{06}$	$4,74 \times 10^{10}$	$2,15 \times 10^{10}$	$4,02 \times 10^{-09}$	$8,43 \times 10^{06}$	$2,47 \times 10^{11}$	$1,69 \times 10^{08}$
200	$2,83 \times 10^{-02}$	$6,64 \times 10^{07}$	$1,29 \times 10^{11}$	$4,73 \times 10^{10}$	$1,10 \times 10^{-03}$	$2,09 \times 10^{08}$	$4,95 \times 10^{11}$	$2,25 \times 10^{09}$
250	$2,43 \times 10^{01}$	$7,45 \times 10^{08}$	$2,36 \times 10^{11}$	$7,53 \times 10^{10}$	2,16	$1,47 \times 10^{09}$	$7,59 \times 10^{11}$	$1,09 \times 10^{10}$
300	$2,26 \times 10^{03}$	$3,82 \times 10^{09}$	$3,57 \times 10^{11}$	$1,02 \times 10^{11}$	$3,54 \times 10^{02}$	$5,49 \times 10^{09}$	$1,01 \times 10^{12}$	$3,16 \times 10^{10}$

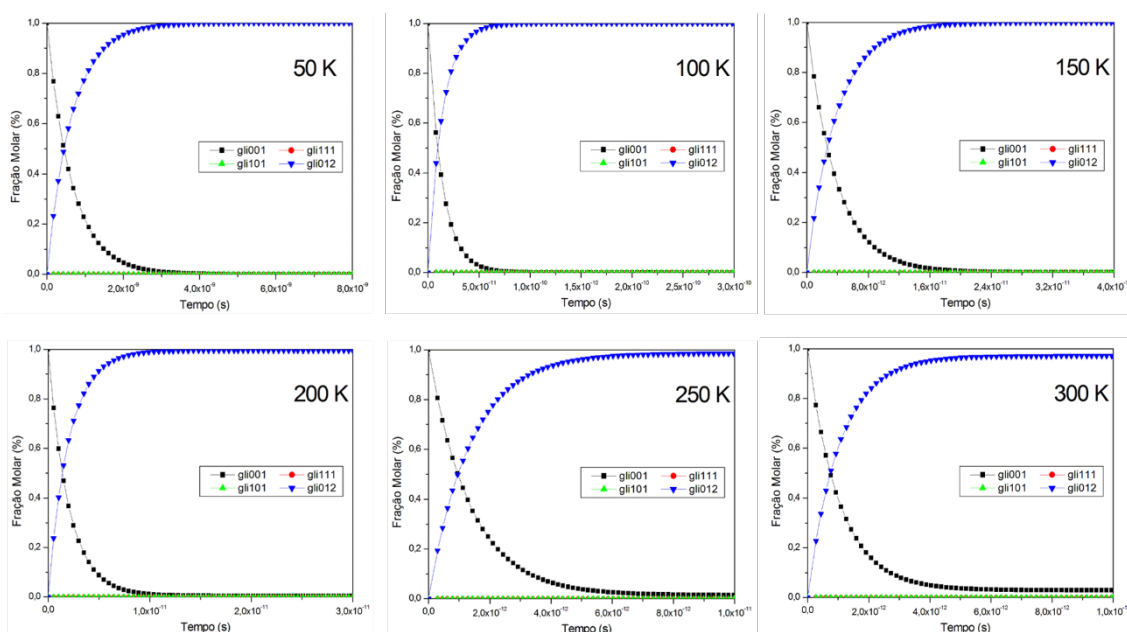


Figura 13. Simulações numéricas realizada no *software* kintecus para a análise cinética dos confôrmeros do cátion radical glicina

5.3 Conclusões Parciais

Como mostrado na seção 3.1, a análise conformacional da glicina já foi muito estudada. A diferença entre as denominações adotadas entre os confôrmeros, assim como o espectro conformacional propriamente dito, não seguem um padrão na literatura, o que dificulta uma comparação precisa deste. Denominar as conformações visando à alteração dos diedros e considerando somente as geometrias de mínimo identificadas, é uma

proposta deste trabalho e representa uma contribuição para a literatura no tocante à análise conformacional dos aminoácidos.

A análise de população pôde dar uma perspectiva sobre a abundância dos confôrmeros e a sugestão que a geometria de menor energia está muito mais presente (75% na forma neutra, a 300 K) comprovou que a análise da cinética de interconversão é necessária, pois antes de pensar no caminho de reação de decomposição, deve-se também considerar os caminhos de reação que os confôrmeros fazem entre si. Os resultados sugerem que mesmo que a glicina seja desorvida da superfície do gelo mantendo sua conformação dita em equilíbrio tautomérico com o zwitterion (**102**) (KIM et al., 2013), a interconversão é rápida em temperaturas acima de 150 K, atingindo o equilíbrio termodinâmico com um tempo de simulação de aproximadamente 300 segundos (150 K). A cinética de interconversão para as temperaturas estudadas, apresentada neste trabalho, pode contribuir para experimentos como o reportado por Liu e colaboradores (LIU et al., 2008), onde após a sublimação de amostras de α -, β - e γ -glicina, seria possível obter o polimorfo β -glicina a partir da cristalização dessa fase gasosa, tendo os autores indicado uma possível mudança estrutural, após a sublimação, como causadora desse acontecimento. As barreiras de interconversão, para ambas as formas estudadas, estão acima do valor de energia térmica ($0,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ a 300 K) indicando que a interconversão não acontecerá livremente, ou seja, os confôrmeros não podem ser encontrados em iguais populações na faixa de temperatura estudada.

Valores calculados para as energias de ionização se encontram na faixa 9,73 eV (energias de ionização vertical) e 9,00 eV (energias de ionização adiabática) obtidos em nível de teoria CCSD(T)/6-311++G(2d,2p)//B3LYP/6-311++G(2d,2p). Assim, o impacto de alguma partícula com valor de energia na faixa entre 9,0 e 10,0 eV poderá ser capaz de ionizar a molécula de glicina desorvida gerando, em fase gasosa, o cátion radical glicina, que deverá atuar como transiente nos processos de foto destruição. Quatro confôrmeros foram caracterizados para a forma catiônica, porém apenas um confôrmero apresentou abundância relativa significativa (**012**, com população de 97%, a 300 K e 100% em temperaturas mais baixas). Conclusões semelhantes às obtidas para o estudo da interconversão da glicina (forma neutra, estado eletrônico fundamental) são obtidas para o cátion radical, exceto que, como a barreira de interconversão do segundo confôrmero de menor energia (**001**) até o mínimo global **012** é pequena ($2,77 \text{ kcal mol}^{-1}$ em nível CCSD(T)), o tempo para interconversão será pequeno em qualquer temperatura (8×10^{-09}

segundos a 50 K). As simulações numéricas para a interconversão dos diferentes confôrmeros de glicina, nas formas estudadas, mostraram que a análise cinética está de acordo com a análise termodinâmica obtida pela distribuição de Boltzmann.

Os resultados apresentados neste capítulo abrem uma discussão maior acerca das possíveis transformações químicas que deverão ocorrer em consequência da ação dos fenômenos interestelares. Uma vez que tanto a glicina, em forma neutra e no estado eletrônico fundamental, quanto o cátion radical glicina podem ser formados a partir do impacto de fótons ou raios cósmicos com o gelo no ISM. Por isso, ambos devem ser considerados como espécies transientes para a formação de produtos oriundos de sua decomposição, em fase gasosa. O estudo das reações unimoleculares destes transientes serão apresentadas no próximo capítulo.

6 . RESULTADOS II – REAÇÕES UNIMOLECULARES

A partir dos resultados da análise conformacional apresentada no capítulo 5, caminhos reacionais foram propostos, a partir dos conformeros estudados e cálculos dos coeficientes de velocidade e parâmetros termodinâmicos foram realizados. Assim como no capítulo anterior, este capítulo foi dividido em duas seções (6.1 e 6.2), tratando da forma neutra e cátion radical glicina, respectivamente.

6.1 Glicina em Forma Neutra

A glicina pode seguir dois caminhos principais de decomposição unimolecular passando por pontos de sela: descarboxilação e desaminação. A partir destes, são formados os produtos CO_2 e CH_3NH_2 (descarboxilação) e NH_3 e α -lactona (desaminação).

A descrição de distâncias, ângulos de ligação e ângulos diedros é feita com base na numeração dos átomos, conforme apresentado na **Figura 14**.

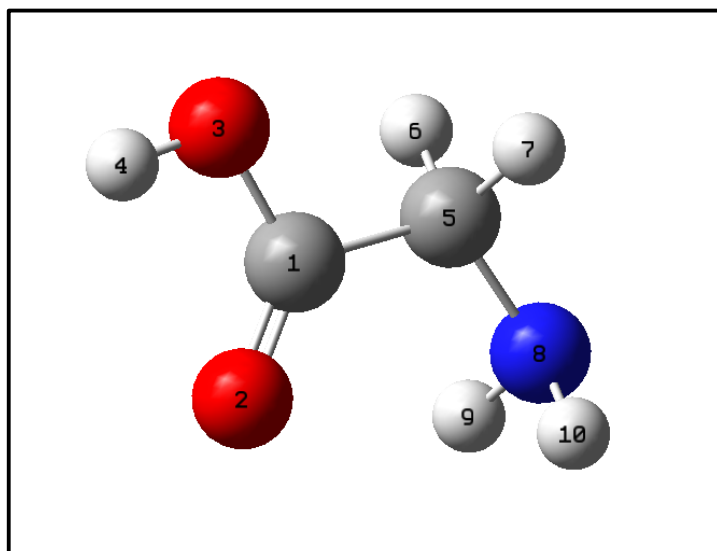


Figura 14. Geometria da glicina com a numeração dos átomos utilizada neste trabalho.

A reação de descarboxilação acontece via transferência de átomo de hidrogênio do grupo OH para o CH_2 com uma quebra da ligação C–C concomitante. Uma rápida análise nas geometrias dos conformeros da glicina mostra que nem todos podem ser

reativos, sendo somente aqueles com o ângulo do diedro HOCO perto de 180° , ou seja, confôrmeros com o primeiro dígito da denominação “1” (**101**, **111**, **102** e **112**). Um ponto de sela foi localizado para cada um desses confôrmeros, resultando em diferentes caminhos de reação. Todos os pontos de sela mantiveram as características conformacionais, a respeito dos ângulos diedros, do confôrmero de glicina de partida. O ponto de sela para a descarboxilação do confôrmero **101**, por exemplo, mostrou os ângulos diedros HOCO, $O_{(3)}CCN$ e $CCNH_{(9)}$ no valor de 180° , 0° e $63,4^\circ$, respectivamente (no confôrmero **101**, os mesmos ângulos são: 180° , 0° e $68,4^\circ$). Por outro lado, as distâncias interatômicas de OH e CC, assim como os ângulos HOC, OCC e CCN mudam significativamente, de 0,968 Å, 1,536 Å, $108,2^\circ$, $116,3^\circ$ e $119,3^\circ$, respectivamente (no reagente) para 1,289 Å, 1,956 Å, $65,9^\circ$, $104,2^\circ$ e $129,0^\circ$, respectivamente (no ponto de sela). Mudanças similares nos parâmetros geométricos para os outros pontos de sela de descarboxilação podem ser observadas na **Tabela 11**. Frequências imaginárias calculadas (em cm^{-1}) são: 2003i (**101-PS**), 1979i (**111-PS**), 1951i (**102-PS**) e 1946i (**112-PS**).

Caminhos de reação, mostrados na **Figura 15**, sugerem a conexão entre confôrmeros de glicina (**101**, **111**, **102** e **112**) para $\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{NH}_2$.

Tabela 11. Parâmetros geométricos (distâncias interatômicas em Angstroms e ângulos em graus) calculados em nível B3LYP/6-311++G(2d,2p) para confôrmeros da glicina e seus respectivos pontos de sela de descarboxilação.

	101	101-PS	111	111-PS	102	102-PS	112	112-PS
OH	0,968	1,289	0,964	1,301	0,980	1,326	0,964	1,319
CC	1,536	1,956	1,531	1,917	1,534	1,965	1,521	1,886
HOC	108,2	65,85	110,8	65,70	105,6	65,61	110,7	67,84
$O_{(2)}CC$	116,3	104,2	115,3	105,6	114,1	105,4	115,6	104,2
CCN	119,3	129,0	115,9	109,6	111,9	121,9	111,0	103,9
HOCC	-0,043	0,0	0,001	5,674	-1,213	0,001	-3,729	-6,191
$O_{(3)}CCN$	0,057	0,0	179,9	-130,7	7,113	0,009	166,6	127,2
$CCNH_{(9)}$	-68,36	-63,36	58,26	76,39	105,5	114,5	20,18	42,35

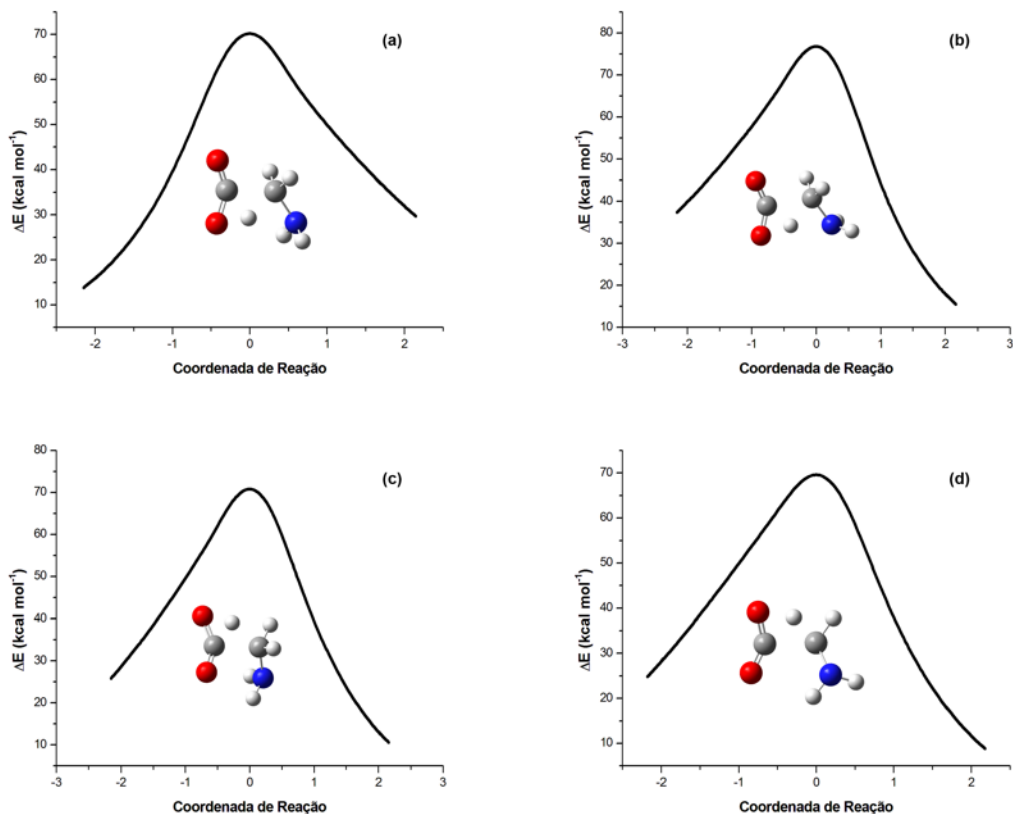


Figura 15. Caminhos de descarboxilação e seus respectivos pontos de sela calculados em nível B3LYP/6-311++G(2d,2p) para os seguintes confôrmeros da glicina: (a) **101**, (b) **102**, (c) **111** e (d) **112**.

Ao longo do caminho de desaminação, o átomo de hidrogênio (no grupo OH) é transferido para o grupamento NH_2 . A distância interatômica C–N aumenta enquanto a distância interatômica O–C diminui. É proposto, para o confôrmero reativo, que o ângulo diedro HOCO esteja o mais próximo possível de 180° , assim como o ângulo diedro OCCN deve estar próximo de 0° , para que assim, o átomo de hidrogênio possa realizar a ligação com o átomo de nitrogênio. Além disso, os átomos de hidrogênio no fragmento NH_2 devem estar opostos ao átomo de hidrogênio $\text{H}_{(4)}$ (no grupamento OH). Tais restrições de geometria limitam as possibilidades para os confôrmeros reativos para apenas o confôrmero **102**.

O ponto de sela para a desaminação mostrou uma frequência imaginária de $362,5i$. O ângulo $\text{O}_{(3)}\text{CC}$ e a distância de ligação C–O aumentam no ponto de sela, indicando o surgimento dos produtos NH_3 e α -lactona. O cálculo de IRC que corrobora estes movimentos e o ponto de sela caracterizado para a reação é mostrado na **Figura 16**.

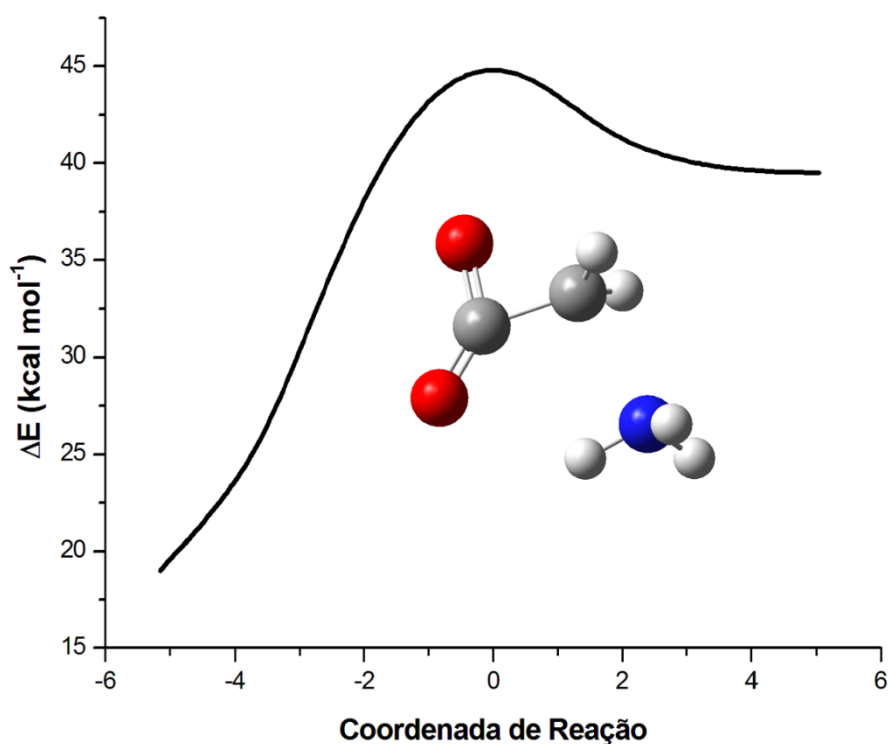


Figura 16. Caminho de desaminação partindo do confômero **102** da glicina na sua forma neutra e o ponto de sela da decomposição.

A seguir, na **Tabela 12**, são apresentados os valores de barreira de descarboxilação e desaminação, calculadas através das diferenças de energia eletrônica entre o ponto de sela e o confômero correspondente, com correções de energia de ponto zero vibracional. Os resultados foram obtidos em níveis B3LYP/6-311++G(2d,2p) e CCSD(T)/6-311++G(2d,2p)//B3LYP/6-311++G(2d,2p).

Tabela 12. Valores para as barreiras de descarboxilação e desaminação, obtidos em níveis B3LYP/6-311++G(2d,2p) e CCSD(T)/6-311++G(2d,2p)//B3LYP/6-311++G(2d,2p).

Reação	Reagente	$E^{0,B3LYP}$ (kcal mol ⁻¹)	$E^{0,CCSD(T)}$ (kcal mol ⁻¹)
Descarboxilação	102	70,89	75,15
	111	66,08	70,15
	101	65,55	69,36
	112	69,14	72,84
Desaminação	102	41,70	44,76

As alturas de barreira, calculados em B3LYP e CCSD(T), diferem de aproximadamente 4 kcal mol⁻¹. Embora os cálculos *single-point* em nível CCSD(T) alterem a energia (eletrônica absoluta) B3LYP dos confôrmeros em aproximadamente 1 hartree, a os valores de energia relativa se mantiveram próximos. Dessa forma, o cálculo CCSD(T) se mostra mais sensível ao ponto de sela do que aos mínimos locais ou globais, sendo, portanto, mais indicado para a estimativa da altura da barreira.

Foram realizados cálculos do parâmetro termodinâmico ΔH° , utilizando o programa *kcvt*, para as reações de descarboxilação e desaminação partindo dos respectivos confôrmeros, nas temperaturas estudadas. Os resultados foram obtidos através dos cálculos de otimização e IRC realizados no nível de teoria B3LYP/6-311+G(2d,2p), já reportados neste trabalho. Foram utilizados resultados de energia eletrônica dos pontos estacionários, obtidos através de cálculos *single-point* em nível CCSD(T). Os valores de ΔH° foram calculados considerando o confôrmero de menor energia (**011**) como ponto de partida e, devido a natureza negativa do valor de ΔH° , a descarboxilação se mostrou exotérmica enquanto a desaminação mostrou-se endotérmica. Os resultados são apresentados na **Tabela 13**.

Tabela 13. Valores de ΔH° para reações de descarboxilação e desaminação para cada temperatura estudada neste trabalho, considerando o confôrmero de menor energia (**011**). Valores foram obtidos em nível de teoria CCSD(T)/6-311+G(2d,2p)//B3LYP/6-311+G(2d,2p).

T (K)	Descarboxilação	Desaminação
	ΔH° (kcal mol ⁻¹)	ΔH° (kcal mol ⁻¹)
50	-6,96	42,72
100	-6,74	42,98
150	-6,59	43,16
200	-6,49	43,28
250	-6,42	43,36
300	-6,39	43,40

Partindo das propriedades moleculares em nível B3LYP/6-31++G(2d,2p) para confôrmeros reagentes e seus pontos de sela e das propriedades moleculares dos pontos não estacionários ao longo de cada caminho de reação, coeficientes de velocidade variacionais canônicos foram calculados para os distintos caminhos de reação de descarboxilação e para a reação de desaminação, partindo dos respectivos confôrmeros reagentes, diferentemente dos cálculos de ΔH° , onde a referência foi o mínimo global, **011**. Para os cálculos, foram considerados 10 pontos do caminho de reação antes e depois do ponto de sela, sendo 21 pontos no total (incluindo o ponto de sela). Foram realizados cálculos *single-point* em nível de teoria CCSD(T) nos pontos estacionários e, também, nos pontos não estacionários considerados no caminho de reação. Os coeficientes de velocidade para diferentes temperaturas (50 – 300 K) para os caminhos de descarboxilação e desaminação, para cada um dos confôrmeros reagentes, assim como os parâmetros de Arrhenius obtidos para essa faixa de temperaturas, são mostrados na **Tabela 14**.

Tabela 14. Coeficientes de velocidade (s^{-1}) e parâmetros de Arrhenius (A, em s^{-1} e E_a , em $kcal\ mol^{-1}$) para os caminhos de descarboxilação e desaminação em diferentes temperaturas, indicando o respectivos confôrmeros reagentes, calculados a partir de resultados CCSD(T)/6-311++G(2d,2p)//B3LYP/6-311++G(2d,2p).

T (K)	Coeficientes de velocidade (s^{-1})				
	Descarboxilação				Desaminação
	102	111	101	112	102
50	$\exp(-729,0)$	$2,76 \times 10^{-296}$	$5,34 \times 10^{-292}$	$2,08 \times 10^{-288}$	$8,50 \times 10^{-187}$
100	$1,00 \times 10^{-152}$	$3,15 \times 10^{-142}$	$4,85 \times 10^{-140}$	$2,21 \times 10^{-138}$	$1,71 \times 10^{-87}$
150	$9,58 \times 10^{-98}$	$8,31 \times 10^{-91}$	$2,73 \times 10^{-89}$	$2,53 \times 10^{-88}$	$2,79 \times 10^{-54}$
200	$3,50 \times 10^{-70}$	$4,63 \times 10^{-65}$	$7,30 \times 10^{-64}$	$2,90 \times 10^{-63}$	$1,32 \times 10^{-37}$
250	$1,34 \times 10^{-53}$	$1,37 \times 10^{-49}$	$1,41 \times 10^{-48}$	$3,28 \times 10^{-48}$	$1,47 \times 10^{-27}$
300	$1,64 \times 10^{-42}$	$2,91 \times 10^{-39}$	$2,28 \times 10^{-38}$	$3,68 \times 10^{-38}$	$7,87 \times 10^{-21}$
A (s^{-1})	$1,00 \times 10^{13}$	$5,99 \times 10^{12}$	$9,10 \times 10^{12}$	$3,48 \times 10^{12}$	$8,35 \times 10^{12}$
E_a ($kcal\ mol^{-1}$)	75,42	70,55	69,61	68,69	45,54

As reações de descarboxilação, apesar de serem termodinamicamente favorecidas, como visto na **Tabela 13**, são impedidas pelas barreiras, mostrando baixos valores de coeficientes de velocidade se comparados aos da reação de desaminação. É importante observar que o confômero **011** (termodinamicamente favorecido) não é reagente para nenhuma das reações de decomposição propostas, sendo o confômero **102** o reagente de menor energia que é ponto de partida para a descarboxilação e desaminação. Partindo deste confômero (**102**), a reação cineticamente favorecida (desaminação) possui um tempo de meia-vida de $2,83 \times 10^{12}$ anos a 300 K, enquanto a reação de descarboxilação, que é termodinamicamente favorecida, possui um tempo de meia-vida de $1,36 \times 10^{34}$ anos, também a 300 K.

Além das possibilidades das reações com ponto de sela, foram propostas reações de dissociação para uma melhor análise de qual canal de decomposição é mais favorecido. Para isto, os seguintes canais de reação foram estudados:



Porém, os fragmentos COCH_2NH_2 , CH_2NH_2 , HOCOCH_2 , HOCOCHNH_2 , HOCOCH_2NH e $\text{OCOCH}_2\text{NH}_2$ têm suas possíveis geometrias variando de acordo com a geometria dos confômeros de partida escolhido. Por exemplo, a geometria de COCH_2NH_2 pode mudar, se o reagente for o confômero **111**, **011**, **101** ou **001**. Sendo assim, os fragmentos serão apresentados de acordo com as possibilidades conformacionais que as estruturas reagentes podem trazer. Para uma melhor visualização, os fragmentos estão sendo apresentados na **Figura 17**.

Na **Figura 17**, cada fragmento é apresentado com a numeração de seus diedros que é possível identificar na estrutura e com um ou mais “X” em sua denominação. Isso

significa que o confôrmero reagente possui diedros relativos à numeração já escrita e pode ter qualquer uma das numerações possíveis na posição em que o “X” for colocado. Tomando como exemplo o fragmento COCH₂NH₂ (X11), os possíveis confôrmeros reagentes que podem originar este fragmento são os que possuem o primeiro número 1 ou 0 (confôrmeros com ângulo diedro próximo de ±180° ou 0°), o segundo número 1 (confôrmeros com ângulo diedro próximo de ±180°) e terceiro número igual a 1 (confôrmeros com ângulo diedro igual a 60°). Logo, as possibilidades se restringem aos confôrmeros denominados 011 e 111 variando somente o “X” da denominação. Cada fragmento foi otimizado no nível de teoria B3LYP/6-311++G(2d,2p) e um cálculo *single-point* foi realizado em nível CCSD(T)/6-311++G(2d,2p).

Os limites de dissociação foram obtidos através da diferença de energia dos fragmentos e dos possíveis confôrmeros de partidas. Todos os valores de energia incluem correções de energia de ponto zero vibracional e estão apresentados na **Tabela 15**.

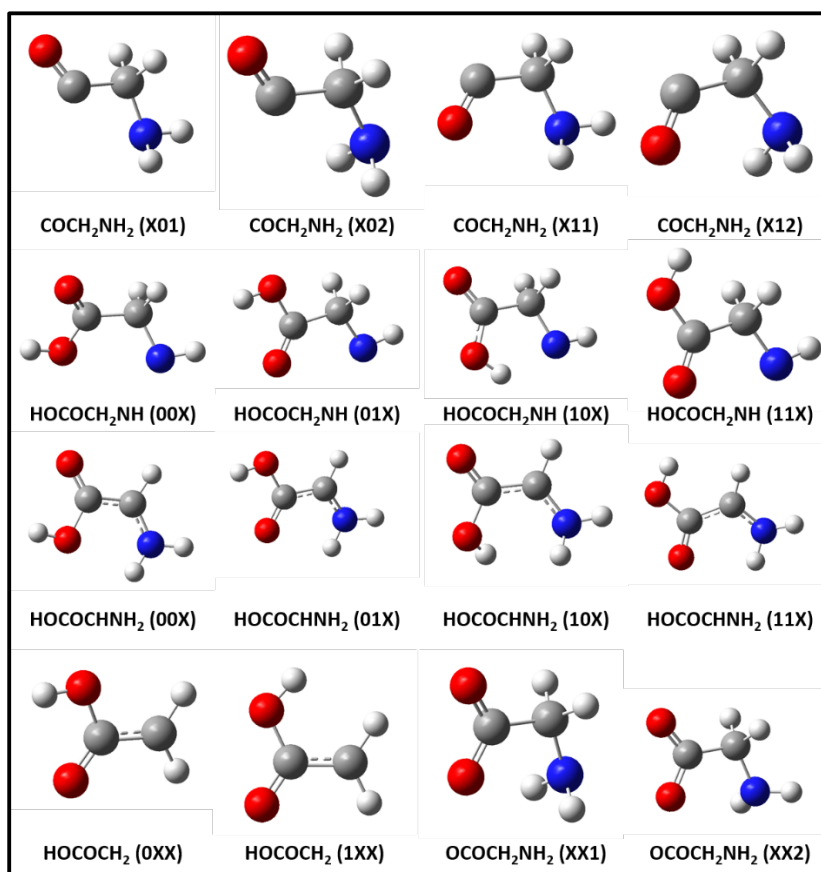


Figura 17. Fragmentos resultantes das dissociações propostas estudadas, otimizados em nível B3LYP/6-311++G(2d,2p) de teoria.

Tabela 15. Limites de dissociação para as reações de dissociação estudadas. Todos os resultados foram calculados em nível CCSD(T)/6-311++G(2d,2p)//B3LYP/6-311++G(2d,2p).

Produtos de Dissociação	Possíveis Confômeros Reagentes	Limite de Dissociação (kcal mol⁻¹)
OH + COCH₂NH₂ (X11)	011	103,89
	111	99,12
OH + COCH₂NH₂ (X12)	112	95,68
	012	100,47
OH + COCH₂NH₂ (X01)	101	97,93
	001	102,17
OH + COCH₂NH₂ (X02)	102	101,42
	002	99,96
Produtos de Dissociação	Possíveis Confômeros Reagentes	Limite de Dissociação (kcal mol⁻¹)
HOCO + CH₂NH₂	001	80,59
	011	82,31
	101	76,35
	111	77,53
	002	79,70
	012	81,09
	102	81,16
	112	76,29
Produtos de Dissociação	Possíveis Confômeros Reagentes	Limite de Dissociação (kcal mol⁻¹)
NH₂ + HOCOCH₂ (0XX)	011	77,10
	012	75,88
	001	75,38
	002	74,50
NH₂ + HOCOCH₂ (1XX)	111	77,51
	112	76,27
	101	76,33
	102	81,14

Tabela 15 – continuação. Limites de dissociação para as reações de dissociação estudadas. Todos os resultados foram calculados em nível CCSD(T)/6-311++G(2d,2p)//B3LYP/6-311++G(2d,2p) de teoria.

Produtos de Dissociação	Possíveis Confôrmers Reagentes	Limite de Dissociação (kcal mol⁻¹)
H + OCOCH₂NH₂ (XX1)	001	104,72
	011	106,44
	101	100,48
	111	101,66
H + OCOCH₂NH₂ (XX2)	002	106,22
	012	107,61
	102	107,68
	112	102,81
Produtos de Dissociação	Possíveis Confôrmers Reagentes	Limite de Dissociação (kcal mol⁻¹)
H + HOCOCHNH₂ (11X)	111	79,05
	112	77,81
H + HOCOCHNH₂ (00X)	001	78,42
	002	77,54
H + HOCOCHNH₂ (01X)	011	78,70
	012	77,48
H + HOCOCHNH₂ (10X)	101	82,05
	102	86,86
Produtos de Dissociação	Possíveis Confôrmers Reagentes	Limite de Dissociação (kcal mol⁻¹)
H + HOCOCH₂NH (00X)	001	97,75
	002	96,86
H + HOCOCH₂NH (01X)	011	99,39
	012	98,17
H + HOCOCH₂NH (10X)	101	91,50
	102	96,31
H + HOCOCH₂NH (11X)	111	100,35
	112	99,11

Das reações de decomposição propostas anteriormente, a reação de desaminação, partindo do confômero **102**, possui a menor barreira ($44,76 \text{ kcal mol}^{-1}$), enquanto a descarboxilação partindo do mesmo confômero possui uma altura de barreira de $75,15 \text{ kcal.mol}^{-1}$. O menor limite de dissociação para o confômero **102** é de $81,14 \text{ kcal mol}^{-1}$, que é a reação que forma os produtos NH_2 e HOCOCH_2 . Sendo assim, a reação de desaminação é mais favorecida cineticamente, dentre todas as propostas apresentadas.

Na **Tabela 16** são apresentados os valores de limite de dissociação para as seis reações estudadas, tendo como referência o confômero de menor energia (**011**) e considerando, quando há mais de uma possibilidade conformacional de algum dos produtos, a soma de menor energia dos fragmentos resultantes.

Tabela 16. Valores de limite de dissociação para cada uma das reações propostas, considerando a soma de produtos de menor energia para cada reação, partindo do mínimo global (**011**). Cálculos realizados em nível CCSD(T)/6-311++G(2d,2p)//B3LYP/6-311++G(2d,2p) de teoria.

Produtos de Dissociação	Limite de Dissociação (kcal mol^{-1})
H + OCOCH₂NH₂	106,44
OH + COCH₂NH₂	101,69
H + HOCOCH₂NH	97,46
HOCO + CH₂NH₂	82,31
H + HOCOCHNH₂	78,70
NH₂ + HOCOCH₂	77,10

Foi proposto um caminho de reação cineticamente favorecido, partindo do confômero de menor energia, **011** e interconvertendo até o confômero reativo **102**. Sendo assim, três interconversões acontecem antes da reação de desaminação, passando pelos pontos de sela denominados no trabalho como: **PS4**, **PS5** e **PS7**. A **Figura 18** ilustra todo o caminho de reação proposto e pode ser notado que a etapa lenta é a desaminação do confômero **102**, devido à elevada altura da barreira. Para a obtenção do coeficiente de velocidade global, levando em consideração as interconversões e a reação de decomposição mais favorecida, foi utilizada a seguinte equação (FERNÁNDEZ-RAMOS, 2007):

$$k_{global}(T) = \frac{k_b T}{h} \frac{Q^\ddagger}{\sum_i q_i e^{\frac{-E_i}{RT}}} e^{\frac{-V^\ddagger}{RT}} \quad (8)$$

onde V^\ddagger se refere ao valor da barreira de decomposição relativa ao confômero reativo, q_i a função de partição para cada confômero, E_i é a energia de cada confômero relativa ao confômero reativo e Q^\ddagger a função de partição para o estado de transição da decomposição. Esta equação traz a vantagem de considerar não somente um confômero reativo, mas uma distribuição de conformações. As funções de partição do estado de transição variacional e de cada um dos confômeros que estão na reação global nas temperaturas estudadas foram obtidas através de um cálculo de interpolação das propriedades moleculares ao longo da coordenada de reação, realizado no programa *kcvt*. A **Tabela 17** mostra os coeficientes de velocidade para o caminho global proposto e a **Figura 19** mostra o gráfico de Arrhenius para o caminho de reação.

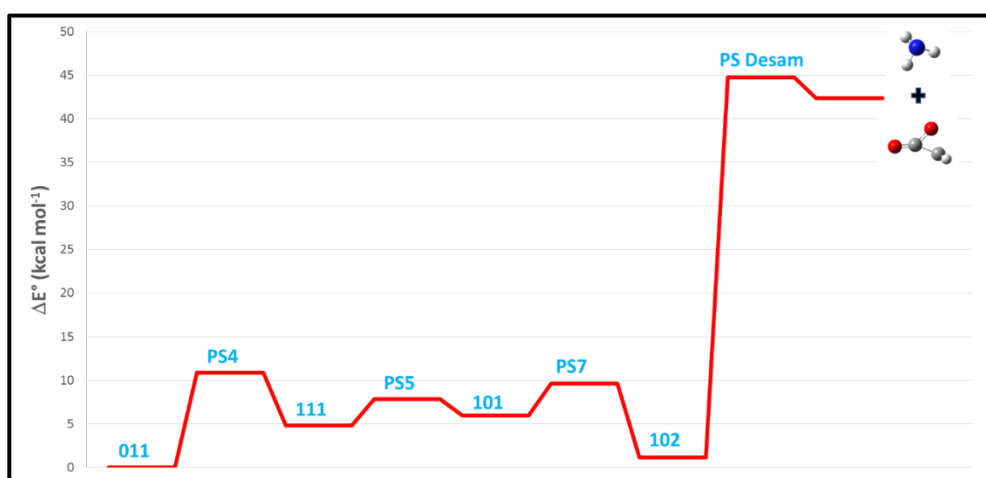


Figura 18. Caminho de reação global proposto para a decomposição da glicina na forma neutra.

Tabela 17. Coeficientes de velocidade para a reação global proposta para a glicina neutra, partindo do mínimo global (011) até os produtos de desaminação, nas temperaturas estudadas.

T(K)	k(s ⁻¹)
50	2,17x10 ⁻¹⁸⁹
100	8,26x10 ⁻⁸⁹
150	3,36x10 ⁻⁵⁵
200	2,38x10 ⁻³⁸
250	3,28x10 ⁻²⁸
300	1,97x10 ⁻²¹

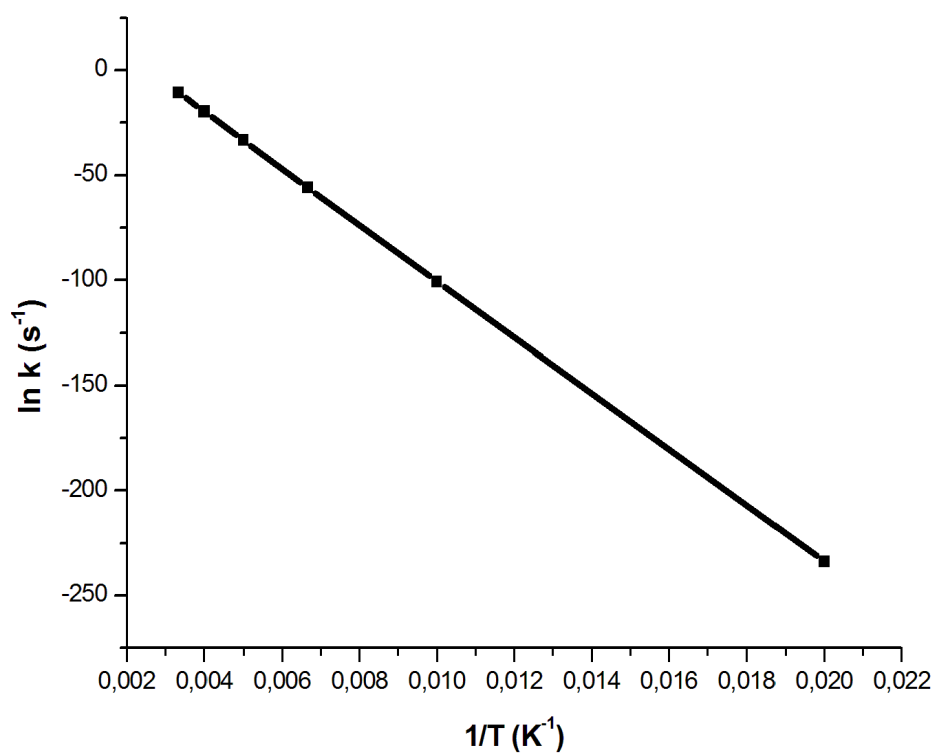


Figura 19. Gráfico de Arrhenius para o caminho de reação global proposto.

6.2 Cátion Radical Glicina

A tentativa de localização do ponto de sela respectivo à descarboxilação foi procedida da mesma maneira que na forma neutra: via transferência de hidrogênio do grupamento OH para o CH₂, junto com a quebra da ligação C–C, sendo escolhido os confôrmeros que apresentam o ângulo diedro HOCO próximo a 180° (primeiro número da denominação igual a **1**), tendo os confôrmeros **101** e **111** se encaixando nessa proposta. Porém, nas tentativas de localização do ponto de sela do confôrmero **101**, a transferência de hidrogênio intramolecular aconteceu se saindo do grupo OH e indo para o grupo NH₂ e quebrando a ligação a ligação C–C, obtendo como produtos CO₂ e (CH₂NH₃)⁺. As tentativas de obtenção de um ponto de sela partindo do confôrmero **111** não obtendo sucesso, reafirmando assim que a transferência de hidrogênio intramolecular para o cátion radical glicina não ocorre indo para o grupo CH₂. Devido aos produtos formados partindo do confôrmero **101**, pode-se concluir que não há reação de desaminação com ponto de sela, pois não há a quebra da ligação N–C, sendo esta reação somente acontecendo via dissociação. O ponto de sela obtidos manteve os mesmos ângulos dos diedros HOCO e O₍₃₎CCN (0° e 180 respectivamente), mas o diedro CCNH mostrou uma diferença na angulação, pois o grupo NH₂ é planar na forma catiônica (com uma variação de 163,73° na forma neutra para -179,988° na forma cátion radical, para o confôrmero **012**). O grupamento NH₂ não é tão plano no ponto de sela como no único confôrmero reagente (**101**). As distâncias interatômicas OH e CC, assim como os ângulos HOC, O₍₃₎CC e CCN mudam na forma catiônica, de 0,970 Å, 1,741 Å, 114,2 Å, 114,2 Å, 112,9 Å, respectivamente no reagente para 1,080 Å, 2,362 Å, 107,8 Å, 111,6 Å e 94,20 Å no ponto de sela. A barreira da reação (expressa como a diferença de energia entre o ponto de sela e o reagente, corrigida por energia de ponto zero), obtida em níveis B3LYP e CCSD(T) são: 8,26 e 7,01 kcal mol⁻¹ respectivamente. A frequência imaginária para a reação é 745,6i e o caminho de reação é mostrado na **Figura 20**. De maneira semelhante à forma neutra, foram realizados cálculos para os coeficientes de velocidade variacionais canônicos para descarboxilação do cátion radical glicina, tendo como referência o confôrmero reativo (**101**). Parâmetros termodinâmicos para a reação de descarboxilação foram calculados em relação ao confôrmero de menor energia (**012**). A descarboxilação mostrou-se exotérmica para o cátion radical. Estes valores estão sendo reportados na **Tabela 18**.

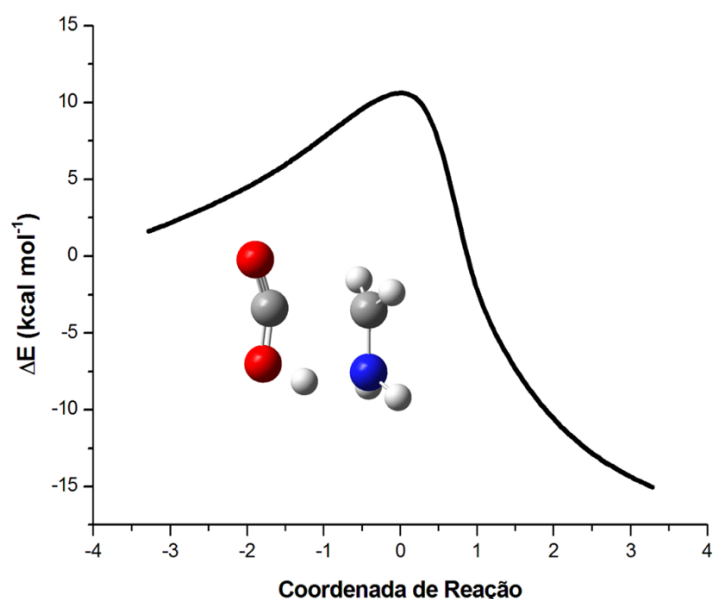


Figura 20. Caminho de reação e ponto de sela para a descarboxilação do cátion radical partindo do conformero **101**.

Tabela 18. Valores de coeficientes de velocidade (s^{-1}) e de ΔH° ($kcal\ mol^{-1}$) para a reação de descarboxilação para cada temperatura estudada neste trabalho, considerando o conformero reativo (**101**). Os valores de ΔH° foram obtidos em relação ao conformero de menor energia (**012**). Valores foram obtidos em nível de teoria CCSD(T)/6-311+G(2d,2p)//B3LYP/6-311+G(2d,2p).

T (K)	$k(s^{-1})$	ΔH° ($kcal\ mol^{-1}$)
50	$1,83 \times 10^{-22}$	-11.21
100	$3,47 \times 10^{-05}$	-10.90
150	$2,30 \times 10^{01}$	-10.65
200	$2,00 \times 10^{04}$	-10.47
250	$1,19 \times 10^{06}$	-10.35
300	$1,83 \times 10^{07}$	-10.30
A (s^{-1})	$1,00 \times 10^{13}$	
Ea (kcal/mol)	7,96	

Antes da apresentação das dissociações, foi proposto um caminho de reação global, partindo do conformero de menor energia (**012**) e indo até os produtos de descarboxilação. O intuito da apresentação desses dados é uma melhor análise junto com

as dissociações que foram propostas. Esse caminho de reação é apresentado na **Figura 21**.

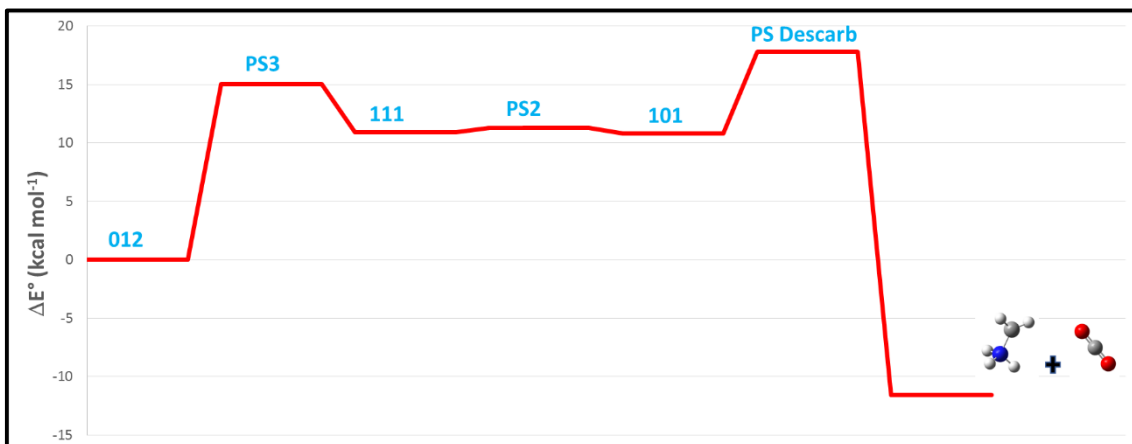


Figura 21. Caminho reacional partindo do conformero de menor energia (**012**) indo até os produtos de descarboxilação.

Inicialmente, para a análise das possibilidades de dissociação, foram propostas as mesmas reações estudadas para a forma neutra apresentadas na seção 6.2 (R1 – R6). Primeiramente, foi feita uma análise das cargas de Mulliken da molécula do cátion radical glicina, calculadas como implementado no programa Gaussian 09 e visualizado no programa GaussView 5. Como pode ser visto na **Figura 22**, a parte da molécula correspondente ao grupamento NH₂ é mais positivo do que o restante da molécula. Devido a isso, nas dissociações, o fragmento que possuísse o fragmento NH₂ seria o escolhido para ter a carga alocada.

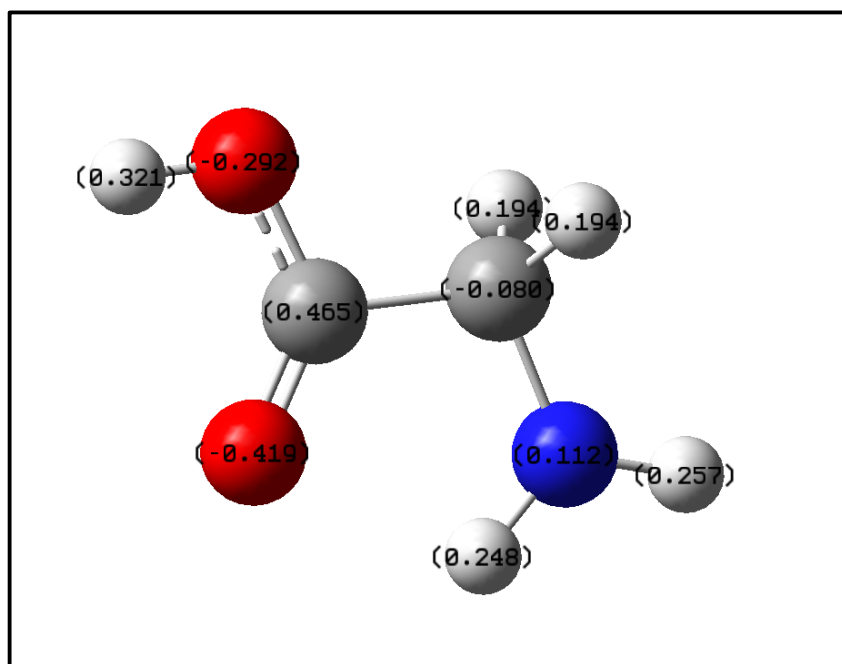


Figura 22. Distribuição das Cargas de Mulliken na glicina cátion radical, tomando como exemplo o confôrmere denominado como **012**.

Nas otimizações dos fragmentos resultantes das dissociações, foi observado que nem todos os produtos otimizados na forma neutra foram obtidos quando com uma carga positiva explicitada no cálculo. Por isso, foi feita uma análise dos prováveis fragmentos em que o cálculo de otimização estava levando e, dentre as possibilidades, foi considerada a decomposição com o menor valor de limite de dissociação. Sendo assim, os fragmentos $[\text{COCH}_2\text{NH}_2]^+$ e $[\text{HOCOCH}_2\text{NH}]^+$ se dissociaram, quando com uma carga positiva, para os produtos $\text{CO} + [\text{CH}_2\text{NH}_2]^+$ e $\text{CO}_2 + [\text{CH}_2\text{NH}_2]^+$, respectivamente. Com essas considerações, os seguintes produtos de dissociação para o cátion radical glicina foram propostos.



Dentre estas reações (R7 – R12) somente os fragmentos $[\text{HOCOCHNH}_2]^+$ e $[\text{HOCOCH}_2]^+$ mostraram-se com diferentes possibilidades conformacionais. O fragmento $[\text{OCOCH}_2\text{NH}_2]^+$ teve sua estrutura modificada com a carga positiva, perdendo assim, os graus de liberdades referentes aos ângulos diedros quando na forma neutra. Os fragmentos são apresentados na **Figura 23**. Os valores para as energias de dissociação para as reações propostas são reportados na **Tabela 19**. Os valores de limite de dissociação, considerando como conformero de partida o mínimo global, está sendo mostrado na **Tabela 20**.

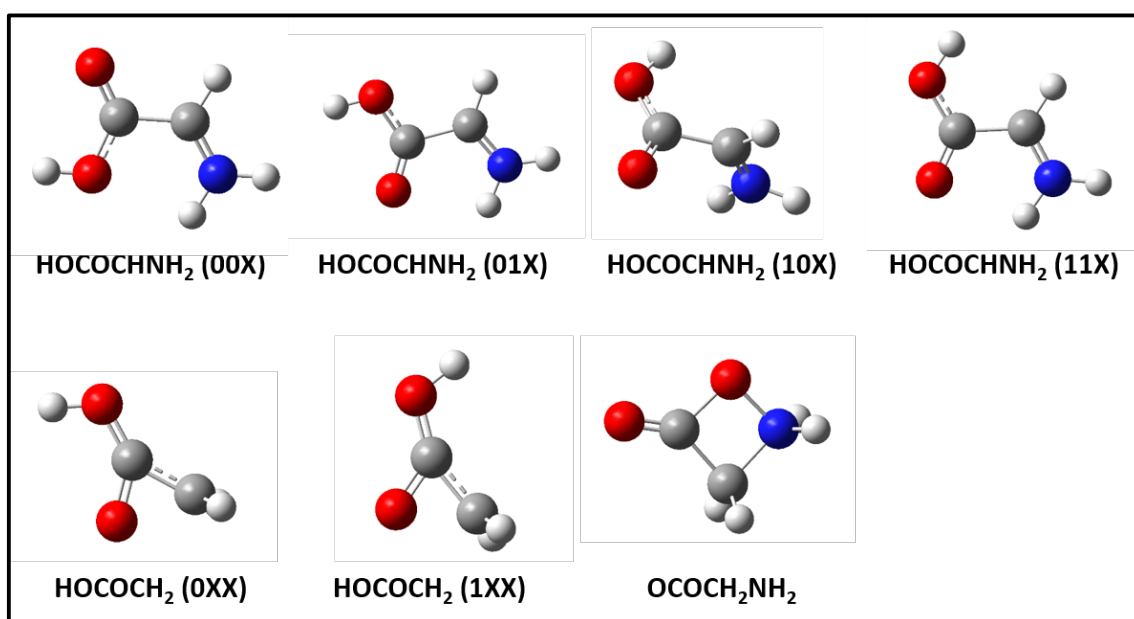


Figura 23. Geometrias de alguns fragmentos catiônicos resultantes das dissociações propostas nas reações R7 – R12.

Tabela 19. Limites de dissociação para as reações propostas para o cátion radical (R7 – R12), considerando as possibilidades conformacionais do fragmento e reagente, quando possível.

Produtos de Dissociação	Possíveis Confômeros Reagentes	Limite de Dissociação (kcal mol⁻¹)
OH + CO + [CH₂NH₂]⁺	001	31,62
	012	33,84
	101	23,05
	111	22,93
Produtos de Dissociação	Possíveis Confômeros Reagentes	Limite de Dissociação (kcal mol⁻¹)
HOCO + [CH₂NH₂]⁺	001	13,11
	012	15,32
	101	4,54
	111	4,41
Produtos de Dissociação	Possíveis Confômeros Reagentes	Limite de Dissociação (kcal mol⁻¹)
HOCOCH₂ (0XX) + [NH₂]⁺	001	149,77
	012	151,98
HOCOCH₂ (0XX) + [NH₂]⁺	101	146,38
	111	146,25
Produtos de Dissociação	Possíveis Confômeros Reagentes	Limite de Dissociação (kcal mol⁻¹)
H + [HOCOCHNH₂ (00X)]⁺	001	27,96
H + [HOCOCHNH₂ (01X)]⁺	012	28,16
H + [HOCOCHNH₂ (10X)]⁺	101	31,25
H + [HOCOCHNH₂ (11X)]⁺	111	26,23

Tabela 19 – continuação. Limites de dissociação para as reações propostas para o cátion radical (R7 – R12), considerando as possibilidades conformacionais do fragmento e reagente, quando possível.

Produtos de Dissociação	Possíveis Confôrmers Reagentes	Limite de Dissociação (kcal mol ⁻¹)
H + CO₂ + [CH₂NH₂]⁺	001	13,62
	012	15,83
	101	5,05
	111	4,92
Produtos de Dissociação	Possíveis Confôrmers Reagentes	Limite de Dissociação (kcal mol ⁻¹)
H + [OCOCH₂NH₂]⁺	001	83,39
	012	85,61
	101	74,82
	111	74,70

Tabela 20. Limites de dissociação das reações propostas para o cátion radical (R7 – R12) tendo o mínimo global (**012**) como referência.

Produtos de Dissociação	Limite de Dissociação (kcal mol ⁻¹)
OH + CO + [CH₂NH₂]⁺	33,84
HOCO + [CH₂NH₂]⁺	15,32
HOCOCH₂ + [NH₂]⁺	151,98
H + [HOCOCHNH₂]⁺	28,16
H + CO₂ + [CH₂NH₂]⁺	15,83
H + [OCOCH₂NH₂]⁺	85,61

Ao analisar os resultados reportados na **Tabela 19**, é visto que a reação formando os produtos HOCO + [CH₂NH₂]⁺ (R8) possui o menor limite de dissociação. Porém, R8 e R11 têm uma diferença de limite de dissociação de apenas 0,5 kcal mol⁻¹. Sendo assim, podemos concluir que os produtos de R8 continuem seu caminho de reação até os produtos de R11. Então, comparando com a descarboxilação apresentada previamente e todas as dissociações estudadas, R11 foi considerado como o caminho mais favorecido

para o cátion radical. O caminho de reação, partindo do confôrmero de menor energia (**012**) e indo para a dissociação mais favorecida, juntamente com a reação de descarboxilação apresentada são mostradas na **Figura 24**.

Ao fazer uma análise do caminho de reação preferencial para o cátion radical glicina, é visto que a etapa lenta da reação é pela primeira barreira de interconversão, partindo do mínimo global (**PS3**). Logo, pode-se concluir que, utilizando a equação, apresentada novamente, a seguir:

$$k_{global}(T) = \frac{k_b T}{h} \frac{Q^\ddagger}{\sum_i q_i e^{\frac{-E_i}{RT}}} e^{\frac{-V^\ddagger}{RT}}$$

a etapa determinante para o cálculo do coeficiente de velocidade global será determinada pela interconversão que parte do confôrmero **102** até o **111**. Sendo assim, os coeficientes de velocidade para a descarboxilação e dissociação mais favorecida são calculados tendo o mínimo global (**012**) como reagente. Os coeficientes de velocidade para a descarboxilação, dissociação mais favorecida (ambas partindo direto do confôrmero **012**) e para o caminho de reação global proposto (partindo de uma distribuição de confôrmeros em equilíbrio na dada temperatura e tendo a dissociação como reação final) são reportados na **Tabela 21**. O gráfico de Arrhenius para o caminho de reação global é mostrado na **Figura 25**.

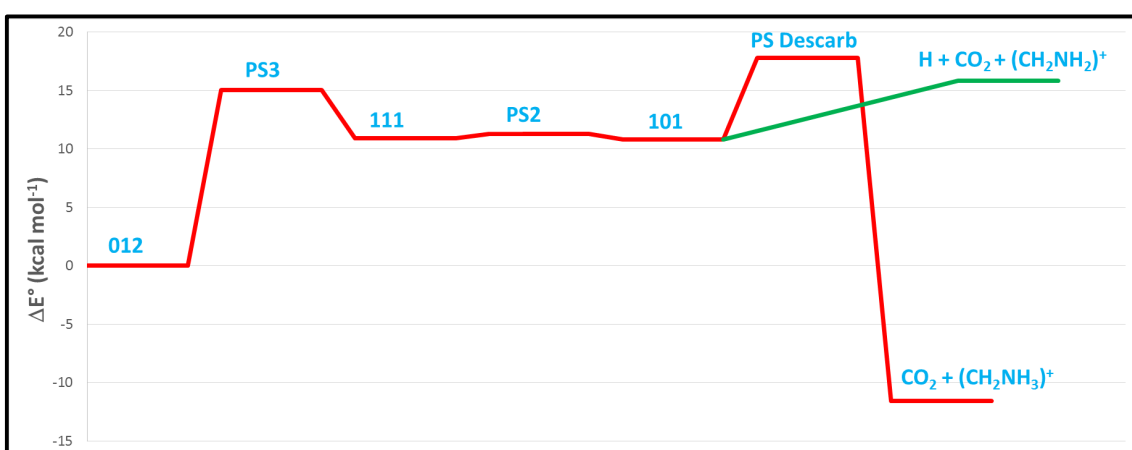


Figura 24. Caminho de reação global para a descarboxilação e dissociação mais favorável, partindo do mínimo global (**012**)

Tabela 21. Coeficientes de velocidade para as reações de descarboxilação, dissociação e para reação global mais favorável (com a reação de dissociação como reação final) tendo como partida o mínimo global (012).

T(K)	$k_{\text{descarboxilação}}(\text{s}^{-1})^a$	$k_{\text{dissociação}}(\text{s}^{-1})^a$	$k_{\text{dissociação}}(\text{s}^{-1})^b$
50	$1,40 \times 10^{-69}$	$2,40 \times 10^{-56}$	$4,54 \times 10^{-55}$
100	$1,00 \times 10^{-28}$	$1,60 \times 10^{-21}$	$6,30 \times 10^{-21}$
150	$5,00 \times 10^{-15}$	$1,20 \times 10^{-09}$	$2,57 \times 10^{-09}$
200	$3,80 \times 10^{-08}$	$1,40 \times 10^{-03}$	$2,02 \times 10^{-03}$
250	$5,50 \times 10^{-04}$	6,70	7,36
300	$3,40 \times 10^{-01}$	$2,00 \times 10^{03}$	$1,73 \times 10^{03}$

a: coeficientes de velocidade calculados considerando população de 100% do confômero 012.

b: coeficientes de velocidade calculados considerando a distribuição de confômeros em equilíbrio em cada temperatura.

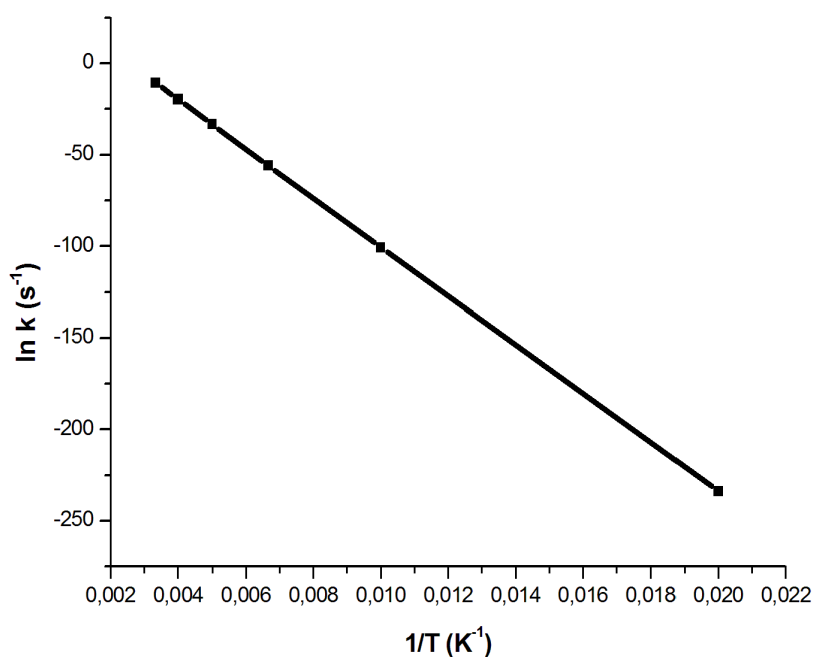


Figura 25. Gráfico de Arrhenius para a reação de decomposição mais favorável para a forma cátion radical.

6.3 Conclusões Parciais

Como observado no capítulo anterior, o confômero de menor energia em ambas as formas apresentadas neste trabalho tem população predominante nas temperaturas estudadas e, por esse motivo, reações de interconversão foram propostas. Na forma neutra, a reação cineticamente favorecida foi a desaminação, com uma barreira de 44,76 kcal mol⁻¹ em relação ao confômero reagente **102**. Foram realizados cálculos dos coeficientes de velocidade global para o caminho de reação proposto, que parte do confômero de menor energia, **011**, e pôde ser observado que os valores são pequenos nas temperaturas estudadas. Sendo assim, o tempo de meia vida para a reação global de decomposição da glicina neutra é de 1,13x10¹³ anos a 300 K, o que corrobora os resultados experimentais de Pernet e colaboradores (PERNET et al., 2013), onde não foi observada NH₃ entre os produtos formados. Para a forma catiônica, a reação mais favorecida foi a dissociação que leva aos produtos H, CO₂ e [CH₂NH₂]⁺ com um limite de dissociação de 15,83 kcal mol⁻¹. Através dos cálculos de coeficientes de velocidade para o caminho de reação global, pôde ser observado que o tempo de meia, partindo do confômero mais termodinamicamente estável (**012**) até a formação dos produtos, é de 4 x 10⁻⁰⁴ segundos. Juntando o fato da reação global acontecer em um tempo tão curto de tempo e a constatação que a reação mais favorecida produz CO₂, que é um dos produtos mais observados no experimento de Pernet e colaboradores, pode-se concluir que o cátion radical glicina é o transiente mais provável em fase gasosa.

Pelos valores dos coeficientes de velocidade canônicos, pode-se concluir que as reações na forma cátion radical acontecem de forma mais rápida, através de canais que levam a um dos produtos experimentalmente observados. No aspecto astroquímico, a formação destes produtos de decomposição será possível se o sistema ganhar energia suficiente para promover a dessorção da glicina da superfície do gelo, promover a retirada de um elétron (energia de ionização) e ainda seguir para o caminho de decomposição mais provável. Como o modelo proposto é dependente da energia transferida após o impacto da partícula de alta energia, foram propostos cálculos de coeficiente de velocidade microcanônicos, em função da energia em excesso do sistema, decorrente de fenômenos astroquímicos. Uma discussão mais aprofundada e resultados destes coeficientes de velocidade são apresentados no capítulo a seguir.

7. RESULTADOS III – IMPLICAÇÕES NA ASTROQUÍMICA

Os resultados teóricos apresentados nos capítulos anteriores descrevem a reatividade da glicina em fase gasosa e nas formas neutra e catiônica. Supõe-se, por fase gasosa, um ambiente suficientemente populado por espécies químicas distintas, para o qual são bem estabelecidas as coordenadas termodinâmicas temperatura, volume, pressão e número de partículas. Dessa forma, definem-se com clareza as funções de estado energia interna ($U = U(S, V, N)$), entalpia ($H = H(S, P, N)$) e energia livre de Gibbs ($G = G(T, P, N)$). Essas considerações, porém não são diretamente aplicadas ao meio interestelar, extremamente rarefeito e sujeito à ação de eventos raros de colisões com partículas de alta energia.

Deve-se considerar que a glicina, em fase sólida, se apresenta como um confôrmero distinto daquele de menor energia em fase gasosa e, ainda, distinto daquele que pode entrar no canal de decomposição (seja descarboxilação ou desaminação). As possibilidades de interconversão e reações unimoleculares serão tratadas, portanto, de forma integrada.

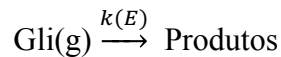
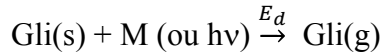
Ainda para compor o modelo integrado, é importante notar que a cinética em meio interestelar é dependente da energia e não da temperatura, uma vez que o ambiente não oferece condições de termalização, ou seja, a temperatura não se mantém constante, assim como o proposto ao se calcular os coeficientes de velocidade utilizando a teoria do estado de transição canônica. A reatividade da glicina deverá ser melhor tratada, quando esta se apresenta como um sistema isolado. Logo, resultados obtidos através cálculos RRKM, $k(E)$, para as diferentes etapas que representam as possíveis reações de decomposição e dissociação unimoleculares e formam o mecanismo de decomposição da glicina são apresentados e discutidos.

No capítulo 1 deste trabalho, foram consideradas 3 hipóteses para o comportamento da glicina após a dessorção decorrente dos impactos de alta energia recebidos no ISM, sendo eles:

- (1) Glicina em forma neutra e estado eletrônico fundamental
- (2) Glicina em forma neutra e estado eletrônico excitado

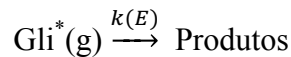
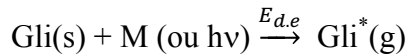
(3) Glicina em forma ionizada, em estado eletrônico fundamental

Na hipótese 1, a energia transferida à glicina sólida será suficiente para dessorver a molécula e o excesso de energia fará a molécula na fase gasosa se decompor, seguindo o seguinte esquema:



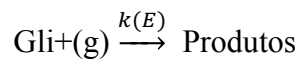
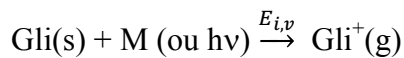
Sendo E_d , a energia necessária para a dessorção da molécula e $k(E)$, o coeficiente de velocidade calculado em função do excesso de energia transferido para a molécula.

Na hipótese 2, é considerado que, após o impacto de alta energia sobre o gelo de glicina no ISM, ocorrerá uma transferência de energia que fará a glicina sólida ser dessorvida para a fase gasosa deixando-a eletronicamente excitada, seguindo para os produtos de decomposição. Chamaremos essa energia de $E_{d,e}$.



Sendo Gli^* a representação para a glicina neutra, eletronicamente excitada.

Finalmente, na hipótese 3, a transferência de energia será suficiente para retirar um elétron da molécula e levar aos produtos de decomposição:



Sendo $E_{i,v}$ a energia de ionização vertical.

Os resultados para a variação do coeficiente de velocidade microcanônico foram calculados tendo como partida o confômero de menor energia, para ambas as formas até as reações mais favorecidas para a glicina neutra e cátion radical. Estes resultados são apresentados na **Figura 25** e **Figura 26**, respectivamente.

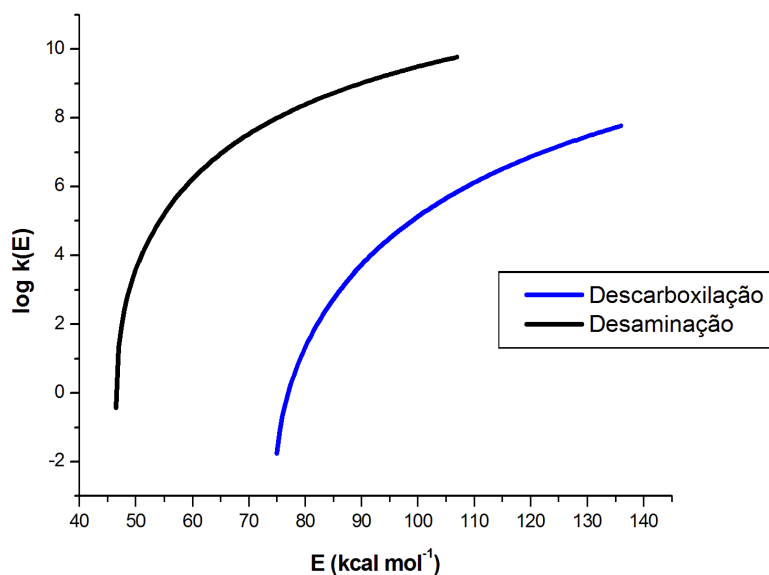


Figura 26. Coeficientes de velocidade microcanônicos para as reações de menor barreira para a glicina neutra.

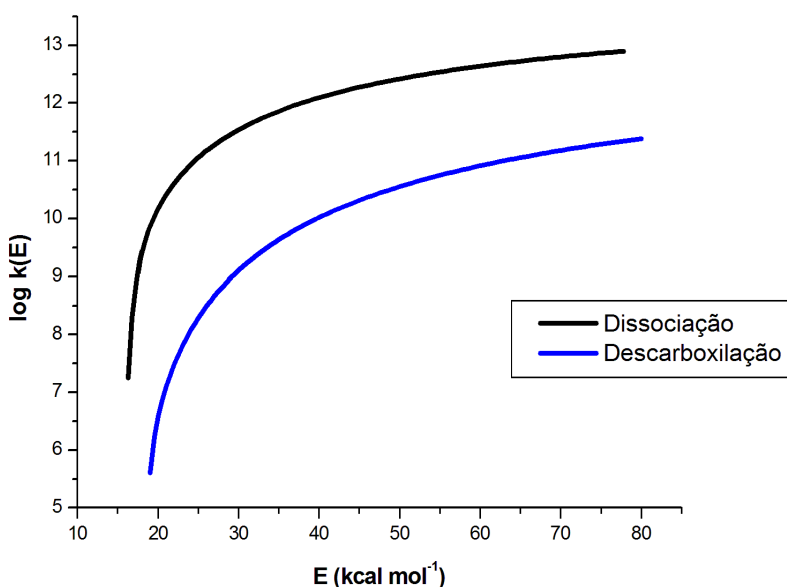


Figura 27. Coeficientes de velocidade microcanônicos para as reações de menor barreira para a glicina cátion radical.

Pode ser observado na **Figura 26** e **Figura 27** que as reações cineticamente mais favoráveis se mantêm mais rápida com o aumento da energia em excesso ao sistema, sendo uma descrição que se encaixa melhor no modelo proposto, devido o sistema não estar em condições de termalização e suas transformações desde a dessorção até a decomposição acontecerem de acordo com a energia transferida ao sistema.

8. CONCLUSÕES

A análise conformacional da glicina fora vastamente estudada nos últimos anos, mas ainda assim, há muita divergência entre os espectros conformacionais reportados na literatura. Foram caracterizados e reportados neste trabalho oito confôrmeros de mínimo na forma neutra e quatro na forma cátion radical. A denominação proposta para cada um dos confôrmeros é baseada nos valores de ângulos diedros e não no ranqueamento de energia, sendo este último dependente do método computacional apresentado. Este trabalho, possivelmente definirá um espectro conformacional definitivo para este aminoácido

Através de simulações realizadas para o mecanismo de interconversão entre confôrmeros, foi visto que o tempo necessário para se chegar no equilíbrio termodinâmico é necessário um tempo de aproximadamente 300 segundos a 150 K (e um tempo muito maior nas temperaturas abaixo deste valor) para a forma neutra e 8×10^{-09} segundos a 50 K, para a forma cátion radical. Além disso é necessário uma energia de 9,0 eV para poder ionizar uma molécula de glicina.

A desaminação foi a reação mais favorecida para a forma neutra, tendo uma barreira de $44,76 \text{ kcal mol}^{-1}$ obtidas em nível CCSD(T) de teoria. Porém, devido a esse elevado valor de barreira, na proposta de um caminho de reação global partindo do mínimo global (**011**) até os produtos, foram obtidos valores de coeficientes de velocidade baixos, sendo que o tempo de meia-vida para esta reação possui o valor de $1,13 \times 10^{13}$ anos a 300 K. Este resultado corrobora os trabalhos experimentais comparados (PERNET et al., 2013; PILLING et al., 2014), pois não foi observado NH_3 entre os produtos.

Para a forma cátion radical, a dissociação que leva aos produtos H, CO_2 e $[\text{CH}_2\text{NH}_2]^+$ foi a mais favorecida, com um limite de dissociação no valor de $15,83 \text{ kcal mol}^{-1}$. Partindo do confôrmero mais termodinamicamente estável (**012**) até os produtos formados, foi proposto um caminho de reação cujo tempo de meia-vida obtido foi de 4×10^{-04} segundos a 300 K. Estes resultados corroboram os estudos experimentais de decomposição, pois o CO_2 formado é um dos produtos observados experimentalmente (PERNET et al., 2013; PILLING et al., 2014), além da reação acontecer mais rapidamente do que a apresentada na forma neutra.

Os coeficientes de velocidade segundo a teoria do estado de transição canônica obtidos, consideraram um sistema termalizado, ou seja, em que a temperatura se mantenha constante. Porém, o modelo proposto depende de uma energia para a dessorção da molécula, possível excitação ou ionização, além das reações de decomposição. Sendo assim, foram realizados cálculos de coeficientes de velocidade segundo a teoria do estado de transição microcanônica para uma melhor descrição do ambiente não termalizado do ISM. Através desses cálculos pôde ser visto que as reações de menor barreira para ambas as formas se mantiveram mais rápidas de acordo com o aumento de energia em excesso do sistema.

Considerando a proposta deste trabalho, de analisar o mecanismo de decomposição da glicina, frente a impactos de alta energia no ISM, pode-se dizer que muitas respostas foram obtidas. Através de uma comparação com modelos experimentais da literatura pôde ser dado um primeiro passo para a descrição desse modelo, já que é possível assumir o cátion radical como o transiente mais provável em fase gasosa, devido a reação de decomposição mais favorecida gerar um dos produtos mais observados experimentalmente e ser uma reação relativamente rápida em relação as outras estudadas. O estudo a ser feito da hipótese restante proposta nesse trabalho, dos estados excitados da glicina irá complementar ainda mais o modelo teórico apresentado, além de, futuramente um estudo levando em consideração uma superfície, tal qual a molécula de glicina é dessorvida, pode ser um passo ainda maior na descrição deste aminoácido fundamental no ISM.

9 . REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, G. C. et al. Desorption from methanol and ethanol ices by high energy electrons: Relevance to astrochemical models. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 48, p. 25388–25394, 2012.
- ANDRADE, D. P. P. et al. Plasma Desorption Mass Spectrometry analysis of HCOOH ice. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 155, n. 1–3, p. 124–128, 2007.
- ANDRADE, D. P. P. et al. Frozen methanol bombarded by energetic particles: Relevance to solid state astrochemistry. **Surface Science**, v. 603, n. 9, p. 1190–1196, 2009.
- BAPTISTA, L. et al. Theoretical investigation on the stability of negatively charged formic acid clusters. **J. Phys. Chem. A**, v. 114, n. 26, p. 6917, 2010.
- BARONE, V.; ADAMO, C.; LELJ, F. Conformational behavior of gaseous glycine by a density functional approach. **The Journal of Chemical Physics**, v. 102, n. 1, p. 364–370, 1995.
- BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 7, p. 5648–5652, 1993.
- BERNSTEIN, M. P. et al. Racemic amino acids from the ultraviolet photolysis of interstellar ice analogues. **Nature**, v. 416, n. 6879, p. 401–403, 2002.
- BINNING, R. C.; CURTISS, L. A. Compact contracted basis sets for third-row atoms: Ga-Kr. **Journal of Computational Chemistry**, v. 11, n. 10, p. 1206–1216, nov. 1990.
- BLAUDEAU, J.-P. et al. Extension of Gaussian-2 (G2) theory to molecules containing third-row atoms K and Ca. **The Journal of Chemical Physics**, v. 107, n. 13, p. 5016–5021, out. 1997.
- BODUCH, P. et al. Radiation effects in astrophysical ices. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 629, n. 1, 2015.
- ČÍŽEK, J. On the Use of the Cluster Expansion and the Technique of Diagrams in Calculations of Correlation Effects in Atoms and Molecules. In: R. LEFEBVRE; C. MOSER (Eds.). **Advances in Chemical Physics: Correlation Effects in Atoms and**

Molecules, Volume 14. New Jersey. USA: John Wiley & Sons, Ltd, 1969. p. 35–89.

CRAMER, C. J. **Essentials of Computational Chemistry Theories and Models.** Second ed. Chichester, UK: Wiley, 2004.

CSASZAR, A. G. Conformers of gaseous glycine. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, n. 24, p. 9568–9575, nov. 1992.

CSÁSZÁR, A. G.; PERCZEL, A. Ab initio characterization of building units in peptides and proteins. **Progress in Biophysics and Molecular Biology**, v. 71, n. 2, p. 243–309, 1999.

DE BARROS, A. L. F. et al. Cosmic ray impact on astrophysical ices: laboratory studies on heavy ion irradiation of methane. **Astronomy & Astrophysics**, v. 531, p. A160, 2011.

DENNINGTON, R.; KEITH, T. A.; MILLAM, J. M. **GaussView 5** Shawnee Missions, KS, USA Semichem, Inc., , 2016.

DITCHFIELD, R.; HEHRE, W. J.; POPLE, J. A. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules. **The Journal of Chemical Physics**, v. 54, n. 2, p. 724–728, 15 jan. 1971.

EHRENFREUND, P. et al. The Photostability of Amino Acids in Space. **The Astrophysical Journal**, v. 550, n. 1, p. L95–L99, 2001.

ELSILA, J. E.; GLAVIN, D. P.; DWORKIN, J. P. Cometary glycine detected in samples returned by Stardust. **Meteoritics and Planetary Science**, v. 44, n. 9, p. 1323–1330, 2009.

EVANS, M. G.; POLANYI, M. Some applications of the transition state method to the calculation of reaction velocities, especially in solution. **Transactions of the Faraday Society**, v. 31, p. 875, 1935.

EYRING, H. The Activated Complex in Chemical Reactions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 3, n. 2, p. 107–115, 1935.

FANTUZZI, F. et al. Photodissociation of methyl formate in circumstellar environment: Stability under soft X-rays. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, v.

417, n. 4, p. 2631–2641, 2011.

FERREIRA-RODRIGUES, A. M. et al. Photostability of amino acids to Lyman α radiation: Glycine. **International Journal of Mass Spectrometry**, v. 306, n. 1, p. 77–81, 2011.

FRANCL, M. M. et al. Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements. **The Journal of Chemical Physics**, v. 77, n. 7, p. 3654–3665, out. 1982.

FREY, R. F. et al. Importance of Correlation-Gradient Geometry Optimization for Molecular Conformational Analyses. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, n. 13, p. 5369–5377, 1992.

FRISCH, M. J. et al. **Gaussian 09, Revision E.01** Wallingford, CT, USA Gaussian, Inc., , 2016.

FUKUI, K. The Path of Chemical Reactions - The IRC Approach. **Accounts of Chemical Research**, v. 14, n. 12, p. 363–368, 1981.

GAFFNEY, J. S.; PIERCE, R. C.; FRIEDMAN, L. Mass spectrometer study of evaporation of alpha-amino acids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 99, n. 13, p. 4293–4298, 1977.

GLAVIN, D. P.; DWORKIN, J. P. Enrichment of the amino acid L-isovaline by aqueous alteration on CI and CM meteorite parent bodies. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 106, n. 14, p. 5487–5492, 2009.

GORDON, M. S. The isomers of silacyclopropane. **Chemical Physics Letters**, v. 76, n. 1, p. 163–168, nov. 1980.

GUÉLIN, M. et al. Unveiling the chemistry of hot protostellar cores with ALMA. **Astrophysics and Space Science**, v. 313, n. 1–3, p. 45–51, 2008.

HARIHARAN, P. C.; POPLE, J. A. The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies. **Theoretica Chimica Acta**, v. 28, n. 3, p. 213–222, 1973.

HARIHARAN, P. C.; POPLE, J. A. Accuracy of AH n equilibrium geometries by single determinant molecular orbital theory. **Molecular Physics**, v. 27, n. 1, p. 209–214,

22 jan. 1974.

HAY, P. J. Gaussian basis sets for molecular calculations. The representation of 3 d orbitals in transition-metal atoms. **The Journal of Chemical Physics**, v. 66, n. 10, p. 4377–4384, 15 maio 1977.

HEHRE, W. J.; DITCHFIELD, K.; POPLE, J. A. Self-consistent molecular orbital methods. XII. Further extensions of gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules. **The Journal of Chemical Physics**, v. 56, n. 5, p. 2257–2261, 1972.

HERRERA, B. et al. Conformational Effects on Glycine Ionization Energies and Dyson Orbitals. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 108, n. 52, p. 11703–11708, dez. 2004.

HOLLIS, J. M. . et al. A sensitive very large array search for small-scale glycine emission toward OMC-1. **Astrophysical Journal**, v. 588, n. 1 I, p. 353–359, 2003.

HRATCHIAN, H. P.; SCHLEGEL, H. B. Accurate reaction paths using a Hessian based predictor–corrector integrator. **The Journal of Chemical Physics**, v. 120, n. 21, p. 9918–9924, jun. 2004.

HRATCHIAN, H. P.; SCHLEGEL, H. B. Theory and Applications of Computational Chemistry: The First 40 Years. In: DYKSTRA, C. E. et al. (Eds.). . Amsterdam, NE: Elsevier, 2005a. p. 195–249.

HRATCHIAN, H. P.; SCHLEGEL, H. B. Using Hessian updating to increase the efficiency of a Hessian based predictor-corrector reaction path following method. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 1, n. 1, p. 61–69, jan. 2005b.

HU, C. H.; SHEN, M.; SCHAEFER, H. F. Glycine Conformational Analysis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 115, n. 7, p. 2923–2929, 1993.

IANNI, J. C. A comparison of the Bader-Deuflhard and the Cash-Karp Runge-Kutta integrators for the GRI-MECH 3.0 model based on the chemical kinetics code Kintecus. In: BATHE, K. J. (Ed.). . **Computational Fluid and Solid Mechanics 2003**. Oxford, UK: Elsevier, 2003. v. 1p. 1368–1372.

JENSEN, J. H.; GORDON, M. S. The Conformational Potential Energy Surface of Glycine: A Theoretical Study. **Journal of the American Chemical Society**, v. 113, n.

21, p. 7917–7924, 1991.

KIM, C. K. et al. Comprehensive studies on the tautomerization of glycine: a theoretical study. **Organic & Biomolecular Chemistry**, v. 11, n. 8, p. 1407, 2013.

KRISHNAN, R. et al. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 72, n. 1, p. 650–654, jan. 1980.

KUAN, Y. et al. Interstellar Glycine. **The Astrophysical Journal**, v. 593, n. 2, p. 848–867, 2003.

LARGO, L. et al. The reaction between NH^+ and CH_3COOH : a possible process for the formation of glycine precursors in the interstellar medium. **Astronomy & Astrophysics**, v. 516, p. A79, 2010.

LATTELAIS, M. et al. The survival of glycine in interstellar ices: A coupled investigation using NEXAFS experiments and theoretical calculations. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 111, n. 6, p. 1163–1171, maio 2011.

LEE, C. W. et al. Formation of glycine on ultraviolet-irradiated interstellar ice-analog films and implications for interstellar amino acids. **Astrophysical Journal**, v. 697, n. 1, p. 428–435, 2009.

LEE, C. W.; KANG, H. UV Photolysis of Glycine on Ice Films: Implication for Photosynthesis and Photodestruction of Amino Acids in Interstellar Medium. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 36, n. 3, p. 784–788, 2015.

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v. 37, n. 2, p. 785–789, 1988.

LIU, Z. et al. Crystallization of metastable β glycine from gas phase via the sublimation of α or γ form in vacuum. **Biophysical Chemistry**, v. 132, n. 1, p. 18–22, 2008.

LUND, A. M. et al. Crystal structure prediction from first principles: The crystal structures of glycine. **Chemical Physics Letters**, v. 626, p. 20–24, 2015.

MAEDA, S.; OHNO, K. Generation Mechanisms of Amino Acids in Interstellar Space via Reactions between Closed-Shell Species: Significance of Higher Energy Isomers in

- Molecular Evolution. **The Astrophysical Journal**, v. 640, p. 823–828, 2006.
- MCGRATH, M. P.; RADOM, L. Extension of Gaussian-1 (G1) theory to bromine-containing molecules. **The Journal of Chemical Physics**, v. 94, n. 1, p. 511–516, jan. 1991.
- MCLEAN, A. D.; CHANDLER, G. S. Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, $Z = 11-18$. **The Journal of Chemical Physics**, v. 72, n. 10, p. 5639–5648, 15 maio 1980.
- NHLABATSI, Z. P.; BHASI, P.; SITHA, S. Possible interstellar formation of glycine from the reaction of $\text{CH}_2 + \text{NH}$, CO and H_2O : catalysis by extra water molecules through the hydrogen relay transport. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 18, n. 1, p. 375–381, 2016.
- NUEVO, M. et al. A detailed study of the amino acids produced from the vacuum UV irradiation of interstellar ice analogs. **Origins of Life and Evolution of Biospheres**, v. 38, n. 1, p. 37–56, 2008.
- ÖBERG, K. I. Photochemistry and Astrochemistry: Photochemical Pathways to Interstellar Complex Organic Molecules. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 17, p. 9631–9663, 2016.
- OLIVEIRA, R. C. DE M.; BAUERFELDT, G. F. Implementation of a variational code for the calculation of rate constants and application to barrierless dissociation and radical recombination reactions: $\text{CH}_3\text{OH} = \text{CH}_3 + \text{OH}$. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 112, n. 19, p. 3132–3140, 5 out. 2012.
- PERNET, A. et al. Possible survival of simple amino acids to X-ray irradiation in ice: The case of glycine. **Astronomy and Astrophysics**, v. 552, p. 1–8, 2013.
- PILLING, S. et al. Formation Routes of Interstellar Glycine Involving Carboxylic Acids: Possible Favoritism Between Gas and Solid Phase. **Astrobiology**, v. 11, n. 9, p. 883–893, 2011.
- PILLING, S. et al. The Influence of Crystallinity Degree on the Glycine Decomposition Induced by 1 MeV Proton Bombardment in Space Analog Conditions. **Astrobiology**, v. 13, n. 1, p. 79–91, 2013.
- PILLING, S. et al. The temperature effect on the glycine decomposition induced by 2

keV electron bombardment in space analog conditions. **European Physical Journal D**, v. 68, n. 3, 2014.

PURVIS, G. D.; BARTLETT, R. J. A full coupled-cluster singles and doubles model: The inclusion of disconnected triples. **The Journal of Chemical Physics**, v. 76, n. 4, p. 1910–1918, 1982.

RAGHAVACHARI, K.; TRUCKS, G. W. Highly correlated systems. Excitation energies of first row transition metals Sc–Cu. **The Journal of Chemical Physics**, v. 91, n. 2, p. 1062–1065, 15 jul. 1989.

RASSOLOV, V. A. et al. 6-31G * basis set for atoms K through Zn. **The Journal of Chemical Physics**, v. 109, n. 4, p. 1223–1229, 22 jul. 1998.

RASSOLOV, V. A. et al. 6-31G* basis set for third-row atoms. **Journal of Computational Chemistry**, v. 22, n. 9, p. 976–984, 15 jul. 2001.

SCUSERIA, G. E.; JANSSEN, C. L.; SCHAEFER, H. F. An efficient reformulation of the closed-shell coupled cluster single and double excitation (CCSD) equations. **The Journal of Chemical Physics**, v. 89, n. 12, p. 7382–7387, 15 dez. 1988.

SCUSERIA, G. E.; SCHAEFER, H. F. Is coupled cluster singles and doubles (CCSD) more computationally intensive than quadratic configuration interaction (QCISD)? **The Journal of Chemical Physics**, v. 90, n. 7, p. 3700–3703, abr. 1989.

SELVARENGAN, P.; KOLANDAIVEL, P. Potential energy surface study on glycine, alanine and their zwitterionic forms. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 671, n. 1–3, p. 77–86, 2004.

SIMON, S. et al. Structure and fragmentation of glycine, alanine, serine and cysteine radical cations. A theoretical study. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 727, n. 1–3 SPEC. ISS., p. 191–197, 2005.

SNYDER, L. E. et al. A Rigorous Attempt to Verify Interstellar Glycine. **The Astrophysical Journal**, v. 619, n. 2, p. 914–930, 2005.

STEINFELD, J. I.; FRANCISCO, J. S.; HASE, W. L. **Chemical Kinetics and Dynamics**. Second ed. New Jersey, USA: Pearson, 1998.

STEPANIAN, S. G. et al. Matrix-isolation infrared and theoretical studies of the glycine

conformers. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 102, n. 6, p. 1041–1054, 1998.

STEPHENS, P. J. et al. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 45, p. 11623–11627, 1994.

TOLOSA, S.; HIDALGO, A.; SANSÓN, J. A. A computational model of the glycine tautomerization reaction in aqueous solution. **Journal of molecular modeling**, v. 20, n. 3, p. 2147, 2014.

VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. **Canadian Journal of Physics**, v. 58, n. 8, p. 1200–1211, 1980.

WACHTERS, A. J. H. Gaussian Basis Set for Molecular Wavefunctions Containing Third-Row Atoms. **The Journal of Chemical Physics**, v. 52, n. 3, p. 1033–1036, fev. 1970.

WINCEL, H.; FOKKENS, R. H.; NIBBERING, N. M. M. Peptide bond formation in gas-phase ion/molecule reactions of amino acids: A novel proposal for the synthesis of prebiotic oligopeptides. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 14, n. 3, p. 135–140, 2000.

WOLFENDEN, R. et al. Affinities of Amino Acid Side Chains for Solvent Water. **Biochemistry**, v. 20, n. 4, p. 849–855, 1981.

WOON, D. E. Pathways to Glycine and Other Amino Acids in Ultraviolet-irradiated Astrophysical Ices Determined via Quantum Chemical Modeling. **The Astrophysical Journal**, v. 571, n. Woon 1999, p. L177–L180, 2002.

ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: Two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other function. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 120, n. 1–3, p. 215–241, 2008.

ZHU, L.; HASE, W. L. **A General RRKM Program**. Indiana, USA: Indiana

University, 1994.