

**UFRRJ**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**DISSERTAÇÃO**

**ESTUDO TEÓRICO DOS CAMINHOS PARA FORMAÇÃO DE  
AMINAS PRECURSORAS DE AMINOÁCIDOS NO MEIO  
INTERESTELAR**

**DÉBORAH MENEZES DE LIMA**

**2022**



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

**ESTUDO TEÓRICO DOS CAMINHOS PARA FORMAÇÃO DE  
AMINAS PRECURSORAS DE AMINOÁCIDOS NO MEIO  
INTERESTELAR**

**DÉBORAH MENEZES DE LIMA**

*Sob a Orientação do Professor*  
**Glauco Favilla Bauerfeldt**

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

Seropédica, RJ  
Agosto de 2022

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

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

L732e      Lima, Deborah Menezes de, 1993-  
              Estudo teórico dos caminhos para formação de aminas  
              precursoras de aminoácidos no meio interestelar /  
              Deborah Menezes de Lima. - Mesquita, 2022.  
              78 f.: il.

              Orientador: Glauco Favilla Bauerfeldt.  
              Dissertação (Mestrado). -- Universidade Federal Rural  
              do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Química,  
              2022.

              1. Química do Meio Interestelar. 2. Química Teórica.  
              3. Cinética Química. 4. Etilamina e Dimetilamina no  
              Meio Interestelar. 5. Química de nitrilas no Meio  
              Interestelar. I. Favilla Bauerfeldt, Glauco, 1974-,  
              orient. II Universidade Federal Rural do Rio de  
              Janeiro. Programa de Pós-Graduação em Química III. Título.

**INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**DÉBORAH MENEZES DE LIMA**

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

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 29/08/2022

---

Glauco Favilla Bauerfeldt  
(Dr.) UFRRJ (Orientador)

---

Diana Paula Pinho de Andrade  
(Dr.) UFRJ

---

Leonardo Baptista  
(Dr.) UERJ



Emitido em 29/08/2022

**DELIBERAÇÃO Nº 428/2022 - DQF (11.39.00.25)**

(Nº do Protocolo: NÃO PROTOCOLADO)

*(Assinado digitalmente em 29/08/2022 17:58)*

GLAUCO FAVILLA BAUERFELDT  
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR  
DQF (11.39.00.25)  
Matrícula: 1716351

*(Assinado digitalmente em 30/08/2022 08:49)*

LEONARDO BAPTISTA  
ASSINANTE EXTERNO  
CPF: 053.120.556-89

*(Assinado digitalmente em 29/08/2022 20:34)*

DIANA PAULA DE PINHO ANDRADE  
ASSINANTE EXTERNO  
CPF: 028.608.587-92

Para verificar a autenticidade deste documento entre em <https://sipac.ufrrj.br/documentos/> informando seu número:  
**428**, ano: **2022**, tipo: **DELIBERAÇÃO**, data de emissão: **29/08/2022** e o código de verificação: **03174d06fc**

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiro a Deus por me dar forças e me guardar em todo meu caminho pelo mestrado. Mesmo em meio à uma pandemia, tive saúde e disposição para desenvolver este trabalho, não foi fácil, mas com Ele ao meu lado, consegui vencer. A Ele toda honra e todo louvor!

Agradeço ao meu esposo Renato Lima, por todo incentivo, carinho e compreensão. Sua ajuda foi essencial para a conclusão deste trabalho. Agradeço também aos meus pais Selma Menezes e Denilson Costa Menezes que sempre me apoiaram e me deram forças nos momentos mais difíceis. Agradeço também ao meu irmão Israel Judá.

Agradeço ao meu professor e orientador Glauco Bauerfeldt (até hoje não aprendi a pronunciar o nome dele), que não desistiu de mim, mesmo com minhas limitações gritantes. Ele foi o idealizador deste projeto e me deu a honra de desenvolvê-lo. Sempre se preocupou comigo e sempre me instruiu para o próximo passo. Que bom que tive um excelente orientador, obrigada professor!

Agradeço aos membros da minha banca os professores Leonardo Baptista e Roberto Castilho, pelas direções e aperfeiçoamentos do meu trabalho. Um agradecimento especial à minha antiga orientadora Diana Andrade que também participou da minha banca e contribuiu para o enriquecimento deste trabalho. Obrigada mais uma vez professora!

Agradeço ao pessoal do Laboratório de Cinética Química (LCQ/UFRRJ), em especial ao Neubi, Tati e Vinícius. Sempre dispostos a me ajudar e tirar minhas dúvidas, sem vocês, meu trabalho teria sido muito mais difícil. Por causa de pessoas como vocês que tenho orgulho do meio acadêmico, todos se ajudam e ninguém quer passar por cima de ninguém.

Agradeço ao pessoal da minha igreja Bola de Neve em Nova Iguaçu, em especial aos meus pastores Andresson e Jaqueline, que sempre oraram por mim e torceram pelo meu sucesso.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Obrigada a você leitor deste trabalho, espero que ajude a desenvolver suas pesquisas.

## RESUMO

DE LIMA, Déborah Menezes. **Estudo teórico dos caminhos para formação de aminas precursoras de aminoácidos no meio interestelar**. 2022. 81p Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2022.

Aminoácidos tem sido detectados em meteoritos desde a década de 70 (Shivani, et al., 2017). Para entender a formação destes aminoácidos no meio interestelar e em corpos astronômicos é necessário a compreensão da formação e desenvolvimento de seus possíveis precursores. Neste trabalho, deseja-se analisar os caminhos possíveis para reações sucessivas de dissociações de hidrogênio da etilamina e da dimetilamina em fase gás, utilizando uma estratégia de análise retrossintética, através de cálculos teóricos, em nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//M06-2X/aug-cc-pVTZ. Esses cálculos visaram otimizações de geometria, determinação de frequências vibracionais e caminhos de reação. Todos os caminhos de reação foram obtidos partindo da hipótese de que são dissociações sem barreira para recombinação, portanto, pontos de sela não foram localizados. As energias de dissociação se encontravam na faixa de 14 – 123 kcal/mol. O caminho de menor energia, partindo da etilamina, foi identificado na sequência de etapas:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHNH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHNH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHN} \rightarrow \text{CH}_3\text{CN} \rightarrow \text{CH}_2\text{CN} \rightarrow \text{CHCN} \rightarrow \text{CCN}$ . De forma semelhante, o caminho de menor energia, partindo da dimetilamina, compreende as etapas:  $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{NHCH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{NCH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{NCH} \rightarrow \text{CH}_3\text{NC} \rightarrow \text{CH}_2\text{NC} \rightarrow \text{CHNC} \rightarrow \text{CNC}$ . Coeficientes de velocidade foram calculados pelo modelo variacional canônico, para o intervalo de temperaturas de 10 K a 300 K, esperado para ambientes astrofísicos, mostrando uma tendência de aumento da constante com o aumento da temperatura. As nitrilas e alguns radicais apresentados foram observados no meio interestelar, corroborando os caminhos de reação propostos como possíveis rotas para a formação das aminas precursoras de aminoácidos.

Palavras-chave: etilamina, acetonitrila, dimetilamina, metil-isonitrila, Meio Interestelar.

## ABSTRACT

DE LIMA, Déborah Menezes. **Theoretical study of the pathways for the formation of amine precursors of amino acids in the interstellar medium.** 2022. 81p Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2022.

Amino acids have been detected in meteorites since the 1970s (Shivani, et al., 2017). To understand the formation of these amino acids in the interstellar medium and in astronomical bodies, it is necessary to understand the formation and development of their possible precursors. In this work, we want to analyze the possible paths for successive reactions of hydrogen dissociation of ethylamine and dimethylamine in gas phase, using a retrosynthetic analysis strategy, through theoretical calculations, at CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//M06-2X/aug-cc-pVTZ level. These calculations aimed at geometry optimizations, determination of vibrational frequencies and reaction paths. Reaction paths were obtained with the hypothesis that they are dissociation associated with barrierless recombination reactions, therefore, saddle points were not located. Dissociation energies were found in the range from 14 – 123 kcal/mol. The lowest energy path, starting from ethylamine, was identified in the sequence of steps:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHNH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHNH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHN} \rightarrow \text{CH}_3\text{CN} \rightarrow \text{CH}_2\text{CN} \rightarrow \text{CHCN} \rightarrow \text{CCN}$ . Similarly, the lowest energy path, starting from dimethylamine, comprises the steps:  $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{NHCH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{NCH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{NCH} \rightarrow \text{CH}_3\text{NC} \rightarrow \text{CH}_2\text{NC} \rightarrow \text{CHNC} \rightarrow \text{CNC}$ . Velocity coefficients were calculated by the canonical variational model, for the temperature range from 10 K to 300 K, typical for astrophysical environment, showing a tendency for the constant to increase with increasing temperature. The nitriles and some radicals presented were observed in the interstellar medium, corroborating the reaction pathways proposed as possible routes for the formation of amine precursors of amino acids.

Keywords: Ethylamine, Acetonitrile, Dimethylamine, Methylisonitrile, Interstellar Medium.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	1
2. OBJETIVOS.....	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
3.1. Espécies fundamentais encontrados no Meio Interestelar .....	6
3.2. Moléculas Orgânicas Complexas relevantes no Meio Interestelar .....	10
3.3. Aminas no Meio Interestelar.....	12
3.4. Aminoácidos no Meio Interestelar.....	15
4. METODOLOGIA .....	21
4.1. Métodos Computacionais .....	21
4.2. Programas .....	23
4.3. Fundamentos Teóricos .....	24
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	28
5.1. Etilamina.....	28
5.1.1. Análise das reações de desidrogenação .....	28
5.1.2. Cinética das reações.....	34
5.2. Dimetilamina .....	37
5.2.1. Análise das reações de desidrogenação .....	37
5.2.2. Cinética das reações.....	42
5.3. Implicações Astroquímicas .....	45
5.3.1. Etilamina .....	45
5.3.2. Dimetilamina.....	48
6. CONCLUSÃO .....	52
7. REFERÊNCIAS .....	54
8. ANEXOS.....	71

## 1. INTRODUÇÃO

Desde antigamente, o ser humano observava o céu com curiosidade, era notável a presença de estrelas, outros planetas, cometas e asteroides, ou seja, sabia-se que existia um meio estelar, porém não era tão óbvio deduzir o que havia no espaço em torno desses astros.

As civilizações andinas que viveram por volta de 2000 a.C. a 1542 a.C., já possuíam conhecimento astronômico. Esses povos conheciam as constelações e as dividiam em 3 categorias: “constelações brilhantes”, aquelas formadas por um conjunto de estrelas que aparentemente tinham a forma de animais ou objetos; “constelações escuras”, que eram manchas escuras na Via Láctea, hoje em dia, sabe-se que são nebulosas; e as “constelações mistas”, uma mistura de ambas (Matsuura, 2014).

Os chineses desde 700 a.C. possuíam anotações precisas de cometas, meteoros e meteoritos, além de utilizar um calendário com 365 dias por ano. Foi na Grécia, porém, que houve um ápice do conhecimento astronômico, por volta de 600 a.C. e 400 a.C. Os gregos acreditavam que as constelações estavam fixadas em uma Esfera Celeste, composta de material cristalino, que girava em torno da Terra, era como se o meio interestelar fosse o firmamento (Matsuura, 2014).

Tycho Brache (1546-1601), construiu um aparelho para observação do céu anterior à luneta, observando uma supernova em 1572. Em 1577, observou um cometa e provou que não era um fenômeno atmosférico, refutando assim a ideia de que havia uma esfera na qual os astros estavam presos, girando em torno da Terra, Johannes Kepler (1571-1630) continuou seu trabalho. Robert Boyle (1627-1691) declarou que o meio interestelar era vazio. Já Christiaan Huygens (1629-1695), teorizou que a luz ao se propagar no espaço precisaria de éter, já apontando que o meio interestelar poderia ser composto por matéria (Fernandes, 2010).

O conceito de meio interestelar surgiu então da observação de regiões mais escuras ou mais brilhosas e difusas que as vizinhanças, que até mesmo seriam capazes de esconder o brilho de uma estrela distante. O primeiro a perceber essas diferenças foi o astrônomo William Herschel (1738-1822), quando analisou manchas escuras no espaço que chamou de “buracos no céu”. Essas regiões são formadas quando uma estrela, em seu estágio final da vida expelle átomos e moléculas para o espaço, gerando assim as chamadas nebulosas, onde novas estrelas, planetas e astros em geral irão “nascer” (Milone, et al, 2019).

Fica então evidente que a região entre as estrelas não é composta por um grande vazio. Há moléculas, íons, fótons, núcleos de elementos pesados e grãos permeando todo o Universo observável, o que contribui para que exista uma química rica e diversificada. A diversidade de espécies químicas encontradas no meio interestelar (ISM) tem motivado uma grande variedade de trabalhos.

Segundo McGuire (2018), já foram descobertas cerca de 204 moléculas compostas por 16 elementos químicos diferentes, variando de 2 a 70 átomos em sua estrutura, além de isotopólogos de D,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{17}\text{O}$  e  $^{18}\text{O}$ . A química do meio interestelar difere da terrestre, possibilitando a ocorrência natural de radicais livres e íons que somente são encontrados em seres complexos ou produzidos em laboratório, além disso, o tipo de energia utilizada é diferente, pois no espaço há fótons com comprimento de onda curto e raios cósmicos disponíveis.

Radicais como CN, CH, CCN, CNC,  $\text{NH}_3$  e até mesmo o H atômico, são raros no planeta Terra, porém abundantes no meio interestelar. Há também os COMs (do inglês, complex organic molecules), que são fundamentais para a química pré-biótica, como  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{H}_2\text{C}=\text{NH}$ ,  $\text{NH}_2\text{CHO}$ ,  $\text{H}_2\text{C}=\text{NOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ , e moléculas mais complexas como os recém-descobertos PAHs, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos que podem ser precursores de moléculas menores e dos COMs.

Diversos aminoácidos, foram identificados em amostras de meteoritos como o Murchison e Murray; e em cometas. As análises sugerem que essas detecções não são fruto de contaminação terrestre e sim proveniente de uma síntese abiótica no meio interestelar (Lawless, et al., 1971; Cronin e Moore, 1971; Lawless e Peterson, 1975; Aponte, et al., 2020).

Porém a principal pergunta que fica é: Como essas moléculas podem ser formadas no meio interestelar? Diversos trabalhos ao longo dos anos tem buscado prever caminhos que levem à sua formação. O estudo da decomposição dessas espécies químicas leva a um entendimento mais claro sobre as moléculas que as antecedem e os mecanismos de formação (Zaia, et al., 2008).

Então, o ponto inicial para depreender essa formação é o estudo dos precursores. Os primeiros experimentos realizados irradiaram luz UV, ou descargas elétricas em amostras compostas por uma mistura de espécies químicas simples como  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ , CO, HCN,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ; obtendo como resultados diversos aminoácidos como glicina, alanina, serina, valina,

N-metilglicina, N-metilalanina entre outros (Miller, 1953; Khare et al., 1986; Bernstein, 2012; Elsila et al., 2007; Burton et al., 2012).

Com a observação de moléculas orgânicas mais complexas em nuvens moleculares, novos caminhos de reação foram propostos partindo de precursores de maior complexidade estrutural. A observação da amônia no ISM, motivou novos estudos observacionais para outros compostos nitrogenados e, com isso, diversas aminas têm sido relatadas. Suas rotas de formação e de interação com outras espécies químicas têm sido estudadas. Atualmente, entende-se que as aminas são abundantes em diversas regiões do meio interestelar e são precursoras muito importantes para a formação de aminoácidos (Aponte, et al. 2017; Förstel, et al, 2017; Zhu, et al., 2019).

As nitrilas, por sua vez, são importantes precursoras de aminas e aminoácidos, é sabido que íons e radicais cianeto ( $\text{CN}^-$  e  $\text{CN}$ ) ocorrem nos ambientes astronômicos, assim como seus derivados, o que inclui, acetonitrila ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ), acrilonitrila ( $\text{CH}_2\text{CHCN}$ ), propanonitrila ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ ) (Xue, Willis, Loomis, 2020). Estas podem reagir por bombardeamento de H, formando iminas como intermediários e aminas como produto final (Nguyen, et al., 2019). As aminas assim formadas, podem posteriormente, reagir com  $\text{CO}_2$  e ácidos carboxílicos formando aminoácidos (Woon, 2002).

O estudo apresentado nesta dissertação foi motivado pela busca de entendimento do surgimento e evolução de estruturas de aminoácidos e outras moléculas biológicas no planeta Terra. Há duas teorias principais acerca do mecanismo de formação das moléculas biológicas: a primeira é que são de origem endógena, ou seja, foram formadas a partir das moléculas mais simples nas condições da Terra pré-biótica.

A segunda teoria, chama as moléculas de exógenas, e diz que teriam sido formadas fora do ambiente terrestre, sendo carregadas para a Terra através de meteoritos. Há um consenso entre os cientistas de que as duas teorias poderiam se complementar, e as moléculas poderiam ser formadas no meio interestelar através de outras espécies químicas mais simples e quando chegaram no planeta Terra, teriam evoluído quimicamente para moléculas mais complexas como as proteínas (Meierhenrich, et al., 2002; Zaia, et al., 2008; Laine, Jheeta, 2018).

Nesta evolução química, pode-se observar que alguns isômeros foram selecionados para formar as proteínas e enzimas em detrimento de outros, um exemplo claro é o aminoácido alanina que é comum em proteínas e seu isômero N-metilglicina (sarcosina), que é encontrado principalmente nos músculos e na urina de mamíferos (Signorelli, 2005). Teria ocorrido algum

mecanismo de formação das proteínas na Terra pré-biótica que favorecesse a alanina em relação à sarcosina? A maioria dos resultados de experimentos que simulam a formação dos aminoácidos em condições extraterrestres, fornecem quantidades maiores de alanina do que de sarcosina, e esses resultados são o início de uma possível resposta para a formação das proteínas no nosso planeta (Ferris, Hagan, 1984; Kobayashi, et al., 1990; Ruiz-Bermejo, et al., 2007; Meinert, et al., 2010; Sugahara, et al., 2019).

Neste trabalho, a formação dos precursores dos aminoácidos alanina e N-metilglicina, etilamina e dimetilamina é investigada através de análise retróssintética, ou seja, avaliando as etapas sucessivas de desidrogenação das aminas até os fragmentos mais simples, comumente encontrados no ISM. Este estudo permitirá inferir acerca da rota preferencial de formação dessas aminas no meio interestelar. Análises termodinâmicas e cinética das etapas de reação propostas são conduzidas para fundamentar a argumentação.

## 2. OBJETIVOS

Este trabalho tem o objetivo de analisar e compreender os caminhos de formação da etilamina e dimetilamina no meio interestelar em fase gás.

Os objetivos específicos são:

- Estudar a formação da etilamina e dimetilamina através de uma análise retrossintética de reações de dissociação de átomos de hidrogênio.
- Realizar cálculos teóricos dos coeficientes de velocidade das reações de formação da etilamina, dimetilamina nas temperaturas de 10 K a 300 K.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Espécies fundamentais encontrados no Meio Interestelar

As moléculas orgânicas observadas no meio interestelar (ISM) são muito importantes para o entendimento da química do espaço. CN, HCN, HNC, CCN, CO, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, são consideradas chaves para a formação de moléculas mais complexas.

Em 1940, Mckellar começou a discutir a existência de moléculas diatômicas e triatômicas no ISM, até então tinha sido observado somente átomos isolados como Na, K, Ca, Ti, He, H entre outros. Em seu trabalho, ele questiona algumas linhas de absorção e tenta relacioná-las às moléculas CH, CN, NH, O<sub>2</sub>, CO e OH; sendo que CN e CH foram as que mais se encaixavam nas propriedades observadas.

*“Se essas identificações forem provadas verdadeiras, elas são de considerável interesse e importância, pois constituem a primeira evidência definitiva da existência de moléculas no espaço interestelar. Além disso, elas demonstram a presença de carbono e nitrogênio no espaço interestelar e fornecem uma base de observação direta para a visão, mantida por astrônomos por muitos anos, de que deve haver uma abundância de hidrogênio nos vastos espaços entre as estrelas”*  
(Mckellar, 1940).

Desde então outros trabalhos começaram a investigar essas indagações, em 1968, a amônia foi identificada pela primeira vez na Sgr B2 por Cheung e colaboradores. Após seu trabalho, em 1973 e 1974, NH<sub>3</sub> foi detectada nas nebulosas W3(OH), Orion A, W51, e na nuvem molecular DR-21 por Moris e colaboradores (Morris, et al., 1973; Morris, et al., 1974). O composto NH foi identificado em 1991 nos arredores da estrela ζ Persei e na nuvem difusa HD 27778 e NH<sub>2</sub> foi encontrado na Sgr B2 em 1993 (Meyer, Roth, 1991 e Dishoeck, et al., 1993).

No ano de 1970, foi identificado CO na nebulosa de Órion, e em 1971 foi localizado nas estrelas ζ Ophiuchi e IRC+10216 (Wilson et al., 1970; Smith e Stecher, 1971; Solomon et al., 1971). Em 1989, CO<sub>2</sub> no estado sólido foi detectado nas nebulosas Roseta e do Cone (d’Hendecourt e Muizon, 1989).

Também em 1989 foi identificado CH<sub>2</sub> na nebulosa de Órion, sendo esta observação confirmada posteriormente (Hollis et al., 1989; Hollis et al., 1995). O composto metano (CH<sub>4</sub>) foi identificado na fase gás na região NGC 7538 em 1991 por Lacy e colaboradores (Lacy, et al., 1991). Foi encontrado também em grãos interestelares, cometas, como o Hyatuke e outros objetos rochosos como Plutão e Makemake (Turner e Kaiser, 2020). Mais recente, em 2007 foi observado o radical CH nos arredores da estrela ζ Ophiuchi (Sheffer e Federman, 2007).

Em 1970, Jefferts e colaboradores confirmaram a observação do radical CN nas nebulosas Orion e W51 (Jefferts, et al., 1970). Em 1971, os isótopos H<sup>12</sup>CN e H<sup>13</sup>CN foram vistos nas nebulosas W3, Orion A, Sgr A, W49, W51, DR21 e em 1972, o HCN foi detectado na região NGC 2264, além de ter sido visto também em Tritão, um satélite do planeta Netuno, na forma sólida em 2010 (Snyder e Buhl, 1971; Zuckerman et al., 1972; Burgdorf, et al., 2010). Foram descobertos também em 1972 os compostos HNC e HNCO na nebulosa Sgr B2 (Snyder e Buhl, 1972). Recentemente em 2014 o radical CCN foi detectado na estrela IRC +10216 por Anderson e Ziurys (Anderson e Ziurys, 2014).

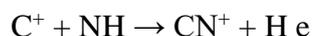
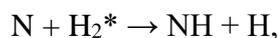
A variedade de moléculas encontradas tanto na fase gás como em gelos interestelares fez com que mais experimentos surgissem com o intuito de entender sua formação a partir dos átomos simples ou outras moléculas di e triatômicas que já haviam sido observadas anteriormente. Nos próximos parágrafos será mostrado em mais detalhes algumas destas espécies individualmente.

A molécula CN foi uma das primeiras espécies localizados no espaço contendo a ligação C–N. Essa molécula participa de diversas reações pois é uma espécie reativa. Cineticamente, CN reage principalmente através de colisões binárias com hidrocarbonetos genéricos produzindo diretamente ou indiretamente as nitrilas correspondentes, um exemplo é (Kaiser, 2002):



Para entender sua formação, Borget et al. (2017), propuseram que radicais CN poderiam ser formados a partir da fotólise com luz UV incidida em gelos de cianogênio (NCCN) contido em matriz de H<sub>2</sub> e Argônio. Arulanantham, e colaboradores (2020) analisaram fluxos de energias em discos protoplanetários em átomos simples. Foi observado que

principalmente o fluxo de luz UV, juntamente com fluxos de H<sub>2</sub> em estados excitados produziria CN a partir das etapas:



Mesmo antes de serem detectados, já havia discussões sobre a química que envolve os radicais e/ou cátions CCN e CNC. Como o composto HCN já havia sido encontrado no ISM, Haese e Woods (1981) propuseram que este poderia reagir com cátions C<sup>+</sup> para formar os cátions CCN<sup>+</sup> e CNC<sup>+</sup>.

Mebel e Kaiser (2002) investigaram, através de cálculos em nível DFT, reações entre átomos de carbono em seu estado fundamental e HCN produzindo favoravelmente os radicais CCN e CNC confirmando o trabalho anterior. Loison e Hickson (2015) calcularam também em nível DFT, as energias de isomerização para suas formas catiônicas, mostrando que a reação CCN<sup>+</sup> → CNC<sup>+</sup> poderia ser favorecida pois o isômero CNC se mostrou mais estável.

Esse resultado mostra que mesmo a reatividade dos isômeros CCN e CNC serem próximas, é necessário estudar também o CNC pois poderá estar mais disponível no meio. Após sua detecção, Loison e Hickson (2015), investigaram a reação N + C<sub>2</sub>H através de cálculos com níveis MRCI+Q e CCSD(T), observando uma reação sem barreira levando ao CCN.

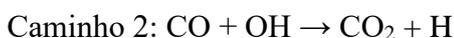
Ferris e Hagan (1984) relataram que a formação do HCN, por reação entre CH<sub>4</sub> e NH<sub>3</sub> pode ser induzida por diferentes fontes de energia: descarga de alta frequência eletrônica, onda de choque, luz UV e calor (1200°C), sugerindo que HCN pode ser produzido em diferentes ambientes no ISM, se os intermediários mostrados estiverem disponíveis.

Acrescentando a esses resultados, Moore e Hudson (2002) irradiaram prótons em um gelo contendo majoritariamente N<sub>2</sub> e em menor quantidade CH<sub>4</sub> e CO, simulando a superfície de Tritão e Plutão, obtendo HCN como produto. O trabalho citado anteriormente de Loison e Hickson (2015) também contribuiu para o entendimento da formação de HCN, através da investigação das reações H + CNC e H + CCN, obtendo como produtos HCN e HNC.

No trabalho de Borget et al. (2017), também foi observado a formação dos isômeros HCN/HNC a partir da quebra de moléculas NCCN. Analisando um modelo físico-químico de cometas, principalmente parte da cauda, Boice (2017) mostrou ser possível a presença de HCN e alguns derivados em cometas. Derivados como  $\text{H}_2\text{CN}^+$ ,  $\text{HCN}^+$ , HNC,  $\text{CH}_4\text{N}^+$  foram obtidos através de processos de dissociação ( $\text{HCN} \rightarrow \text{H} + \text{CN}$ ), recombinação e protonação gerada por moléculas de  $\text{H}_2\text{O}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^+$ .

Stein e colaboradores (2020) mostraram a possibilidade de formação de dímeros de HCN a partir da ionização de gelos contendo HCN, esse resultado muito interessante, contribui para o entendimento de reações de crescimento de cadeias de carbono no Meio Interestelar.

$\text{CO}_2$  é o segundo componente mais abundante da maioria dos gelos interestelares, perdendo apenas para a água. Sua formação vem sendo estudada e há três caminhos vistos como principais:



O caminho mais favorável, porém, ainda não está claro. Roser e colaboradores (2001) analisaram a deposição de átomos de oxigênio em um gelo de CO, obtendo como produto o dióxido de carbono. Eles demonstraram uma rota interessante para sua formação sem auxílio de energia externa como luz UV ou fótons.

Minissale e colaboradores (2013) reagiram gelos de CO com O,  $\text{O}_2$  e  $\text{O}_3$ , resultando na formação de  $\text{CO}_2$  preferencialmente pela reação  $\text{CO} + \text{O}$ , confirmando assim o resultado anterior. Garrod e Pauly (2011), através de gelo contendo CO e  $\text{H}_2\text{O}$ , observaram a formação de  $\text{CO}_2$  através da reação:  $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$ .

Por fim, Ruaud e colaboradores (2016) estudaram diversas reações em gelos interestelares e constataram que o dióxido de carbono é formado através da reação  $\text{HCO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$ , considerando a reação anterior de Garrod e Pauly (2011) ineficiente. Esse argumento foi respaldado pelo trabalho de Kouchi e colaboradores (2020), ao comparar os três

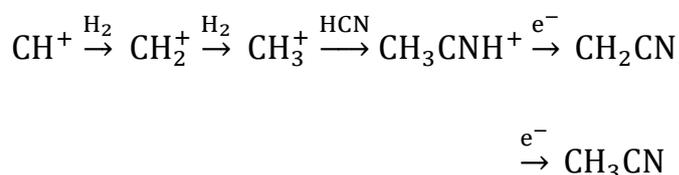
caminhos citados acima e observar ser o caminho 1 o mais provável de ocorrer em nuvens moleculares mais frias, com certa abundância de radicais O e CO.

### 3.2. Moléculas Orgânicas Complexas relevantes no Meio Interestelar

Nesta seção será mostrado algumas moléculas orgânicas complexas (do inglês, COM) importantes para o presente trabalho.

Acetonitrila ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) é a nitrila mais simples encontrada e tem sido estudada por diversos pesquisadores por ter uma química rica. Foi identificada pela primeira vez nos arredores das nuvens moleculares Sgr A e Sgr B2 por Solomon e colaboradores (1971). Foi identificada também na atmosfera de Titã (Bézard et al., 1993; Coustenis et al., 1999). A rota de formação mais favorável se dá através da reação entre  $\text{CH}_3^+$  e HCN com irradiação de luz (Leung et al., 1984; DeFrees et al., 1985).

Em 2008 foi proposto um modelo químico para a formação de Acetonitrila, as reações mais estáveis são (Agúndez, et al., 2008):



Acetonitrila pode estar relacionada à formação de aminas precursoras de aminoácidos e à formação do próprio aminoácido. Hudson e colaboradores (2008) irradiaram gelos de acetonitrila com íons, obtendo diversas aminas entre elas: metilamina, etilamina, etanolamina e algumas nitrilas como HCN e succinonitrila ( $\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ). Após a hidrólise do resíduo formado observaram a formação de alguns aminoácidos como glicina, D, L-Alanina,  $\beta$ -alanina. Esse trabalho mostrou a importância desta molécula para a química interestelar e de gelos astronômicos.

Um estudo recente mostrou a partir de cálculos de DFT e MP2 que há inclusive a possibilidade de formação de clusters de acetonitrila a partir da reação da mesma com seu correspondente hidrogenado -  $\text{CH}_2\text{CNH}^+$  ou  $\text{CH}_3\text{CNH}^+$  (Cerqueira et al., 2020). Em complemento, Song e colaboradores (2020) analisaram o comportamento de dímeros de

acetonitrila através de cálculos DFT frente a radiação sincrotron, obtendo como produtos mais estáveis o clusters de acetonitrila protonada  $(\text{CH}_3\text{CN})_{n-1}\text{H}^+$  e radical  $\text{CH}_2\text{CN}$ .

Metil-isonitrila ( $\text{CH}_3\text{NC}$ ), isômero da acetonitrila, também desempenha um papel muito importante na síntese interestelar de aminas. Foi identificada nos arredores da nuvem molecular Sgr B2 (Cernicharo et al., 1988; Remijan et al., 2005). Mais tarde, foi detectada na nebulosa cabeça de cavalo, e no sistema binário de protoestrelas IRAS 16293–2422 A e B em 2018 (Gratier et al., 2013; Calcutt et al., 2018). Sua descoberta motivou uma série de trabalhos visando explicar a proporção  $\text{CH}_3\text{NC}/\text{CH}_3\text{CN}$  observada, visto que a isonitrila apresenta maior abundância na fase gasosa.

Bertin e colaboradores (2017) analisaram a adsorção de nitrilas e isonitrilas em superfície de grãos interestelares simulados por superfícies de grafite com e sem defeitos, como resultado constatou que a  $\text{CH}_3\text{CN}$  interagiu mais eficiente que seu isômero, mostrando assim que a acetonitrila é menos abundante pois está mais ligada aos grãos e gelos interestelares que a isonitrila.

Outra classe de compostos muito importantes para a formação das aminas e dos aminoácidos é a das iminas, que servem como intermediários estáveis. Uma das primeiras a serem observadas foi a metanimina ( $\text{H}_2\text{C}=\text{NH}$ ) em Sgr B2 (Godfrey et al., 1973). Em sua discussão, os autores propuseram que  $\text{NH}_2\text{CHO}$  e  $\text{H}_2\text{C}=\text{NOH}$  são possíveis produtos da oxidação da metanimina, mostrando novos caminhos para síntese de aminoácidos.

Antes de ser observada no meio interestelar, a cetanimina ( $\text{CH}_2\text{CNH}$ ), foi produzida a partir da reação  $\text{HCCH} + \text{NH}$  por Jacox e Miligan (1963). Em 2006 ela foi observada na nuvem Sgr B2, Lovas e autores (2006) sugeriram que poderia ser um produto da isomerização da acetonitrila, confirmando ser a rota mais provável para o local onde foi encontrada.

Segundo Krim e colaboradores (2019), a formação desta molécula no ISM, com a ligação dupla  $\text{C}=\text{N}$ , ao invés da ligação tripla  $\text{C}\equiv\text{N}$ , faz com que a molécula fique mais susceptível a reagir e pode ser crucial para iniciar a formação de moléculas maiores e mais complexas (a ligação dupla é menos estável que a ligação tripla, resultando em uma maior possibilidade de reação). Neste trabalho, uma amostra de acetonitrila foi bombardeada com átomos de N em seu estado excitado, e a formação da cetanimina poderia ser através da reação:  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N} + \text{N}_2^* \rightarrow \text{CH}_2\text{C}=\text{NH} + \text{N}_2$ .

Borget e colaboradores (2015) propuseram a formação da cetenimina ( $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{NH}$ ) através da reação de isomerização da acetonitrila. O trabalho de Shivani e colaboradores (2017), através de cálculos teóricos, mostrou que o radical  $\text{CH}_2\text{CNH}$  seria formado através da acetonitrila protonada ( $\text{CH}_3\text{CNH}^+$ ). Interessante mostrar alguns outros resultados desse trabalho, segundo os autores, ocorre o ataque de átomos de hidrogênio à acetonitrila protonada ( $\text{CH}_3\text{CNH}^+$ ) formando o radical  $\text{CH}_3\text{CNH}_2$ . Após a ionização deste radical, pode ocorrer a reação com o ácido fórmico ( $\text{HCOOH}$ , já encontrado no meio interestelar) produzindo a alanina.

### 3.3. Aminas no Meio Interestelar

As aminas derivam principalmente da amônia ( $\text{NH}_3$ ) cujos hidrogênios são substituídos por outros grupos orgânicos ou inorgânicos. São encontradas em diversos lugares da natureza, sendo muito importantes para a vida como a conhecemos, são nutrientes, constituem os aminoácidos e restos de decomposição da matéria viva, a partir da quebra das proteínas (Atkins, 2012).

No meio interestelar, a primeira molécula a ser observada foi a amônia, nos arredores próximos do centro da galáxia (Cheung et al., 1968). Após sua descoberta, Zuckerman e colaboradores (1971) e Morris e colaboradores (1975), em continuação ao trabalho anterior, observaram diversas emissões de micro-ondas associadas à  $\text{NH}_3$  em W3(OH), W43, W51, ambas nebulosas (regiões de nascimento de estrelas), em Orion A, uma constelação e na Sgr B2, como dito anteriormente. Essas descobertas deram início ao ciclo de observações de variados tipos de aminas desde mais simples, até as mais complexas e muitas outras ainda estão sendo investigadas.

Kaifu e colaboradores (1974) observaram emissões correspondente à metilamina ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ) na Sgr B2 e na Orion A. Esse trabalho fechou a série de reações de hidrogenação do radical CN. A série é:  $\text{CN}$ ,  $\text{HC}\equiv\text{N}$ ,  $\text{H}_2\text{C}=\text{NH}$  e  $\text{H}_3\text{C}-\text{NH}_2$ , onde todas as moléculas já haviam sido encontradas no meio interestelar e a metilamina foi a última a ser observada.

Recentemente foi encontrada metilamina na nuvem gigante molecular NGC 6334 (Bogelund et al., 2019). Em 2007, foram detectadas a metilamina e etilamina em uma poeira interestelar proveniente do cometa Wild 2, esse foi o primeiro registro de aminas em cometas (Glavin, et al., 2007). Alguns anos depois em 2019, a missão ROSINA, explorou o cometa

67P/Churyumov–Gerasimenko, encontrando diversas moléculas inclusive a metilamina e etilamina (Altwegg, Balsinger, Fuselier, 2019). Essas descobertas também foram importantes, pois substituindo um hidrogênio da metilamina ou etilamina por um grupo ácido carboxílico, tem-se a glicina e alanina respectivamente, permitindo assim, que diversos estudos surgissem para tentar explicar a formação das aminas no espaço e posteriormente como poderiam evoluir para formar aminoácidos.

Algumas aminas mais complexas foram observadas, a cianamida ( $\text{NH}_2\text{CN}$ ) e a aminoacetonitrila ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ), aminas com um grupo ciano na sua estrutura, são importantes moléculas prébióticas, pois agem como intermediários na síntese da glicina a partir de  $\text{CH}_3$  e  $\text{NH}_4$  para a primeira e pela reação via Strecker-cianidrina para a segunda, ambas foram encontradas na Sgr B2 (Turner, et al., 1975 e Belloche, et al., 2008).

A cianometanimina ( $\text{HNCHCN}$ ) é uma molécula essencial para a formação do aminoácido Adenina, tendo sido encontrada também na Sgr B2 (Zaleski, et al., 2013). A Etanolamina ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) foi vista nos arredores da nuvem molecular G+0.693-0.027 e na Sgr B2, ela é um constituinte de fosfolipídios encontrados nas células vivas, muito importantes para a vida (Rivilla et al., 2021).

Também foram descobertas aminas em meteoritos, um trabalho recente mostrou as abundâncias de aminas encontradas em meteoritos do tipo condrito carbonáceo, a tabela 1 adaptada de Aponte *et al.* (2020), mostra alguns desses valores.

Tabela 1 – Abundância de aminas observadas em meteoritos em nmol/g

METEORITOS	GRO 95577	MIL 090001	MIL 090657	GRA 95229	EET 92559	QUE 99177
<b>AMINAS</b>						
metilamina	43,8	24,4 ± 2,9	394,5 ± 18,8	493,2 ± 12,5	27,7	93,1
dimetilamina		<0,01	57,2 ± 1,2	188,9 ± 14,5	8,2	10,4
Etilamina		11,6 ± 1,3	73,6 ± 4,6	186 ± 6	17,9	29,8
Dietilamina		0,1 ± 0,02	2,8 ± 0,1	12,5 ± 0,5	11,3	18,3
Metiletilamina		2,2 ± 0,3	16,4 ± 1,0	46,6 ± 1,7	<1	2,7
n-propilamina		< 0,01	34,0 ± 2,0	127,0 ± 14,7	6,5	11,5
Isobutilamina		< 0,01	14,1 ± 0,8	13,9 ± 0,5		
N-metilpropilamina		< 0,01	8,4 ± 0,6	15,1 ± 0,3	2,3	4,4
n-butilamina		0,8 ± 0,1	8,1 ± 0,7	10,1 ± 0,3	7,7	71,2
n-pentilamina		0,2 ± 0,03	2,8 ± 0,2	6,8 ± 0,3		

Fonte: Adaptado de Aponte et al., 2020.

O trabalho de Garrod *et al.* (2008) mostrou rotas de formação para diversas moléculas orgânicas através de cálculos teóricos, montando assim modelos químicos para as reações entre

radicais primários e secundários. Reagindo uma metila com um grupo amino, obteve a metilamina:  $\text{CH}_3 + \text{NH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_2$ .

Experimentalmente, Kim e Kaiser (2011) irradiaram fótons e elétrons em gelos de  $\text{CH}_4$  e  $\text{NH}_3$  constatando a formação da metilamina. Bernstein *et al.* (1995) propuseram que a etilamina poderia ser formada a partir da reação entre o radical metila e a imina  $\text{CH}_2=\text{NH}$ , com posterior captura de radical H, segundo a reação:  $\text{CH}_3 + \text{CH}_2=\text{NH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ .

Theule *et al.* (2011) irradiaram átomos de H em gelos de HCN e  $\text{CH}_2\text{NH}$  para verificar as espécies que seriam formadas e desorvidas para a fase gás. O produto formado em ambos foi a metilamina, com intermediários  $\text{CH}_2\text{NH}$ ,  $\text{CHNH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}$  para as reações no gelo de HCN, comprovando assim mais um caminho para a formação desta substância em condições espaciais, um esquema das reações é mostrado na figura 3.

Teoricamente, De Jesus e colaboradores (2020), analisaram reações de hidrogenação do HCN por meio de cálculos DFT com o funcional M062X e base aug-cc-pVTZ e observaram os intermediários  $\text{CH}_2\text{N}$ ,  $\text{CH}_2\text{NH}$ ,  $\text{CH}_2\text{NH}_2$  confirmando os resultados de Theule *et al.*

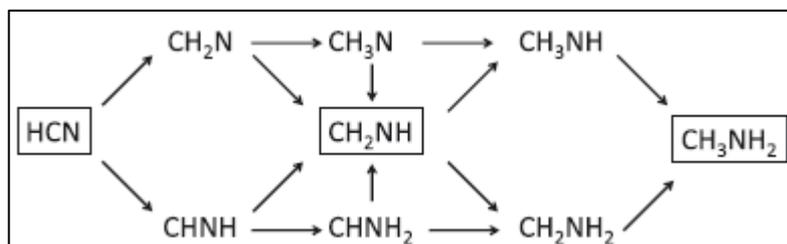


Figura 3 – Esquema de reações propostas por Theule *et al.* (2011) para a irradiação de átomos de H em gelo de HCN e gelo de  $\text{CH}_2\text{NH}$ .

Förstel *et al.* (2017) irradiaram um gelo composto por  $\text{CH}_4$  e  $\text{NH}_3$  com elétrons e observaram os produtos formados através de IV e espectroscopia de massa (TOF), observando a formação de metilamina, etilamina, diimina, dimetilamina, entre outros. Um trabalho similar, mostrou a formação de metilamina, etilamina e propilamina através da irradiação de luz UV em gelos formados por  $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{OH}-\text{NH}_3$ , além da formação dos aminoácidos glicina, alanina, sarcosina, ácidos  $\alpha$ -aminobutírico e  $\beta$ -aminobutírico (Sugahara *et al.*, 2019).

Em complemento, Zhu *et al.* (2019) investigaram os produtos gerados pela irradiação de fótons através de gelos de metilamina, simulando os raios cósmicos do espaço, um esquema das reações observadas é mostrado na figura 4, onde os valores mostrados são as energias livres de Gibbs calculadas por DFT. A metilamina perde um átomo de hidrogênio formando os radicais  $\text{CH}_2\text{NH}_2$  e  $\text{CH}_3\text{NH}$  que, ao perder outro hidrogênio, formam a metanimina. A reação de radicais  $\text{CH}_2\text{NH}_2$  leva à formação de  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ . Essas moléculas, estando disponíveis na fase gás no meio interestelar, são precursoras de aminoácidos.

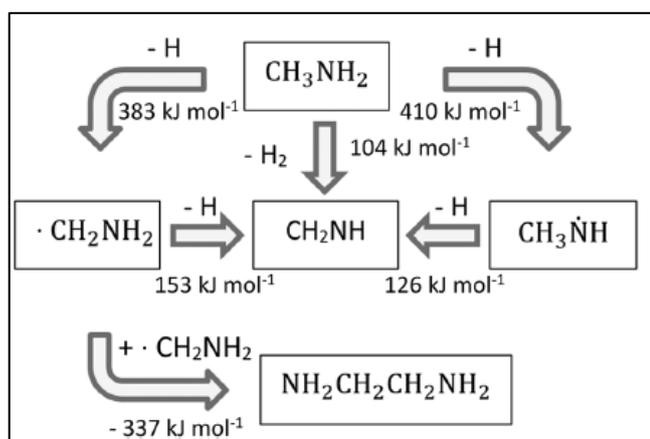


Figura 4 – Caminhos de reação observados por Zhu *et al.* (2019) em gelos de metilamina irradiados por fótons.

### 3.4. Aminoácidos no Meio Interestelar

Os aminoácidos encontrados no corpo humano são moléculas constituídas por um grupo amino e um grupo carboxila ligados à um carbono alfa. São como unidades monoméricas de proteínas que por sua vez constituem partes das células, sendo assim essencial para a vida como a conhecemos. Há os aminoácidos “não-proteicos” que podem constituir a parede celular vegetal, tecidos do corpo humano, ou participar de alguns processos como no ciclo da uréia.

Os aminoácidos podem ainda ser também precursores de hormônios, ou agir como neurotransmissores. No planeta Terra, os aminoácidos essenciais são produzidos a partir de intermediários da glicólise proveniente do ciclo do ácido nítrico ou da via das pentoses, porém, no meio interestelar não temos essas enzimas disponíveis e uma síntese abiótica é necessária para explicar sua formação (Berg, Tymoczko, Stryer, 2002 e Nelson, Cox, 2002).

A partir da década de 70, a pesquisa por aminoácidos no espaço tomou um novo rumo, através do trabalho de Kvenvolden e colaboradores (1970), onde pedaços do interior do meteorito Murchison pulverizado foram analisados constatando a presença de glicina, alanina, ácido glutâmico, valina e prolina, além de sarcosina e 2-metilalanina. Os resultados foram confirmados por Cronin e Moore em 1971, que também analisaram pedaços pulverizados do meteorito Murchison e Murray, encontrando prolina, glicina, alanina, valina; além dos aminoácidos não-proteicos  $\beta$ -alanina e  $\beta$ -ácido aminoisobutírico, entre outros; e por Lawless, *et al.* (1971), encontrando além desses, as moléculas N-metilalanina, N-metilglicina e norvalina.

Desde então, mais de 90 aminoácidos diferentes foram encontrados no meteorito Murchison e ainda há estudos para identificar mais. A grande maioria dos aminoácidos identificados são raros ou inexistentes na biosfera terrestre, sendo encontrados também 11 dos 20 aminoácidos constituintes de proteínas e enzimas. Na sua estrutura, esses aminoácidos variam de dois a dez carbonos exibindo uma grande diversidade de formas isoméricas. Muitos ainda não foram identificados devido à falta de padrões para aminoácidos com seis ou mais carbonos e à sensibilidade analítica insuficiente (Glavin, *et al.*, 2018).

Um estudo recente levantou dados de aminoácidos já encontrados em meteoritos do tipo CR, esses meteoritos são do tipo chamados de condritos carbonáceos pois preservam algumas estruturas orgânicas em sua estrutura, esses dados são mostrados na tabela 2 que foi adaptada de Aponte *et al.* (2020), as abundâncias estão em nmol/g.

Tabela 2 – Abundância de aminoácidos encontrados em meteoritos em nmol/g com extração feita em HCl 6 M.

METEORITOS	GRO 95577	MIL 090001	MIL 090657	GRA 95229	EET 92559	QUE 99177
<b>AMINOÁCIDOS</b>						
D-Ácido Aspártico	<0,06	0,19 ± 0,01	8,18 ± 2,66	5,02 ± 0,05	7,72 ± 1,18	4,10 ± 1,61
L- Ácido Aspártico	<0,02	0,18 ± 0,05	7,90 ± 2,09	5,23 ± 0,07	7,63 ± 1,09	4,03 ± 1,28
D-Ácido Glutâmico	<0,06	0,31 ± 0,11	50,0 ± 11,2	20,4 ± 0,6	68,6 ± 13,4	23,9 ± 4,1
L- Ácido Glutâmico	<0,01	0,25 ± 0,04	46,3 ± 4,3	24,9 ± 2,2	69,2 ± 11,9	23,4 ± 3,7
D-Serina	<0,04	0,05 ± 0,01	3,24 ± 0,37	17,2 ± 0,8	24,6 ± 13,5	6,52 ± 4,05
L-Serina	<0,03	0,06 ± 0,01	2,62 ± 0,32		21,6 ± 11,8	5,79 ± 3,61
Glicina	3,7 ± 1,0	3,46 ± 0,88	275 ± 23	770 ± 5	726 ± 205	188 ± 45
D-Alanina	0,52 ± 0,18	0,93 ± 0,23	260 ± 18	569 ± 5	450 ± 104	40,3 ± 5,11
L-Alanina	0,39 ± 0,06	1,06 ± 0,30	267 ± 20	569 ± 32	464 ± 84	39,8 ± 6,7
$\beta$ -Alanina	3,3 ± 1,1	3,55 ± 0,68	26,0 ± 3,2	32,7 ± 3,1	46,7 ± 13,3	21,9 ± 3,7
D-Isovalina	0,12 ± 0,1	0,36 ± 0,05	9,63 ± 0,41	<238	123 ± 5	47,2 ± 1,8
L-Isovalina	0,16 ± 0,02	0,44 ± 0,08	>5,62		121 ± 9	47,5 ± 0,8
D-Valina	0,05 ± 0,01	0,06 ± 0,01	13,6 ± 3,3	49,0 ± 1,8	61,6 ± 3,6	29,4 ± 1,8
L-Valina	0,10 ± 0,01	0,14 ± 0,02	17,9 ± 1,4	51,7 ± 1,3	65,3 ± 4,3	33,0 ± 1,2

Fonte: Adaptado de Aponte *et al.*, 2020.

A descoberta de aminoácidos não-proteicos e em misturas racêmicas de D e L-aminoácidos nesses trabalhos foi essencial para confirmar que os resultados não foram fruto de contaminação terrestre, sendo possível assim inferir que há aminoácidos provenientes do espaço. Em adição, Lawless e Peterson (1975), compararam a quantidade de aminoácidos neutros e lineares no meteorito Murchison, com um experimento voltado para evolução química de espécies orgânicas a partir de descargas elétricas e com resultados obtidos a partir da bactéria *Escherichia coli*, obtendo uma confirmação de que as moléculas encontradas podem ter sido originadas a partir de uma síntese abiótica.

Estudos mostram que os meteoritos condritos carbonáceos passam por diversos processos e alterações durante sua formação, um deles, a alteração aquosa, pode ser fundamental para a formação de aminoácidos a partir de moléculas precursoras. Diversos trabalhos já foram desenvolvidos no intuito de compreender a formação desses aminoácidos no Meio Interestelar e nos corpos espaciais que originam os meteoritos, através de uma rota abiótica.

Um dos primeiros experimentos foi feito por Miller, antes mesmo de se ter a confirmação da existência de aminoácidos em meteoritos, em 1953, onde através de uma descarga elétrica em uma mistura de metano, gás hidrogênio, amônia e vapor de água, obteve glicina,  $\alpha$ -alanina,  $\beta$ -alanina, além de outros ácidos orgânicos como o ácido aspártico. Outro estudo realizado revelou cerca de 16 aminoácidos por meio da hidrólise ácida de uma amostra de tholin de Titan sintetizada a partir de  $N_2 + CH_4$  com auxílio de descarga elétrica, simulando a atmosfera de Titan e derivatização do composto obtido (Khare et al., 1986).

Em 2002, Bernstein e colaboradores irradiaram gelos formados por  $H_2O$ ,  $CH_3OH$ ,  $HCN$  e  $NH_3$  com luz ultravioleta em condições semelhantes ao meio interestelar obtendo como resultado N-formilglicina, cicloserina e glicerol, antes da hidrólise, e glicina, alanina, serina, glicerol, etanolamina e ácido glicérico após a hidrólise (Bernstein et al., 2002).

Foi constatado também que sem a luz UV, a quantidade de aminoácidos caiu cerca de 1000 vezes, confirmando assim que não eram fonte de contaminação. Além disso, houve diminuição gradativa da abundância de N-formilglicina, cicloserina à medida que a hidrólise ocorria, evidenciando que os aminoácidos resultantes não eram produtos da degradação de macromoléculas.

No interessante trabalho de Elsila *et al* (2007) foi mostrado quais vias seriam mais importantes para a síntese de aminoácidos em gelos interestelares. Inicialmente, irradiaram luz UV em gelos compostos por  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}:\text{HCN}$ ,  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}:\text{NH}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{HCN}:\text{NH}_3$ , obtendo glicina, serina e alanina. Após análise da origem do carbono do grupo ácido e do nitrogênio do grupo amina constituintes dos aminoácidos, constataram que uma porcentagem pequena da glicina foi formada através da síntese de Strecker, e a maior parte foi formada através de uma reação radical-radical sugerida anteriormente por Woon (2002) com algumas modificações, ou seja, nitrilas seriam formadas (ao invés de ácidos como proposto por Woon) como precursoras através de reações fotoquímicas e estes precursores após a hidrólise dariam origem aos aminoácidos.

Burton *et al* (2012) mostraram dados levantados até o momento, sobre a síntese abiótica de aminoácidos. A figura 5 ilustra as principais rotas propostas por diversos trabalhos para diferentes tipos de aminoácidos.

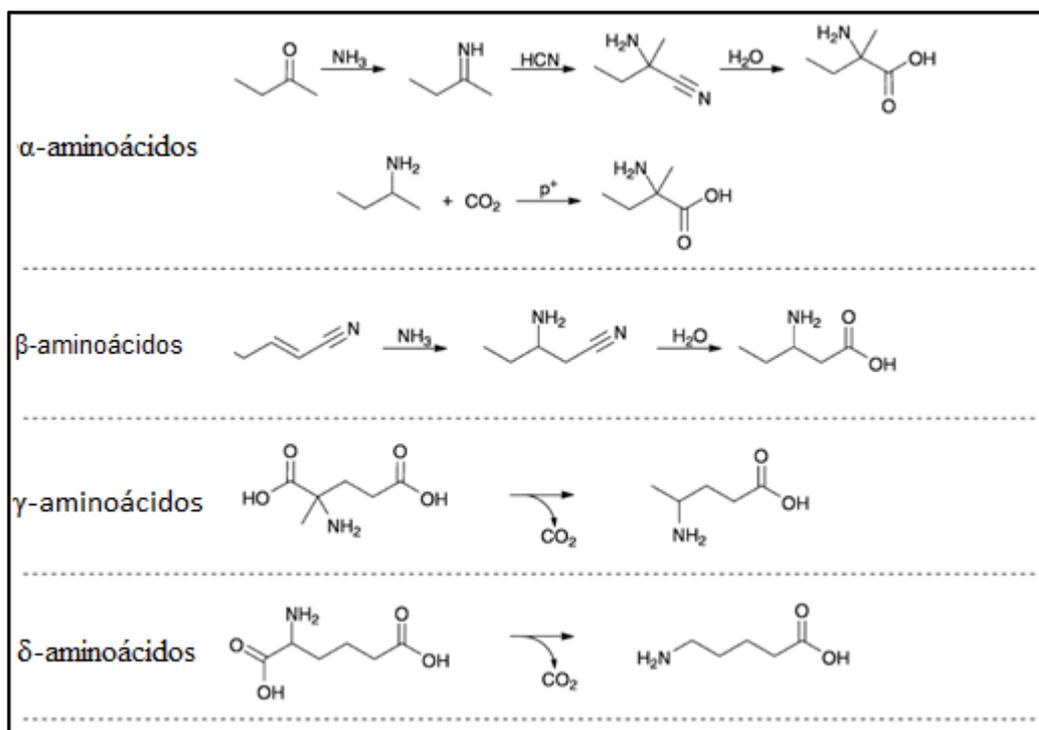


Figura 5 - modelos de síntese para os aminoácidos extraterrestres (Burton et al, 2012).

$\alpha$ -aminoácidos são aqueles que apresentam o grupo amina no carbono  $\alpha$ , vizinho à carboxila. A rota mais discutida tem sido a síntese Strecker-cianidrina de Miller, onde através de precursores abundantes no Meio Interestelar, como  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCN}$ , forma-se o aminoácido. Os

$\beta$ -aminoácidos apresentam o grupo amina no carbono  $\beta$  em relação à carboxila, e podem ser formados a partir de nitrilas insaturadas que reagiriam com amônia, e após a hidrólise, formariam o aminoácido.  $\gamma$ - e  $\delta$ -aminoácidos tem grupos amino ligados ao carbonos  $\gamma$  e  $\delta$  respectivamente, em relação a carboxila, e podem ser formados através da descarboxilação de ácidos  $\alpha$ -aminodicarboxílicos ou da hidrólise de lactamas também encontradas nos meteoritos estudados, como mostrado na figura 6 (Burton et al, 2012).

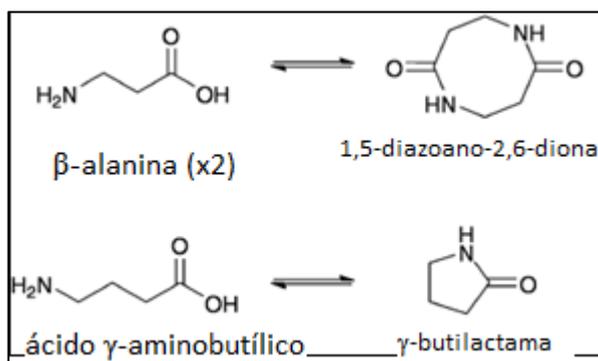


Figura 6 – Exemplos de reações de descarboxilação de lactamas. (Burton, et al, 2012)

Ainda em 2012, Majumdar e colaboradores esquematizaram um modelo de evolução química através de dados da literatura e de seus trabalhos com modelos hidrodinâmicos para a formação de alanina, glicina e adenina (Majumdar et al., 2012). A produção de adenina é predominantemente através de reações radical-molécula, entre os intermediários HCCN e NH<sub>2</sub>CN.

Antes disso, Gupta e colaboradores (2011) verificaram caminhos para formação da adenina através de cálculos DFT, observando que eram dadas por meio de interações íon-molécula e radical-radical na fase gás, entre os intermediários HCCN, NH<sub>2</sub>CN, HCN e CN, confirmando assim os dados obtidos no trabalho de Majumdar e colaboradores (2012). Para a glicina, no trabalho de Majumdar e colaboradores, em temperaturas baixas (cerca de 10K), o mecanismo gira em torno de reações neutro-neutro entre CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> e COOH.

Posteriormente, de Jesus e colaboradores (2021) analisaram a decomposição da metilamina (CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>), e a formação de glicina no meio interestelar usando cálculos DFT com funcional M06-2X e base aug-cc-pVTZ, sugerindo a participação do intermediário CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>.

Nos estudos de Majumdar *et al* (2012), a Alanina poderia ser formada também através de reações neutro-neutro, com a formação do intermediário principal C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>ON, através das reações: CH<sub>3</sub>CHO + HCN  $\rightarrow$  C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>ON e C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>ON + H<sub>2</sub>O  $\rightarrow$  C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>.

Morris (2014) analisou a formação de alanina a partir da reação da Acetonitrila com formiato de etila através de cálculos de funcional de densidade (DFT) com funcional M06-2X e base 6-31+G (*d,p*), constatando que o grupo amino é derivado da nitrila e o carbono central é derivado da carbonila. Um padrão poderia ser assumido para as reações de formação de aminoácidos e até mesmo outras biomoléculas.

Mais recentemente, Shivani *et al* (2017), através de cálculos DFT com funcional B3LYP e base 6-311G (*d,p*), estudaram a reação entre  $\text{CH}_3\text{CNH}^+$  (acetonitrila protonada) e  $\text{HCOOH}$  constatando a formação de alanina em fase gasosa, o mecanismo proposto é:  $\text{CH}_3\text{CN}^+ + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{CN}^+\text{H}_2$  e  $\text{CH}_3\text{CN}^+\text{H}_2 + \text{HCOOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ . Foi mostrada também a formação de outros intermediários interessantes, como  $\text{CH}_2\text{CNH}$  (cetenimina) que se origina da recombinação e dissociação da acetonitrila protonada e serve como precursora para a formação da acetonitrila ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ).

Um trabalho atual muito interessante feito por Rosseau *et al* (2020), estudou a interação de partículas  $\alpha$  ( $\text{He}^{2+}$ ) com clusters (aglomerados neutros e frios) de  $\beta$ -alanina. Os autores tomaram o cuidado de ajustar a energia cinética das partículas  $\alpha$  com as energias típicas de ventos solares, para simular cuidadosamente o meio interestelar. Em seus resultados, constataram que houve a formação de dímeros e trímeros de  $\beta$ -alanina, ou seja, foi induzido a formação de ligações peptídicas entre as moléculas estudadas, mostrando assim um potencial caminho para a formação de moléculas biológicas maiores e mais complexas.

## 4. METODOLOGIA

### 4.1. Métodos Computacionais

Neste trabalho foram feitas otimizações de geometrias para cada espécie envolvida nas etapas de dissociação de átomos de hidrogênio de etilamina e dimetilamina, em nível M06-2X/aug-cc-pVTZ (ZHAO, TRUHLAR, 2008; WOON; DUNNING, 1993). Para obter melhores valores de energia, cálculos *single-point* em nível CCSD(T) foram feitos com a mesma base nas geometrias de algumas moléculas obtidas anteriormente. Todas as reações foram calculadas em fase gás, simulando os ambientes nas nuvens moleculares encontradas no meio interestelar.

Para encontrar um ponto de sela, deve-se obter a primeira derivada da energia nula e a segunda derivada positiva com um único componente da matriz de valor negativo e os outros com valores positivos. Este ponto representa um máximo na coordenada que representa a reação e um mínimo nas demais coordenadas (Steinfeld; Francisco; Hase, 1998). A análise da frequência imaginária revela se o ponto de sela é correto para a reação pretendida.

Uma vez obtidos os pontos de sela, cálculos utilizando o algoritmo IRC (*intrinsic reaction path*) foram realizados para conectar os reagentes aos produtos a partir do ponto de sela, encontrando assim os caminhos de reação (Fukui, 1981). Neste trabalho não foram utilizados cálculos de IRC, pois reações de dissociação unimoleculares não apresentam ponto de sela.

Para calcular as propriedades termoquímicas, foram adotados os modelos de gás ideal, do oscilador harmônico e rotor rígido. As funções que descrevem os movimentos moleculares foram utilizados para calcular a função de partição total:

$$Q_{total} = Q_{translacional} Q_{vibracional} Q_{rotacional} Q_{eletronico} \quad (1)$$

A partir dessas funções, pode-se calcular a energia interna e a entropia, então, chega-se à entalpia:

$$H - H(0) = - \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V + k_b T V \left( \frac{\partial \ln q}{\partial V} \right) \quad (2)$$

E a energia livre de Gibbs pode finalmente ser obtida:

$$G(T) = H(T) - TS(T) \quad (3)$$

Os coeficientes de velocidades foram calculados baseados na Teoria do Estado de Transição, variando de 10 K a 300 K.

A Teoria do Estado de Transição foi proposta por Eyring (EYRING, 1935), Evans e Polanyi (EVANS; POLANYI, 1935) e propõe que o estado de transição fica localizado em uma superfície divisória que separa a região dos reagentes da região dos produtos, como mostrado na figura 7.

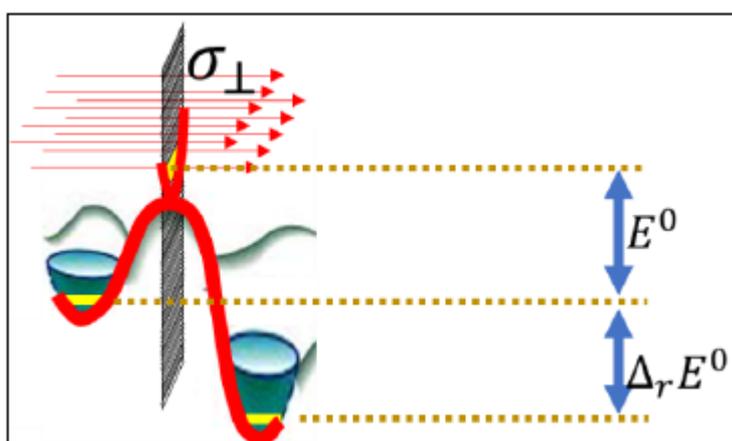


Figura 7 – Superfície divisória separando a região dos produtos e reagentes na superfície potencial de energia.

$E^0$  é a energia crítica, dada pela diferença entre a energia do ponto de sela e do reagente, e  $\Delta_r E$  é a diferença entre a energia dos produtos e reagentes. Considera-se que as trajetórias sempre fluem da região dos reagentes para a região dos produtos e não há o recruzamento através da superfície divisória. Para a teoria do Estado de Transição Generalizado, a superfície divisória é colocada nas coordenadas que minimizam o fluxo de trajetórias e não necessariamente no ponto de sela (Steinfeld; Francisco; Hase, 1998).

O coeficiente de velocidade é dado por:

$$k(T) = \frac{k_b T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q^{reag}} e^{\frac{-\Delta E^0}{RT}} \quad (4)$$

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.

## 4.2.Programas

**GaussView** – Foi projetado para auxiliar a preparação de arquivos de entrada para o programa Gaussian e para visualizar os arquivos de saída dele. É uma interface gráfica que ajuda no uso do Gaussian, permitindo, visualizar, girar, modificar as moléculas e seus ângulos; visualizar e modificar superfícies de potencial; visualizar cargas atômicas e momentos dipolo; entre outros.

É possível montar a molécula de interesse, sua geometria e escolher o nível de teoria que será utilizado, juntamente com o conjunto de bases. Escolhidos os parâmetros, é gerado um arquivo *input* .com ou .gif. Após o cálculo no programa Gaussian, é gerado um arquivo *output* .log, com as informações solicitadas.

**Gaussian09** – É utilizado para prever as energias, estruturas, frequências vibracionais e propriedades de moléculas, reações e até mesmo de compostos difíceis de se estudar experimentalmente como intermediários e estruturas de transição.

Além de minimizar estruturas moleculares, pode-se prever estruturas do estado de transição, confirmar se determinados pontos são mínimo ou de transição e também calcular o caminho reacional através de coordenadas intrínsecas, determinando quais reagentes e produtos estão ligados por um estado de transição.

**KDIS** - Faz parte do pacote KINPRO, desenvolvido pelo Laboratório de Cinética Química (LCQ/UFRRJ). Esse programa lê os arquivos de saída de otimização de geometria e frequências vibracionais e caminhos de reação, gerados nesse trabalho pelo Gaussian 09 (Frisch et al., 2009) e extrai as propriedades moleculares necessárias para o cálculo dos coeficientes de velocidade.

**KCVT** – Também faz parte do pacote KINPRO e utiliza a linguagem Fortran. Este é o principal programa para o cálculo de coeficiente de velocidade e para a previsão dos cálculos, são utilizados a Teoria do Estado de Transição Convencional (CTST) e Teoria do Estado de Transição Variacional Canônico (CVTST).

### 4.3. Fundamentos Teóricos

Na mecânica quântica, postula-se a existência de uma função de onda, da qual se pode extrair toda a informação mecânica do sistema e, que pode ser obtida através da equação de autovalor. Assim a equação de Schrödinger permite obter a função de onda e a energia do sistema:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (5)$$

onde  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano e  $\Psi$  é a função de onda que descreve a partícula estudada. Sendo os graus de liberdade dos núcleos expressos apenas por um potencial que age nos elétrons (Aproximação de Born-Oppenheimer), para um único elétron movimentando-se em um potencial  $v(r)$ , temos (Capelle, 2006):

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v(r) \right] \Psi(r) = E\Psi(r) \quad (6)$$

Para um sistema com mais de 1 elétron, o termo  $U(r)$  é acrescentado representando a interação elétron-elétron:

$$\left[ \sum_i^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + V(r_i) \right) + \sum_{i<j} U(r_i, r_j) \right] \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = E\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (7)$$

Onde  $N$  é o número de elétrons e  $U(r_i, r_j)$  é a interação elétron-elétron. Sendo a interação coulombiana, temos (Capelle, 2006):

$$\hat{U} = \sum_{i<j} U(r_i, r_j) = \sum_{i<j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (8)$$

Considerando a aproximação de Born-Oppenheimer, que pressupõe os núcleos como pontos estacionários, o operador Hamiltoniano para um sistema de  $N$  partículas interagentes pode ser definido como (Burke, 2007):

$$\left[ \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N v(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right] \Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad (9)$$

Onde  $\vec{r} = (r_1, \dots, r_N)$  e  $r_i = (x_i, \sigma_i)$  com  $x_i$  sendo o vetor posição da partícula  $i$  e  $\sigma_i$  o seu spin. O primeiro termo corresponde à energia cinética, o segundo termo ao potencial externo e o terceiro à atração e repulsão de Coulomb das partículas.

Para resolver essa equação diferencial para um sistema de  $N$  partículas, tem-se uma expressão de  $3N$  incógnitas, para os sistemas de interesse com grandes quantidades de átomos (na ordem de vários mols), e sua solução exata se torna inviável (Burke, 2007). Métodos de resolução foram sendo propostos como a teoria das perturbações, onde o sistema é sujeito a uma perturbação que altera ligeiramente sua energia, porém ao tratar sistemas heterogêneos, essas teorias se tornam inapropriadas demandando um alto custo computacional (Capelle, 2006).

Os métodos *ab initio* são cálculos da mecânica quântica tendo aproximações matemáticas, para encontrar uma solução aproximada para uma equação diferencial e se consolidaram como um método razoável para obter os valores de energia e função de onda da equação de Schroedinger.

O método Hartree-Fock é o tipo mais simples deste cálculo e se baseia na aproximação de campo central. Ou seja, a repulsão de Coulomb elétron-elétron é considerada e integra-se o termo de repulsão. Como é um cálculo variacional, as energias calculadas são iguais ou superiores às exatas. Esse método divide a equação de Schrödinger de muitos elétrons em várias equações de um elétron, tornando o cálculo mais simples. Cada equação gera uma função de onda para um elétron que é seu orbital. O orbital pode descrever o comportamento de um elétron em meio a todos os outros elétrons. São utilizadas funções de onda resultantes de combinações lineares de orbitais do tipo Gaussiano (GTO), ou seja, orbitais atômicos que são descritos por funções lineares básicas. Essa aproximação é feita porque as funções de onda devem ser descritas com alguma função matemática, que é conhecida para apenas alguns sistemas de um elétron.

Os orbitais são combinados em um determinante e não precisam necessariamente ser funções GTO individuais, pode-se utilizar a soma ponderada de funções básicas no mesmo átomo ou em átomos diferentes. Essas somas no mesmo átomo são usadas para que o cálculo seja mais rápido, as somas em átomos diferentes são usadas para que o orbital tenha uma simetria particular.

A etapa inicial do cálculo HF, começa com uma estimativa para os coeficientes orbitais, para isso usa-se geralmente um método semi-empírico. A partir dessa função, é calculada uma energia e um novo conjunto de coeficientes orbitais, que podem ser usados para calcular um novo conjunto, esse procedimento continua se repetindo até que as energias e coeficientes

orbitais fiquem constantes, e então o cálculo converge. Esse procedimento de repetição é chamado de campo autoconsistente ou SCF.

Uma das limitações dos cálculos HF é que eles levam em consideração o efeito médio da repulsão de elétrons, mas não a interação elétron-elétron explícita. A probabilidade de encontrar um elétron em algum local é determinada pela distância do núcleo e não pela distância para outros elétrons. Isso é resultado da aproximação de campo central, e não é fisicamente verdadeiro. Uma das formas de corrigir esta aproximação é utilizando um cálculo *single-point*, neste trabalho, utilizou-se CCSDT, onde a função de onda é uma combinação linear de muitos determinantes e as excitações triplas são incluídas na forma de perturbação, em vez de valores exatos.

O método *ab initio* utilizado nesse trabalho, a Teoria Funcional de Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*), também realiza combinações lineares das funções de base, assim como no cálculo HF, a diferença está na utilização da densidade de carga eletrônica como variável fundamental ao invés da função de onda, para resolver o problema de N partículas interagentes. Essa variável é definida por (Silva, 2009):

$$n(r_i) = N \sum_{\sigma} \int dx_1 \dots dx_{i-1} dx_{i+1} \dots dx_N |\Psi(r_1, \dots, r_{i-1}, r_i, r_{i+1}, \dots, r_N)|^2 \quad (10)$$

Com a integral atuando sobre todas as coordenadas, exceto  $x_i$ , e sendo feita a soma sobre todos os valores de spin. Foi mostrado que a densidade eletrônica é suficiente para determinar qualquer propriedade física de um sistema interagente no estado fundamental.

A energia então pode ser calculada a partir de um conjunto de equações propostas por W. Kohn e L. J. Sham, onde o sistema interagente é substituído por um sistema de partículas não-interagentes, ou seja, independentes, submetidas a um potencial arbitrário que reproduz as condições de um sistema interagente (Kohn e Sham, 1965).

As equações de Kohn e Sham utilizam o sistema não-interagente, de potencial arbitrário para determinar a densidade do estado fundamental do sistema interagente. Os sistemas têm densidades eletrônicas iguais,  $n_s(r) = n(r)$ .

Inicialmente é dada uma estimativa para a densidade eletrônica, que determina um potencial arbitrário  $v_s$ ; os autovalores de energia são resolvidos, os autoestados geram uma nova densidade eletrônica. Esses cálculos se repetem até que não haja diferença entre a estimativa

inicial e o valor encontrado, esse conjunto de equações é denominado campo autoconsistente (SCF) (Silva, 2009).

Porém, somente resolver a equação de Schrödinger não garante que se encontrou a conformação mais estável do sistema, é necessário analisar a primeira e a segunda derivada da energia em função das coordenadas internas. A primeira derivada deve ser nula e a segunda derivada deve ser positiva, obtendo assim o mínimo de energia.

Para buscar o equilíbrio mecânico, é necessário resolver a equação de Schrödinger diversas vezes, variando a geometria, para garantir que será encontrado a geometria que fornece a menor energia possível.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Conforme descrito na seção 4.1, com o pacote Gaussian 09, foram feitos os cálculos de otimização de geometria e frequências das espécies envolvidas nas etapas de dissociação de H partindo da etilamina e da dimetilamina até seus correspondentes radicais mais simples (CCN e CNC), as tabelas com as energias observadas para cada reação individual são mostradas nas tabelas 3 e 7. As tabelas nos Anexos A e B, mostram as energias utilizadas para construção dos gráficos das figuras 8 e 15 foram calculadas a partir da equação:

$$E_T = (E_P + E_{ZPE} + E_H) - (E_R + E_{ZPE}) \quad (11)$$

onde,  $E_T$  é a energia total da reação em kcal/mol,  $E_P$ ,  $E_R$  e  $E_H$  representam a energia do produto, do reagente e do hidrogênio respectivamente e  $E_{ZPE}$  representa a energia de ponto zero calculado para cada molécula. Esses cálculos foram feitos desta forma para mostrar graficamente a evolução das energias ao longo das reações.

### 5.1. Etilamina

#### 5.1.1. Análise das reações de desidrogenação

Começando da Etilamina, o caminho termodinamicamente mais estável é representado pela linha azul mostrada na figura 8.

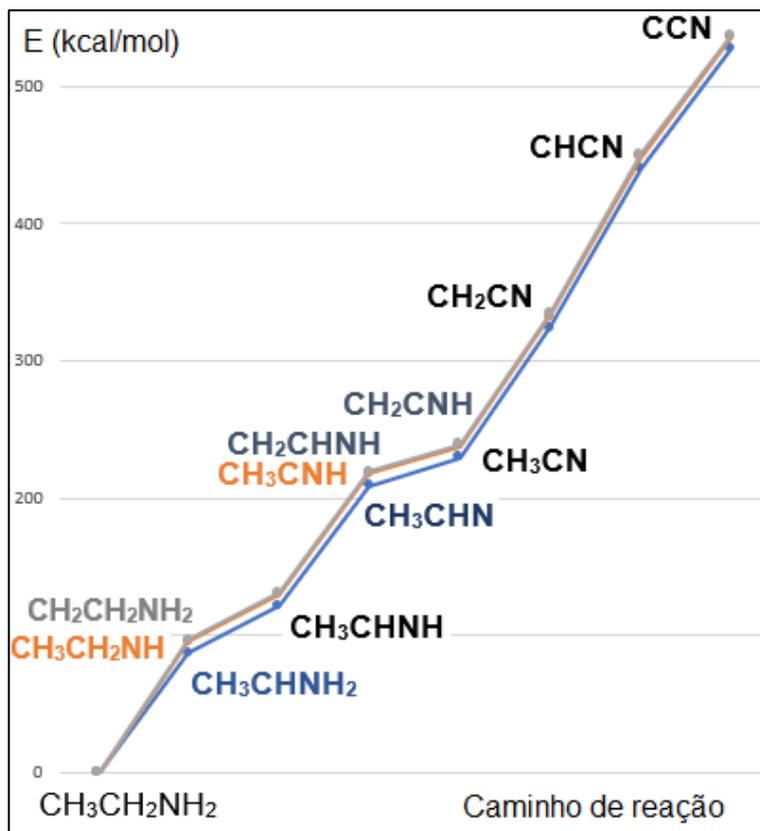


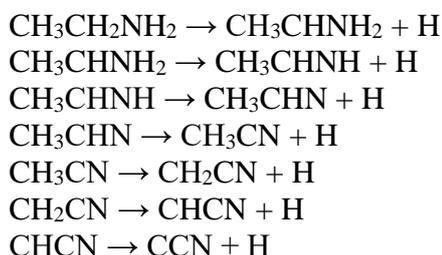
Figura 8 – Caminhos de desidrogenação da etilamina calculados em nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ.

As energias observadas no gráfico (Figura 8) são somas das energias totais calculadas para as reações e a energia da reação anterior, a tabela no anexo A, mostra os valores de energia utilizados para montar o gráfico da Figura 8, a etilamina foi considerada como o zero para mostrar a evolução das energias ao longo do caminho. A Tabela 3 apresenta as energias das reações de dissociação individuais calculadas nesta seção.

Tabela 3 – Valores de energia das reações de dissociação de H calculadas a partir da etilamina até o radical CCN em nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ. Correções de energia de ponto zero e vibracional estão incluídos.

Etapa 1		Energia kcal/mol
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> →	CH <sub>3</sub> CHNH <sub>2</sub> + H	90,18
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> →	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH + H	96,91
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> →	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> + H	122,93
Etapa 2		
CH <sub>3</sub> CHNH <sub>2</sub> →	CH <sub>3</sub> CHNH + H	32,96
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH →	CH <sub>3</sub> CHNH + H	26,23
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> →	CH <sub>3</sub> CHNH + H	24,19
Etapa 3		
CH <sub>3</sub> CHNH →	CH <sub>3</sub> CHN + H	87,21
CH <sub>3</sub> CHNH →	CH <sub>3</sub> CNH + H	89,90
CH <sub>3</sub> CHNH →	CH <sub>2</sub> CHNH + H	93,41
Etapa 4		
CH <sub>3</sub> CHN →	CH <sub>3</sub> CN + H	14,98
CH <sub>3</sub> CNH →	CH <sub>3</sub> CN + H	21,17
CH <sub>2</sub> CHNH →	CH <sub>2</sub> CNH + H	45,88
Etapa 5		
CH <sub>2</sub> CNH →	CH <sub>2</sub> CN + H	66,55
CH <sub>3</sub> CN →	CH <sub>2</sub> CN + H	93,95
Etapa 6		
CH <sub>2</sub> CN →	CHCN + H	114,78
Etapa 7		
CHCN →	CCN + H	84,70

A tabela 3 mostra as energias calculadas com o nível de teoria CCSD(T). Analisando as energias, o caminho mais favorável termodinamicamente é:



A Etilamina pode perder o hidrogênio através de três vias, pela metila final, metila central ou pelo nitrogênio. A figura 9 mostra as estruturas otimizadas desta primeira etapa.

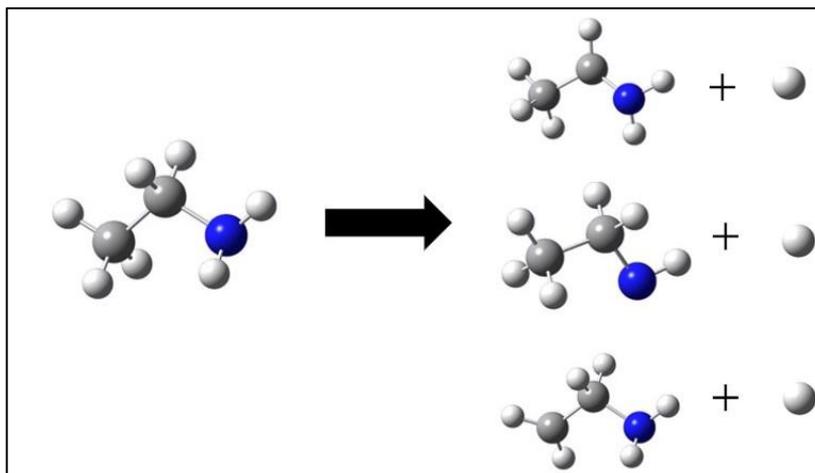


Figura 9 – Etapa 1: Desidrogenação da Etilamina

Inicialmente, a etilamina preferencialmente perde um hidrogênio no carbono ligado a metila central formando o radical  $\text{CH}_3\text{CHNH}_2$ . Metilas finais são mais estáveis e por isso demandam mais energia para perder um de seus hidrogênios. O nitrogênio é mais eletronegativo que o carbono e atrai mais os elétrons para si, permitindo assim que o hidrogênio do carbono ao lado precise de menor energia para ser retirado. Porém, as diferenças energéticas não são muito altas e em ambientes espaciais, pode-se encontrar as duas estruturas disponíveis.

A próxima etapa, conta com a perda de hidrogênio por parte dos radicais formados na etapa 1, a figura 10 mostra suas estruturas.

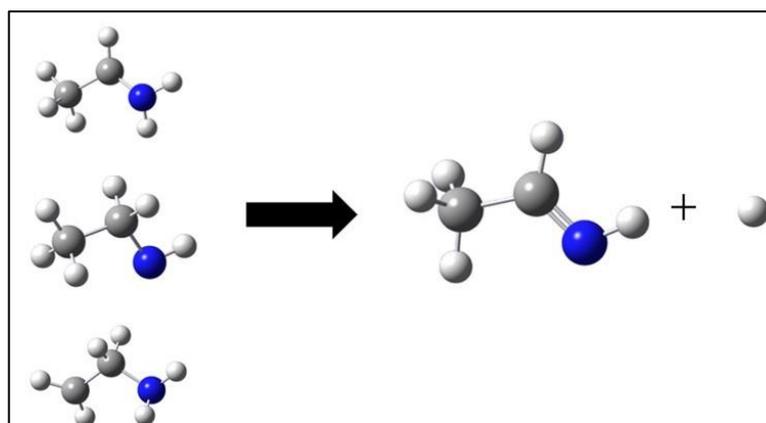


Figura 10 – Etapa 2: Formação da Metanimina

Na etapa 2, mesmo partindo de radicais diferentes, todos chegam à molécula  $\text{CH}_3\text{CHNH}$ . Essa imina é estabilizada pela formação da dupla ligação entre o carbono e o nitrogênio. É interessante ressaltar que partindo da molécula  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ , de início há a perda

do hidrogênio e logo após, ocorre a isomerização do hidrogênio do carbono central para o carbono final, para formar a imina mais estável.

A partir da imina formada, novamente há três caminhos disponíveis para a desidrogenação, a figura 11 mostra as moléculas otimizadas.

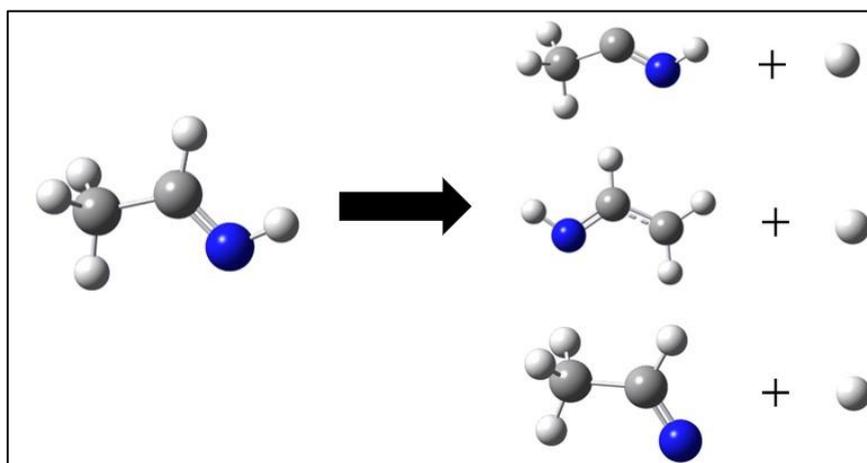


Figura 11 – Etapa 3: Desidrogenação da Metanimina.

Nesta etapa, a metanimina perde preferencialmente um hidrogênio pelo nitrogênio. Esta etapa não seguiu a etapa 1, porém a diferença de energia entre os isômeros  $\text{CH}_3\text{CHN}$  e  $\text{CH}_3\text{CNH}$  é pequena.

A etapa 4, constitui na formação da acetonitrila e de seu isômero, como mostrado na figura 12.

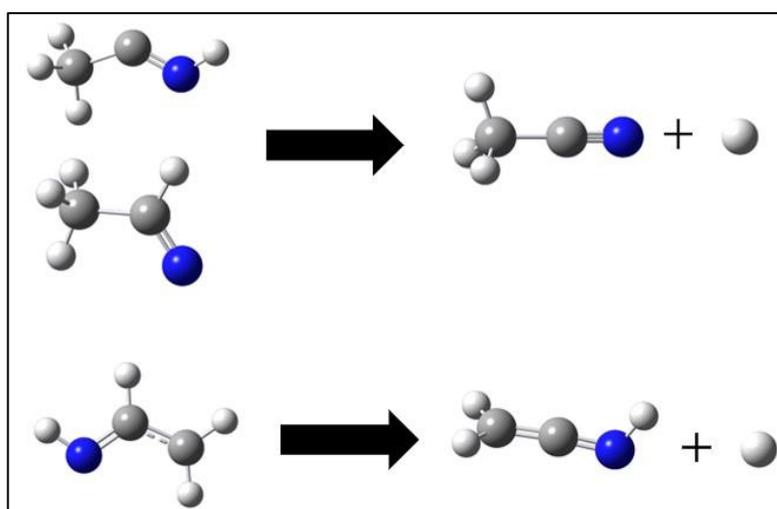


Figura 12 – Etapa 4: Formação da Acetonitrila

Os isômeros  $\text{CH}_3\text{CNH}$  e  $\text{CH}_3\text{CHN}$ , levam à acetonitrila como produto prioritário, tendo o isômero  $\text{CH}_3\text{CNH}$  energia pouco menor que o outro. O radical  $\text{CH}_2\text{CHNH}$ , forma preferencialmente a imina  $\text{CH}_2\text{CNH}$ .

A etapa 5 destaca a formação do radical  $\text{CH}_2\text{CN}$ , como mostrado na figura 13.

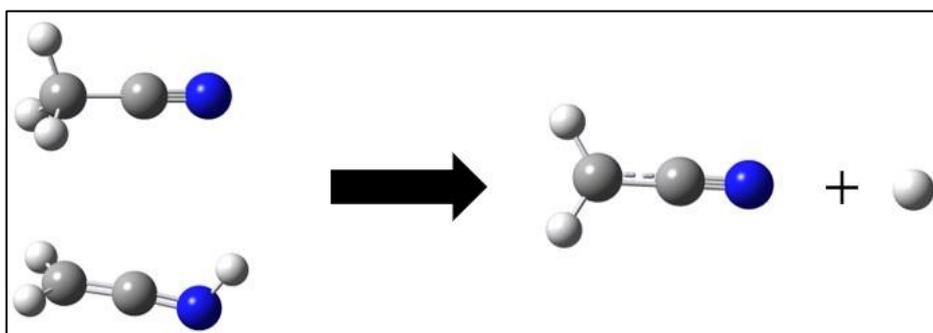


Figura 13 – Etapa 5: Formação do radical  $\text{CH}_2\text{CN}$ .

A acetonitrila demanda menor energia para a formação deste radical, como ocorre anteriormente, a energia para retirar um hidrogênio do nitrogênio é maior do que do carbono, mesmo este sendo de uma metila terminal.

As etapas 6 e 7 mostram a formação dos radicais  $\text{CHCN}$  e  $\text{CCN}$ , suas estruturas são apresentadas na figura 14.

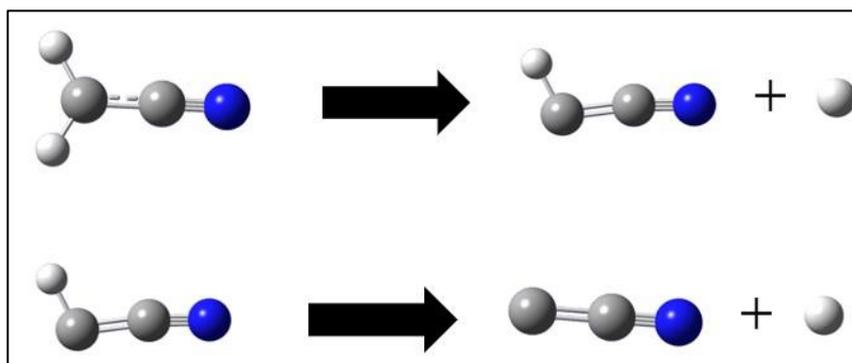


Figura 14 – Etapas 6 e 7: Formação dos radicais  $\text{CHCN}$  e  $\text{CCN}$ .

Nas duas últimas etapas, há somente um caminho para a perda de hidrogênio, assim é formado os compostos mais simples partindo da Etilamina. A energia necessária para a etapa 6 é a segunda mais alta, mesmo ocorrendo a formação de uma ligação dupla, sendo a primeira, para a reação:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{H}$ .

### 5.1.2. Cinética das reações

Todas as reações de dissociação de hidrogênio da etilamina mostradas anteriormente foram selecionadas para análise cinética e são listadas na tabela 4, assim como suas denominações.

Tabela 4 – Reações selecionadas para cálculo de constante de velocidade.

Reações Etilamina	
R1	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$
R2	$\text{CH}_3\text{CHNH}_2 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$
R3	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$
R4	$\text{CH}_3\text{CHNH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHNH}_2$
R5	$\text{CH}_3\text{CHNH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}$
R6	$\text{CH}_3\text{CHNH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
R7	$\text{CH}_3\text{CHN} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHNH}$
R8	$\text{CH}_3\text{CNH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHNH}$
R9	$\text{CH}_2\text{CHNH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHNH}$
R10	$\text{CH}_3\text{CN} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHN}$
R11	$\text{CH}_3\text{CN} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{CNH}$
R12	$\text{CH}_2\text{CNH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{CHNH}$
R13	$\text{CH}_2\text{CN} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{CN}$
R14	$\text{CH}_2\text{CN} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{CNH}$
R15	$\text{CHCN} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{CN}$
R16	$\text{CCN} + \text{H} \rightarrow \text{CHCN}$

Os cálculos foram feitos na faixa de temperatura de 10 K a 300 K, simulando as condições dos ambientes do meio interestelar, na tabela 5 são mostrados os coeficientes de velocidade encontrados. Como o objetivo principal do trabalho é fazer uma retroanálise, os valores são provenientes das reações inversas às reações mostradas na seção 5, sendo assim, são as análises das reações de associação de hidrogênio.

Tabela 5 – Valores de coeficiente de velocidade variacionais canônicos obtidos a partir das energias obtidas em nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ das reações de hidrogenação, em  $\text{cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

	10 K	50 K	100 K	150 K	200 K	250 K	300 K
R1	$4.18 \times 10^{-20}$	$1.51 \times 10^{-13}$	$9.53 \times 10^{-13}$	$2.03 \times 10^{-12}$	$3.27 \times 10^{-12}$	$4.65 \times 10^{-12}$	$6.14 \times 10^{-12}$
R2	$6.95 \times 10^{-20}$	$1.85 \times 10^{-13}$	$1.14 \times 10^{-12}$	$2.39 \times 10^{-12}$	$3.82 \times 10^{-12}$	$5.41 \times 10^{-12}$	$7.13 \times 10^{-12}$
R3	$6.45 \times 10^{-18}$	$5.03 \times 10^{-12}$	$1.80 \times 10^{-12}$	$3.18 \times 10^{-12}$	$4.67 \times 10^{-12}$	$6.28 \times 10^{-12}$	$8.01 \times 10^{-12}$
R4	$4.14 \times 10^{-13}$	$9.26 \times 10^{-12}$	$1.30 \times 10^{-11}$	$1.66 \times 10^{-11}$	$2.07 \times 10^{-11}$	$2.51 \times 10^{-11}$	$2.99 \times 10^{-11}$
R5	$5.54 \times 10^{-14}$	$1.05 \times 10^{-11}$	$1.05 \times 10^{-11}$	$1.43 \times 10^{-11}$	$1.85 \times 10^{-11}$	$2.30 \times 10^{-11}$	$2.78 \times 10^{-11}$
R6	$1.90 \times 10^{-19}$	$4.37 \times 10^{-13}$	$2.88 \times 10^{-12}$	$5.95 \times 10^{-12}$	$9.65 \times 10^{-12}$	$1.34 \times 10^{-12}$	$1.73 \times 10^{-12}$
R7	$4.18 \times 10^{-20}$	$1.36 \times 10^{-13}$	$8.72 \times 10^{-13}$	$1.87 \times 10^{-12}$	$3.01 \times 10^{-12}$	$4.29 \times 10^{-12}$	$5.67 \times 10^{-12}$
R8	$1.38 \times 10^{-21}$	$3.05 \times 10^{-13}$	$1.64 \times 10^{-12}$	$3.34 \times 10^{-12}$	$5.26 \times 10^{-12}$	$7.38 \times 10^{-12}$	$9.69 \times 10^{-12}$
R9	$5.53 \times 10^{-19}$	$3.73 \times 10^{-13}$	$2.24 \times 10^{-12}$	$4.75 \times 10^{-12}$	$7.62 \times 10^{-12}$	$1.08 \times 10^{-11}$	$1.43 \times 10^{-11}$
R10	$1.64 \times 10^{-15}$	$2.90 \times 10^{-12}$	$7.46 \times 10^{-12}$	$1.16 \times 10^{-11}$	$1.60 \times 10^{-11}$	$2.07 \times 10^{-11}$	$2.56 \times 10^{-11}$
R11	$5.19 \times 10^{-19}$	$6.74 \times 10^{-13}$	$3.65 \times 10^{-12}$	$7.34 \times 10^{-12}$	$1.15 \times 10^{-11}$	$1.60 \times 10^{-11}$	$2.09 \times 10^{-11}$
R12	$6.95 \times 10^{-20}$	$7.33 \times 10^{-13}$	$5.40 \times 10^{-12}$	$1.20 \times 10^{-11}$	$1.98 \times 10^{-11}$	$3.38 \times 10^{-11}$	$5.43 \times 10^{-11}$
R13	$1.15 \times 10^{-19}$	$7.47 \times 10^{-14}$	$2.34 \times 10^{-12}$	$4.92 \times 10^{-12}$	$7.88 \times 10^{-12}$	$1.12 \times 10^{-11}$	$1.47 \times 10^{-11}$
R14	$2.53 \times 10^{-20}$	$2.30 \times 10^{-13}$	$1.63 \times 10^{-12}$	$3.59 \times 10^{-12}$	$5.86 \times 10^{-12}$	$8.39 \times 10^{-12}$	$1.12 \times 10^{-11}$
R15	$3.87 \times 10^{-18}$	$2.80 \times 10^{-12}$	$1.39 \times 10^{-11}$	$2.78 \times 10^{-11}$	$4.34 \times 10^{-11}$	$6.06 \times 10^{-11}$	$7.91 \times 10^{-11}$
R16	$2.90 \times 10^{-17}$	$9.46 \times 10^{-11}$	$6.15 \times 10^{-10}$	$1.32 \times 10^{-09}$	$2.12 \times 10^{-09}$	$3.01 \times 10^{-09}$	$3.98 \times 10^{-09}$

Os resultados mostram a tendência já esperada do aumento do valor da constante de velocidade com o aumento da temperatura. De fato, sabe-se que na maioria dos casos, em temperaturas maiores as moléculas estão mais agitadas e são mais susceptíveis a reagir.

Todos os cálculos realizados para a temperatura de 10 K e em algumas reações para a temperatura de 50 K, foram feitos através do programa excel, com as informações fornecidas pelo programa kvvt.

As equações utilizadas foram:

$$k_{uni} = \left( e^{\frac{-\Delta G}{RT}} \right) \times \frac{\kappa T}{h} \quad (12)$$

$$k_{eq} = \frac{\left( e^{\frac{-\Delta G}{RT}} \right)}{\frac{T \times R \times 1000000}{N_{av}}} \quad (13)$$

$$k_{bi} = \frac{k_{uni}}{k_{eq}} \quad (14)$$

onde  $k_{uni}$ ,  $k_{bi}$  e  $k_{eq}$  são respectivamente constante de velocidade da reação unimolecular, bimolecular e de equilíbrio.  $\kappa$  e  $\hbar$  são as constantes de Boltzmann e Planck e  $\Delta G$  é a energia livre de Gibbs, dada pelo programa.

As figuras 14 a 19, mostram a evolução dos valores dos coeficientes de velocidade com a temperatura. Os gráficos comparam as reações de cada etapa mostrada na seção 5.1.1.

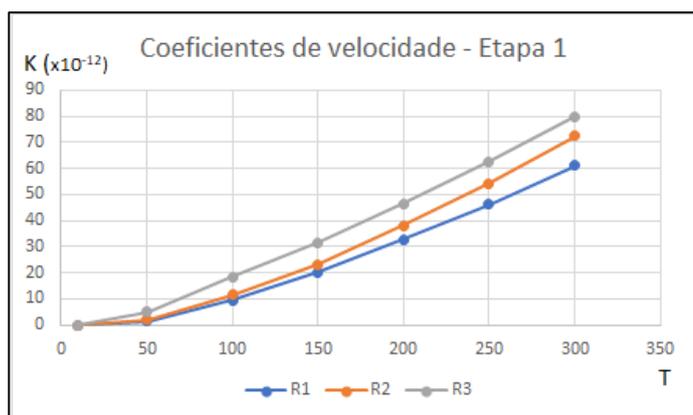


Figura 14 - Coeficientes de velocidade para a etapa 1

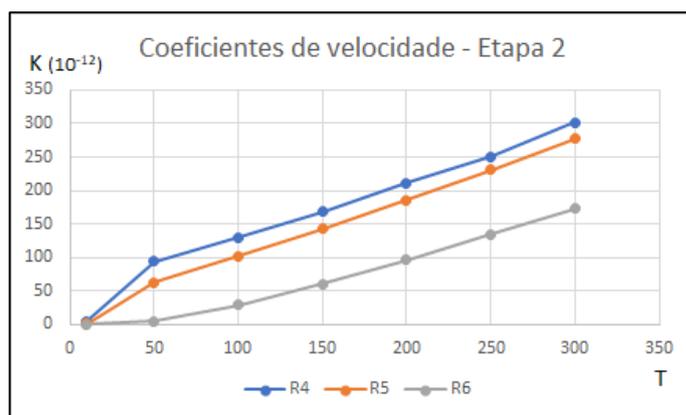


Figura 15 - Coeficientes de velocidade para a etapa 2

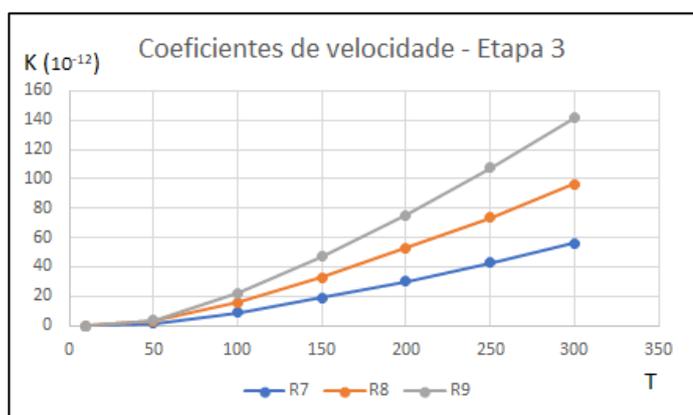


Figura 16 - Coeficientes de velocidade para a etapa 3

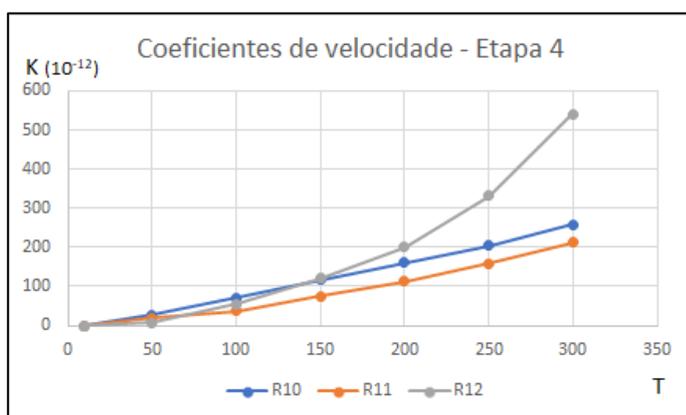


Figura 17 - Coeficientes de velocidade para a etapa 4

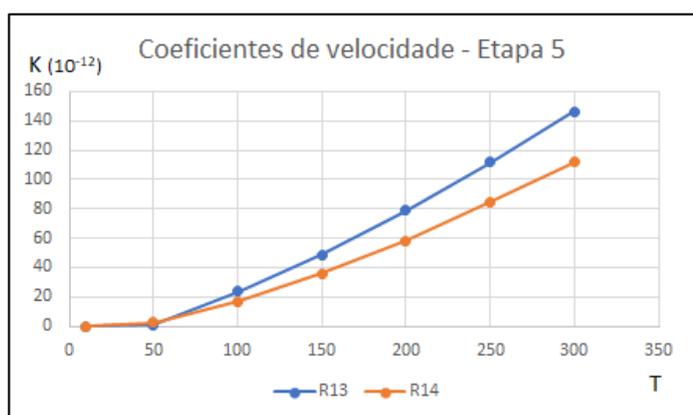


Figura 18 - Coeficientes de velocidade para a etapa 5

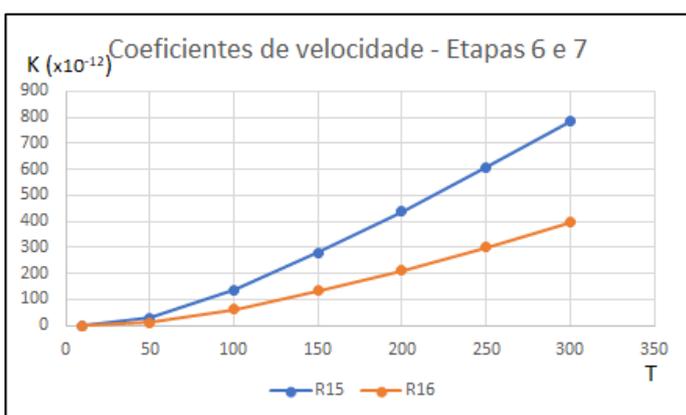


Figura 19 - Coeficientes de velocidade para as etapas 6 e 7

Na maioria das reações apresentadas, o caminho de associação de hidrogênio tem coeficientes de velocidade maior que as reações de dissociação de hidrogênio, as duas exceções foram as reações:  $\text{CH}_3\text{CHN} \rightarrow \text{CH}_3\text{CN} + \text{H}$  e  $\text{CH}_3\text{CNH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CN} + \text{H}$ , a comparação entre os valores do coeficiente de velocidade para a reação direta e inversa são mostrados na tabela 6.

Tabela 6 – Coeficientes de velocidade calculados a partir das energias obtidas em nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ para as reações dos isômeros CH<sub>3</sub>CHN e CH<sub>3</sub>CNH

	50 K	100 K	150 K	200 K	250 K	300 K
CH <sub>3</sub> CHN → CH <sub>3</sub> CN + H	3.79x10 <sup>-82</sup>	4.86 x10 <sup>-35</sup>	3.40 x10 <sup>-19</sup>	3.44 x10 <sup>-11</sup>	2.46 x10 <sup>-06</sup>	4.58 x10 <sup>-03</sup>
CH <sub>3</sub> CN + H → CH <sub>3</sub> CHN	2.90 x10 <sup>-12</sup>	7.46 x10 <sup>-12</sup>	1.16 x10 <sup>-11</sup>	1.60 x10 <sup>-11</sup>	2.07 x10 <sup>-11</sup>	2.56 x10 <sup>-11</sup>
CH <sub>3</sub> CNH → CH <sub>3</sub> CN + H	1.07x10 <sup>-55</sup>	7.83 x10 <sup>-22</sup>	2.06 x10 <sup>-10</sup>	1.26x10 <sup>-04</sup>	4.20 x10 <sup>-01</sup>	1.01 x10 <sup>02</sup>
CH <sub>3</sub> CN + H → CH <sub>3</sub> CNH	6.74 x10 <sup>-13</sup>	3.65 x10 <sup>-12</sup>	7.34 x10 <sup>-12</sup>	1.15 x10 <sup>-11</sup>	1.60 x10 <sup>-11</sup>	2.09 x10 <sup>-11</sup>

Na reação CH<sub>3</sub>CHN → CH<sub>3</sub>CN + H, nas temperaturas de 50 K a 150 K, os coeficientes de velocidade favorecem a reação de associação do hidrogênio, porém, de 200 K a 300 K a dissociação é favorecida cineticamente. Na reação CH<sub>3</sub>CNH → CH<sub>3</sub>CN + H, nas temperaturas de 50 K e 100 K a associação ainda é favorecida, mas a partir de 150 K, a reação de dissociação é beneficiada.

O valor de coeficiente de velocidade para a dissociação unimolecular da etilamina na R2, a 300 K, é 6,8x10<sup>-53</sup> s<sup>-1</sup>. Dessa forma, a taxa de decomposição da etilamina em meio astrofísico é significativamente baixa. Outros canais, bimoleculares, foram estudados por Altarawneh e colaboradores (2015), que realizaram cálculos em nível de teoria B3LYP/6-311+G(d,p)//M062X/6-311+G(d,p), obtendo os seguintes resultados:

Reações	k (300K)
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> + H → CH <sub>3</sub> CHNH <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	2,93x10 <sup>-17</sup>
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> → CH <sub>3</sub> CHNH <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub>	3,51x10 <sup>-17</sup>
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> + NH <sub>2</sub> → CH <sub>3</sub> CHNH <sub>2</sub> + NH <sub>3</sub>	4,72x10 <sup>-15</sup>

Esses resultados também não suportam a hipótese de decaimento de etilamina no estado fundamental, permitindo inferir que a espécie deve acumular no ambiente interestelar.

A reação 16 possui os menores valores de constante de velocidade, representando a reação de associação do CCN com H, formando o radical CHCN.

## 5.2. Dimetilamina

### 5.2.1. Análise das reações de desidrogenação

Os produtos mais estáveis termodinamicamente são mostrados na figura 20. A energias foram calculadas utilizando a equação 11.

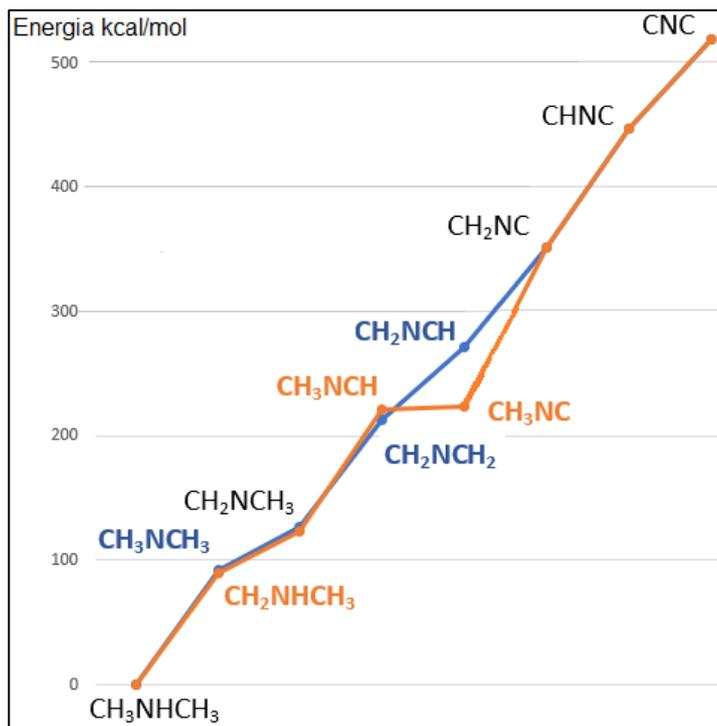


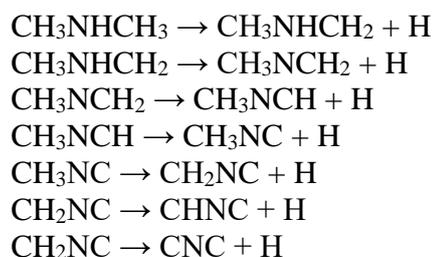
Figura 20 – Caminhos de desidrogenação da dimetilamina calculados neste trabalho.

Como na seção 4.1, as energias observadas no gráfico da figura 8, são a soma das energias calculadas para cada reação isoladamente e a energia da reação anterior, a tabela no anexo B mostra os valores de energia utilizados, a dimetilamina foi considerada como o zero para mostrar a evolução das energias ao longo do caminho. A tabela 7 apresenta as energias das principais reações individuais de dissociação calculadas nesta seção.

Tabela 7 – Valores de energia obtidas em nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ das principais reações de dissociação de H calculadas a partir da dimetilamina até o radical CNC. Correções de energia de ponto zero e vibracional estão incluídos.

Etapa 1		Energia kcal/mol
$\text{CH}_3\text{NHCH}_3 \rightarrow$	$\text{CH}_3\text{NHCH}_2 + \text{H}$	91,41
$\text{CH}_3\text{NHCH}_3 \rightarrow$	$\text{CH}_3\text{NCH}_3 + \text{H}$	92,46
Etapa 2		
$\text{CH}_3\text{NCH}_3 \rightarrow$	$\text{CH}_3\text{NCH}_2 + \text{H}$	33,92
$\text{CH}_3\text{NHCH}_2 \rightarrow$	$\text{CH}_3\text{NCH}_2 + \text{H}$	34,97
Etapa 3		
$\text{CH}_3\text{NCH}_2 \rightarrow$	$\text{CH}_3\text{NCH} + \text{H}$	96,27
$\text{CH}_3\text{NCH}_2 \rightarrow$	$\text{CH}_2\text{NCH}_2 + \text{H}$	96,37
Etapa 4		
$\text{CH}_2\text{NCH}_2 \rightarrow$	$\text{CH}_2\text{NCH} + \text{H}$	28,66
$\text{CH}_3\text{NCH} \rightarrow$	$\text{CH}_3\text{NC} + \text{H}$	28,76
Etapa 5		
$\text{CH}_3\text{NC} \rightarrow$	$\text{CH}_2\text{NC} + \text{H}$	103,80
$\text{CH}_2\text{NCH} \rightarrow$	$\text{CH}_2\text{NC} + \text{H}$	108,04
Etapa 6		
$\text{CH}_2\text{NC} \rightarrow$	$\text{CHNC} + \text{H}$	95,16
Etapa 7		
$\text{CHNC} \rightarrow$	$\text{CNC} + \text{H}$	71,89

Analisando as energias, o caminho mais favorável termodinamicamente é:



A dimetilamina ( $\text{CH}_3\text{NHCH}_3$ ) pode perder um hidrogênio através de dois caminhos, pela metila, ou pelo nitrogênio. Como a molécula é simétrica, as metilas têm reatividades iguais. A molécula formada pode ser  $\text{CH}_3\text{NHCH}_2$  ou  $\text{CH}_2\text{NHCH}_3$ , ou  $\text{CH}_3\text{NCH}_3$  como mostrado na figura 21.

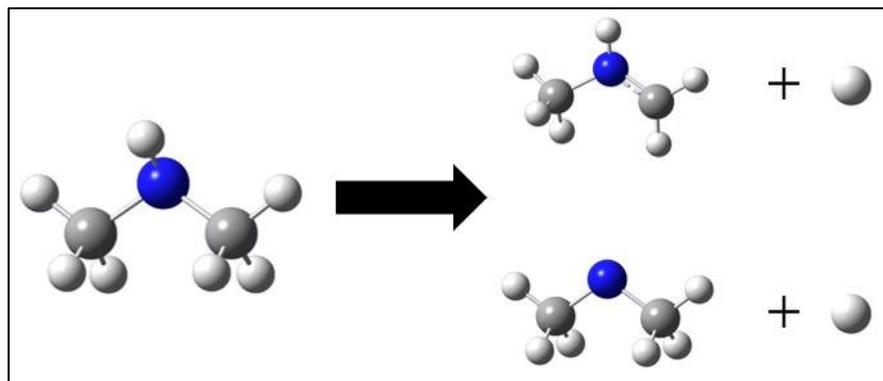


Figura 21 – Etapa 1: Desidrogenação da dimetilamina.

A diferença de energia das estruturas é pequena, com uma pequena vantagem para a formação do radical  $\text{CH}_3\text{NHCH}_2$ .

Na etapa 2, os radicais formados levam preferencialmente ao radical  $\text{CH}_3\text{NCH}_2$ , as estruturas são mostradas na figura 22.

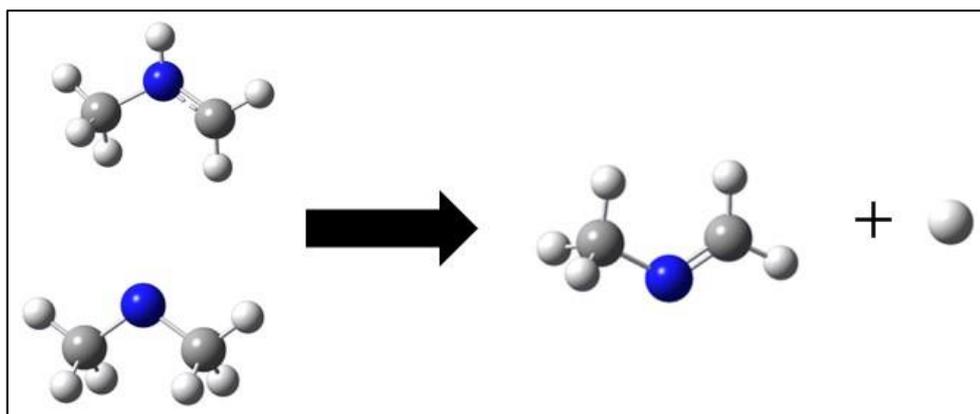


Figura 22 – Etapa 2: Formação do radical  $\text{CH}_3\text{NCH}_2$ .

Nesta etapa, o hidrogênio foi retirado do nitrogênio, formando uma dupla ligação entre o carbono e nitrogênio. As estruturas da etapa 3 são mostradas na figura 23.

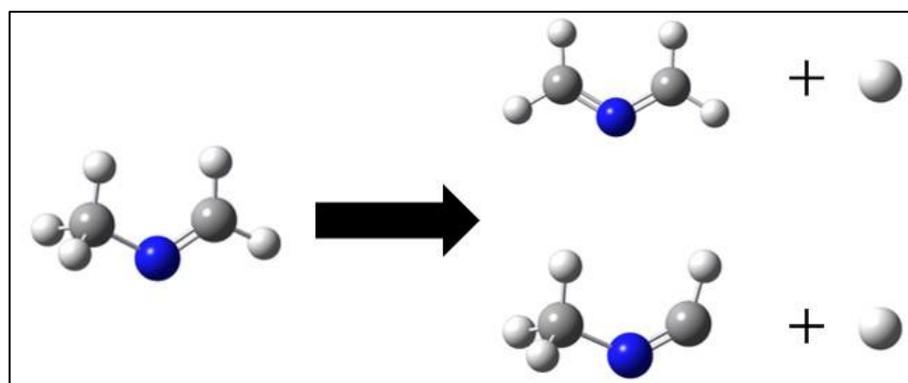


Figura 23 – Etapa 3: Desidrogenação da molécula  $\text{CH}_3\text{NCH}_2$ .

A partir do radical  $\text{CH}_3\text{NCH}_2$ , há dois caminhos para a desidrogenação. Analisando as energias, a diferença entre os dois caminhos é pequena, pode-se inferir que os radicais têm condições iguais para serem formados. Para a formação do radical  $\text{CH}_2\text{NCH}_2$ , há mais uma formação de ligação dupla. O radical  $\text{CH}_3\text{NCH}$  é um intermediário importante para a química interestelar, como abordado na seção 5.2.

A figura 24, mostra a próxima etapa, onde ocorre a formação da metilisonitrila.

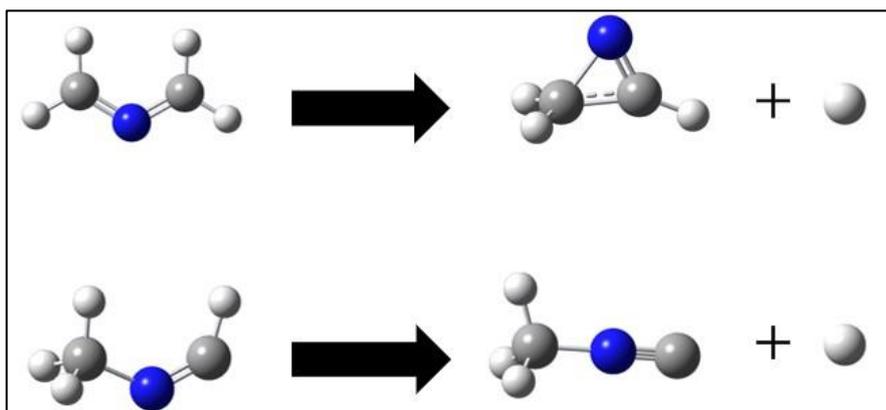


Figura 24 – Etapa 4: Formação da Metilisonitrila

Há também a formação do radical  $\text{CH}_2\text{NCH}$ , a partir do  $\text{CH}_2\text{NCH}_2$ , onde ocorre a formação de um anel de três membros, constituído pelo carbono-nitrogênio-carbono. As diferenças de energias para a formação das duas espécies é pequena.

Na etapa 5, é mostrado a formação do radical  $\text{CH}_2\text{NC}$ , as estruturas são apresentadas na figura 25.

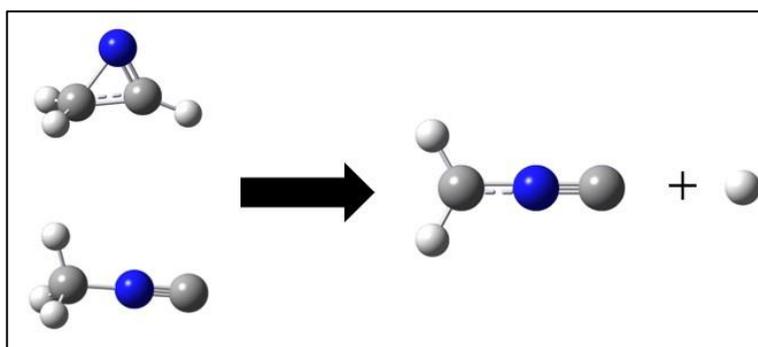


Figura 25 – Etapa 5: Formação do radical  $\text{CH}_2\text{NC}$ .

A energia necessária para a formação da molécula  $\text{CH}_2\text{NC}$  a partir da  $\text{CH}_3\text{NC}$  é menor que partindo do anel  $\text{CH}_2\text{NCH}$ . As etapas 6 e 7 são mostradas na figura 26.

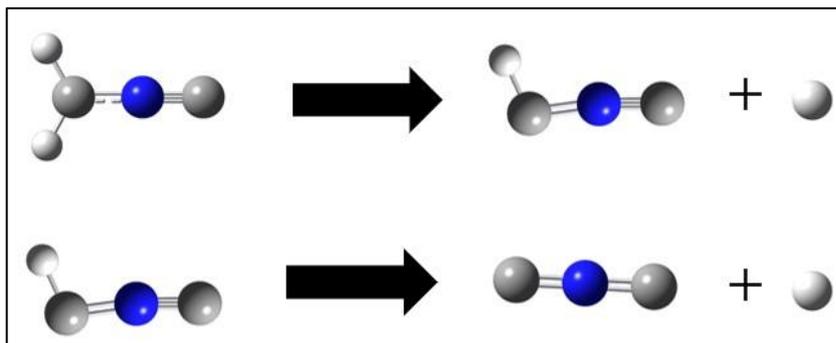


Figura 26 – Etapas 6 e 7: Formação dos radicais CHNC e CNC.

Por fim, há somente uma via para a desidrogenação, o radical CHNC é formado com uma dupla e tripla ligação e o radical CNC é formado em um sistema de duas duplas ligações.

### 5.2.2. Cinética das reações

Assim como feito para a Etilamina, todas as reações de dissociação de hidrogênio da dimetilamina mostradas anteriormente foram selecionadas para análise cinética e são listadas na tabela 8, assim como suas denominações.

Tabela 8 – Reações selecionadas para cálculo de constante de velocidade.

Reações Dimetilamina	
R1	$\text{CH}_3\text{NHCH}_2 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{NHCH}_3$
R2	$\text{CH}_3\text{NCH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{NHCH}_3$
R3	$\text{CH}_3\text{NCH}_2 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{NHCH}_2$
R4	$\text{CH}_3\text{NCH}_2 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{NCH}_3$
R5	$\text{CH}_2\text{NCH}_2 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{NCH}_2$
R6	$\text{CH}_3\text{NCH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{NCH}_2$
R7	$\text{CH}_3\text{NC} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{NCH}$
R8	$\text{CH}_2\text{NCH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{NCH}_2$
R9	$\text{CH}_2\text{NC} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{NC}$
R10	$\text{CH}_2\text{NC} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{NCH}$
R11	$\text{CHNC} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{NC}$
R12	$\text{CNC} + \text{H} \rightarrow \text{CHNC}$

Como mostrado na seção 5.2.1, a molécula dimetilamina tem somente dois caminhos possíveis para perda de hidrogênio. A análise cinética foi feita de forma a observar a reação do radical com o hidrogênio. A tabela 9 mostra os valores de coeficiente de velocidade, obtidos para as reações da tabela 8.

Tabela 9 – Valores de coeficiente de velocidade obtidos em nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ das reações de perda de Hidrogênio da Dimetilamina em  $\text{cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

	10 K	50 K	100 K	150 K	200 K	250 K	300 K
R1	$1.87 \times 10^{-19}$	$2.04 \times 10^{-13}$	$1.26 \times 10^{-12}$	$2.55 \times 10^{-12}$	$4.02 \times 10^{-12}$	$5.63 \times 10^{-12}$	$7.39 \times 10^{-12}$
R2	$6.96 \times 10^{-20}$	$3.05 \times 10^{-13}$	$1.92 \times 10^{-12}$	$4.26 \times 10^{-12}$	$6.78 \times 10^{-12}$	$9.73 \times 10^{-12}$	$1.30 \times 10^{-11}$
R3	$1.87 \times 10^{-12}$	$1.22 \times 10^{-11}$	$1.47 \times 10^{-11}$	$1.78 \times 10^{-11}$	$2.17 \times 10^{-11}$	$2.60 \times 10^{-11}$	$3.07 \times 10^{-11}$
R4	$1.86 \times 10^{-12}$	$1.27 \times 10^{-11}$	$1.44 \times 10^{-11}$	$1.80 \times 10^{-11}$	$2.21 \times 10^{-11}$	$2.72 \times 10^{-11}$	$3.17 \times 10^{-11}$
R5	$4.21 \times 10^{-20}$	$1.84 \times 10^{-13}$	$1.24 \times 10^{-12}$	$2.66 \times 10^{-12}$	$4.29 \times 10^{-12}$	$6.10 \times 10^{-12}$	$8.08 \times 10^{-12}$
R6	$1.89 \times 10^{-19}$	$2.26 \times 10^{-13}$	$1.17 \times 10^{-12}$	$2.36 \times 10^{-12}$	$3.69 \times 10^{-12}$	$5.16 \times 10^{-12}$	$6.75 \times 10^{-12}$
R7	$9.11 \times 10^{-14}$	$7.69 \times 10^{-12}$	$1.27 \times 10^{-11}$	$1.72 \times 10^{-11}$	$2.21 \times 10^{-11}$	$2.74 \times 10^{-11}$	$3.31 \times 10^{-11}$
R8	$9.06 \times 10^{-07}$	$1.07 \times 10^{-10}$	$3.40 \times 10^{-11}$	$2.65 \times 10^{-11}$	$2.58 \times 10^{-11}$	$2.71 \times 10^{-11}$	$2.93 \times 10^{-11}$
R9	$1.15 \times 10^{-19}$	$3.73 \times 10^{-13}$	$2.33 \times 10^{-12}$	$4.92 \times 10^{-12}$	$7.88 \times 10^{-12}$	$1.12 \times 10^{-11}$	$1.47 \times 10^{-11}$
R10	$4.19 \times 10^{-20}$	$2.63 \times 10^{-13}$	$1.79 \times 10^{-12}$	$3.87 \times 10^{-12}$	$6.30 \times 10^{-12}$	$9.00 \times 10^{-12}$	$1.20 \times 10^{-11}$
R11	$8.32 \times 10^{-19}$	$1.68 \times 10^{-12}$	$1.13 \times 10^{-11}$	$2.36 \times 10^{-11}$	$3.78 \times 10^{-11}$	$5.34 \times 10^{-11}$	$7.04 \times 10^{-11}$
R12	$1.77 \times 10^{-17}$	$7.36 \times 10^{-10}$	$7.36 \times 10^{-10}$	$1.59 \times 10^{-09}$	$2.57 \times 10^{-09}$	$3.65 \times 10^{-09}$	$4.81 \times 10^{-09}$

Os coeficientes de velocidade apresentam valores maiores conforme há um aumento da temperatura. Para a reação  $\text{CH}_2\text{NCH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{NCH}_2$  (R8), na temperatura de 10 K, o valor de k foi menor que nas temperaturas mais altas. Como citado anteriormente, os valores de 10 K foram obtidos através de cálculos no Excel a partir das equações 12, 13 e 14.

As figuras 27 a 33 mostram os coeficientes de velocidade em relação a temperatura para cada etapa mostrada na seção 5.2.1.

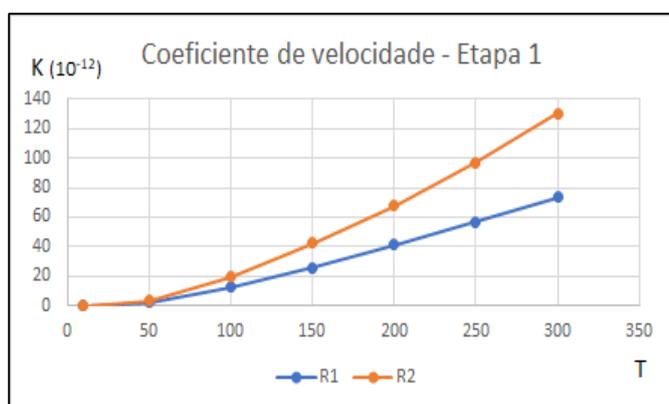


Figura 27 - Coeficientes de velocidade para a etapa 1.

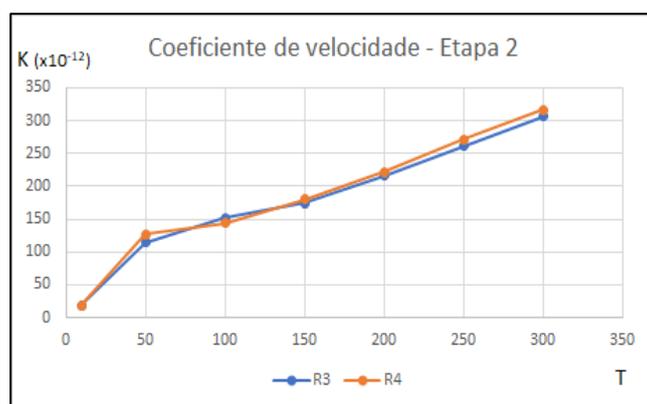


Figura 28 - Coeficientes de velocidade para a etapa 2.

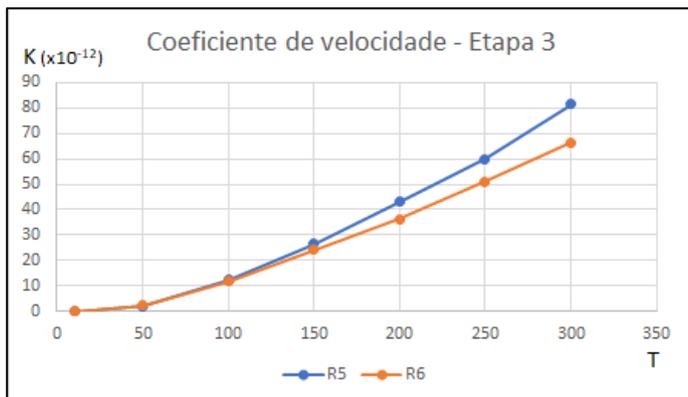


Figura 29 - Coeficientes de velocidade para a etapa 3.

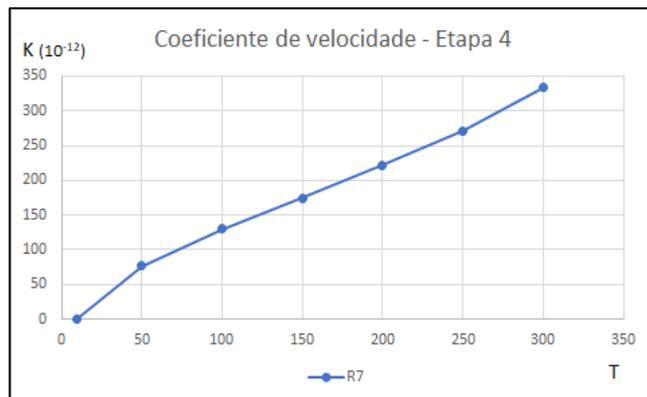


Figura 30 - Coeficientes de velocidade para a etapa 4.

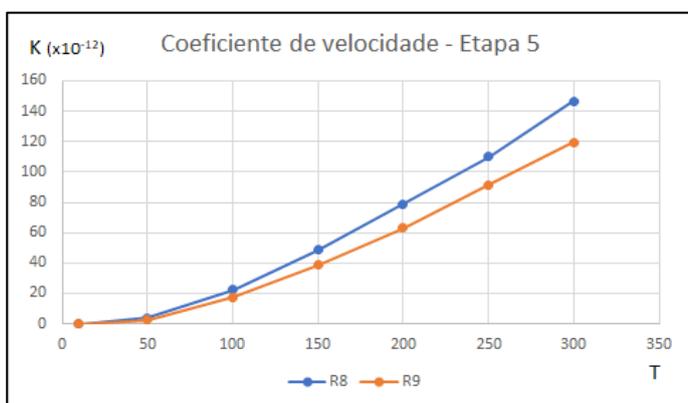


Figura 31 - Coeficientes de velocidade para a etapa 5.

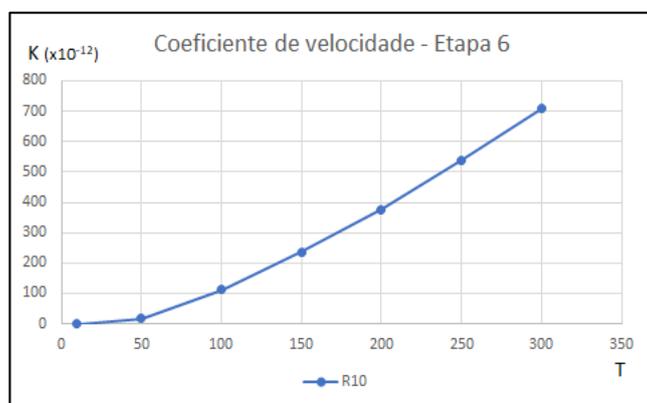


Figura 32 - Coeficientes de velocidade para a etapa 6.

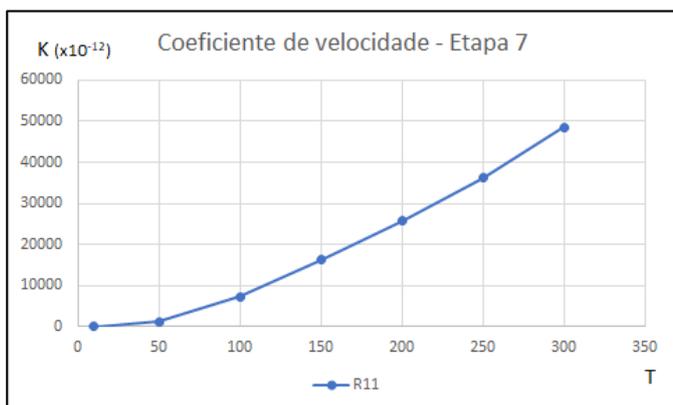


Figura 33 - Coeficientes de velocidade para a etapa 7.

Tirando a R8, a R12 é a reação com menores valores de coeficiente de velocidade, que representa o radical mais simples recebendo um hidrogênio:  $CNC + H \rightarrow CHNC$ .

### 5.3. Implicações Astroquímicas

#### 5.3.1. Etilamina

Inicialmente, a etilamina perde um hidrogênio no carbono ligado ao nitrogênio formando o radical  $\text{CH}_3\text{CHNH}_2$ . Esse radical não foi identificado no meio interestelar, porém, no trabalho de Rosi et al. (2013), foram feitos cálculos de DFT para analisar reações do átomo nitrogênio com hidrocarbonetos simples, a reação entre  $\text{N}(^2\text{D})$  e  $\text{C}_2\text{H}_6$  sugerem a formação do radical  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}$  que, a partir de uma barreira de 34,96 kcal/mol, sofria isomerização para formar o radical  $\text{CH}_3\text{CHNH}_2$ , mais estável que  $\text{CH}_3\text{NHCH}_2$ . Neste mesmo trabalho, o melhor caminho proposto após a isomerização foi a dissociação do radical  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}$  em  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2\text{NH}$ . A perda de um hidrogênio foi o segundo caminho para formar o intermediário  $\text{CH}_3\text{CHNH}$ .

Lópes-Tarifa et al. (2014), analisaram a fragmentação de aminoácidos através de cálculos TDDFT MD (do inglês, *Time Dependent Density Functional Theory – Molecular Dynamic*), os resultados para o ácido gama-aminobutírico (GABA), apresentaram como produtos:  $\text{CH}_3\text{CHNH}_2$  e  $\text{CH}_2\text{COOH}$ , mostrando a importância deste primeiro radical encontrado no caminho proposto.

A perda de hidrogênio pelo radical  $\text{CH}_3\text{CHNH}_2$ , gera uma ligação dupla para estabilizar. A molécula formada é a imina  $\text{CH}_3\text{CHNH}$  já observada nos trabalhos de Danger, et al. (2010) antes mesmo de ter sido encontrada no ISM. Os autores irradiaram com luz UV gelos de metilamina e etilamina, obtendo a imina correspondente. Ao continuar a irradiação, observaram a formação da acetonitrila juntamente com a perda de  $\text{H}_2$ . A reação é mostrada na Figura 34. Esses resultados foram confirmados por Borget, et al. (2015), as iminas podem ser consideradas intermediários importantes para as reações fotoquímicas das nitrilas através de perdas sucessivas de  $\text{H}_2$ .

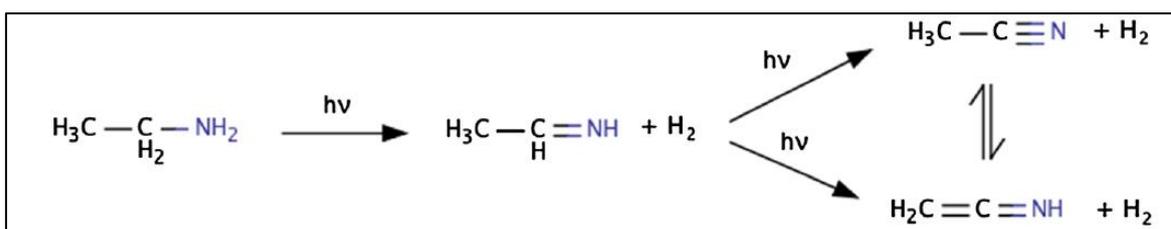


Figura 34 – Caminhos de desidrogenação (Borget et al., 2015).

A metanimina foi descoberta na nuvem molecular Sgr B2 (Loomis et al., 2013). Nos cálculos de Quan *et al.* (2016), poderia ser formada através da reação entre NH e C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> na fase gás e em superfície de manto de gelo o caminho mais viável é a adição de hidrogênio atômico ao radical CH<sub>3</sub>CNH, esses resultados são confirmados por Sil *et al.* (2018). Ambos os autores utilizaram o nível de teoria B3LYP/aug-cc-pVTZ. No trabalho de Nyguen et al. (2019), a adição de átomo de hidrogênio à molécula neutra, CH<sub>3</sub>CHNH, produziu CH<sub>3</sub>CHNH<sub>2</sub>, com uma energia de 34,1 kcal/mol, valor próximo ao encontrado neste estudo.

O radical formado após a perda de hidrogênio pelo CH<sub>3</sub>CHNH, é o CH<sub>3</sub>CHN. Este radical e seu isômero CH<sub>3</sub>CNH, ainda não foram detectados no meio interestelar, porém, aparecem em diversos trabalhos já citados anteriormente. Nos trabalhos de Quan et al. (2016) e Sil et al. (2018), as reações levam os autores a favorecer o radical CH<sub>3</sub>CNH, neste trabalho, porém, foi observado que o radical CH<sub>3</sub>CHN é o mais favorecido.

No trabalho de Nyguen et al. (2019), a hidrogenação de CH<sub>3</sub>CHN produziu CH<sub>3</sub>CHNH, corroborando os resultados deste estudo, seu método foi o mesmo utilizado neste trabalho, DFT com nível de teoria M06-2X/aug-cc-pVTZ. A divergência entre esses resultados e os dos autores citados anteriormente pode também ser atribuída aos diferentes métodos utilizados para os cálculos, visto que a diferença entre as energias observadas é pequena.

A próxima molécula estável formada no caminho proposto é a acetonitrila (CH<sub>3</sub>CN), tendo grande importância para a química espacial dos compostos nitrilados, pois foi observada no meio interestelar, como relatado por Solomon et al. (1971), Bézard, et al. (1993) e Coustenis, et al. (1999). Na seção 3.2 há uma discussão acerca desta molécula.

Um aspecto relevante sobre a química da acetonitrila é o estudo de seus isômeros. Hudson e Moore (2004) fizeram experimentos com gelos de 5 tipos de nitrilas, irradiando com luz UV e prótons, motivados pelas observações delas em Titã e em cometas. Especificamente, na reação do gelo de acetonitrila, foi formado a cetenimina (CH<sub>2</sub>=C=NH) e houve a isomerização para a metil-isonitrila (CH<sub>3</sub>NC) além de obter em menores proporções os produtos HCN e CH<sub>4</sub>.

Em 2017, Kameneva *et al.* irradiaram com raios-X amostras de acetonitrila em matrizes de gases nobres e observaram a formação principal dos produtos CH<sub>2</sub>NCH e CH<sub>2</sub>CNH, além dos radicais CH<sub>2</sub>CN, CH<sub>2</sub>NC, CH<sub>3</sub>NC. Em 2020, Carvalho e Pilling também fizeram um estudo

de irradiação em gelos de acetonitrila com raios-X e encontraram HCN, CH<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>CNH, CH<sub>3</sub>NC confirmando parte dos resultados anteriores. No trabalho de Borget *et al.* (2015), as reações encontradas mostradas na figura 8, revelam a tendência de isomerização da acetonitrila para CH<sub>2</sub>CNH, assim como foi visto também no trabalho de Danger *et al.* (2011). Todos esses estudos confirmam que a acetonitrila pode sofrer isomerização para formar diversos isômeros importantes para a química do espaço.

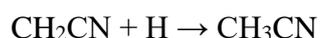
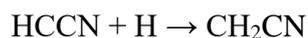
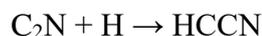
É interessante citar que no presente trabalho, foi observada a isomerização da acetonitrila para os radicais CH<sub>2</sub>CNH e CH<sub>2</sub>CHN, sendo as energias encontradas iguais a 20,34 kcal/mol e 45,22 kcal/mol respectivamente. A energia para a isomerização do radical CH<sub>2</sub>CHN para o radical CH<sub>2</sub>CNH calculada neste trabalho foi de 20,88 kcal/mol, mostrando que há a possibilidade de isomerização entre os radicais.

O radical CH<sub>2</sub>CN foi detectado na nuvem molecular TMC-1 em 1988 por Irvine *et al.*, e posteriormente na estrela carbonada IRC+10216 por Agundez *et al.* em 2008. Em 1973, Okabe e Dibeler analisaram as reações de fotodissociação a partir de irradiação de prótons em amostra de Acetonitrila, encontrando como principal produto o radical CH<sub>2</sub>CN, em menor quantidade observou a quebra da ligação carbono-carbono obtendo os produtos CH<sub>3</sub> e CN.

Herbst e Leung (1990), elaboraram um modelo químico para a formação do radical cianometil (CH<sub>2</sub>CN), encontrando como principal rota a dissociação da acetonitrila protonada (CH<sub>3</sub>CNH<sup>+</sup>). De acordo com os trabalhos de Belloche *et al.* (2009) e Garrod *et al.* (2008), este radical pode ser formado a partir da evaporação do HCN do grão interestelar e reação na fase gás com CH<sub>3</sub> com perda de H, induzido por raios UV. Outra rota de formação é apresentada no trabalho de Danger *et al.* (2011), onde foi proposto as seguintes reações: CH<sub>3</sub>CN + NH<sub>3</sub> + hv → ·CH<sub>2</sub>CN + NH<sub>2</sub> + 2H e CH<sub>2</sub>CN + NH<sub>2</sub> + 2H → NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN + H<sub>2</sub>.

O intermediário CHCN foi observado pela primeira vez no ISM na estrela IRC+10216 por Guélin e Cernicharo em 1991. Neste trabalho foi sugerido que a formação do radical CHCN poderia se dar através dos radicais CH<sub>3</sub>CN ou CH<sub>2</sub>CN que também haviam sido observados nesta estrela carbonada. Cernicharo, *et al.* (2021), encontraram o radical CHCN na nuvem molecular TMC-1 e propuseram que poderia ser formado através da reação radical-radical do CH com HCN/HNC.

Por fim, o radical CCN foi detectado nos arredores da estrela carbonada IRC+10216 por Anderson, Ziurys em 2014. Esse radical já havia sido estudado por Cherchneff *et al.* (1993) que sugeriu sua formação através da fotodissociação do CHCN ou CH<sub>2</sub>CN. As reações encontradas nos trabalhos de Belloche, et al. (2009) e Garrod, et al. (2008) são listadas abaixo:



A hidrogenação do radical CCN, levou ao radical HCCN e a hidrogenação deste levou ao CH<sub>2</sub>CN.

Garcia et al. (2017), reagiu a acetonitrila com átomos de flúor obtendo os radicais CH<sub>2</sub>CN, CHCN e CCN. As reações são: CH<sub>3</sub>CN + F → CH<sub>2</sub>CN + HF, CH<sub>3</sub>CN + 2F → CHCN + 2HF e CH<sub>3</sub>CN + 3F → CCN + 3HF, onde o flúor foi usado para capturar hidrogênios da acetonitrila e formar radicais estáveis.

### 5.3.2. Dimetilamina

Inicialmente, a dimetilamina (CH<sub>3</sub>NHCH<sub>3</sub>) perde um hidrogênio pela metila, como a molécula é simétrica, as metilas têm reatividades iguais. A molécula formada pode ser CH<sub>3</sub>NHCH<sub>2</sub> ou CH<sub>2</sub>NHCH<sub>3</sub>, que até o momento não foi observada no meio interestelar, porém foi encontrada no trabalho de Wlodek e Bohme (1988). Ao reagir cátions de Si<sup>+</sup> com a dimetilamina, obtiveram o radical CH<sub>3</sub>NHCH<sub>2</sub> e SiH, mostrando uma maneira de promover a abstração de H.

No trabalho de Sleiman et al. (2018), é analisado a reação do radical CN com a dimetilamina através de cálculos de DFT, mostrando como principal rota a perda de um hidrogênio pela metila através da reação: CN + CH<sub>3</sub>NHCH<sub>3</sub> → [HCN-CH<sub>2</sub>NHCH<sub>3</sub>] → HCN + CH<sub>2</sub>NHCH<sub>3</sub>.

O próximo radical estável é o CH<sub>3</sub>NCH<sub>2</sub>, com o hidrogênio sendo retirado do nitrogênio, esta molécula ainda não foi vista no meio interestelar. Balucani et al. (2018), ao estudar

diferentes formas de formação da etanimina ( $\text{CH}_3\text{CHNH}$ ), encontrou um caminho onde a molécula  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}$  se isomeriza para formar  $\text{CH}_3\text{NHCH}_2$ , neste isômero pode ocorrer uma eliminação de H formando a molécula  $\text{CH}_3\text{NCH}_2$ .

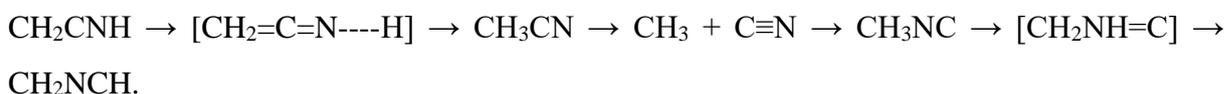
A molécula  $\text{CH}_3\text{NCH}$  mesmo não sendo localizada no meio interestelar, é muito estudada pois precede a metil-isonitrila ( $\text{CH}_3\text{NC}$ ). Em 1995, Anicich et al., propuseram que o  $\text{CH}_3\text{NCH}$  poderia ser formado a partir das moléculas  $\text{CH}_3^+$  e HCN e então daria origem a metil-isonitrila através das reações:  $\text{CH}_3^+ + \text{HCN} \rightarrow \text{CH}_3\text{NCH}^+$  e  $\text{CH}_3\text{NCH}^+ + \text{HCN} \rightarrow \text{CH}_3\text{NC} + \text{CHNH}^+$ . É interessante citar também que a reação  $\text{CH}_3\text{CNH}^+ + \text{HCN}$  não foi observada. No mesmo ano de 1995, Charnley et al., ao estudar reações com álcoois no meio interestelar propôs uma rota diferente para a formação do  $\text{CH}_3\text{NCH}$ , a partir da reação:  $\text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{HCN} \rightarrow \text{CH}_3\text{NCH}^+ + \text{H}_2\text{O}$ .

O radical  $\text{CH}_2\text{NCH}_2$ , isômero do  $\text{CH}_3\text{NCH}$ , tem sido estudado desde 1985, através do trabalho de Kass e DePuy, onde os autores produziram algumas iminas por meio do ânion metanimina. A reação  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2=\text{N}^-$  produziu  $\text{CH}_2\text{NCH}_2 + \text{CH}_2\text{O}$ . Lu et al. (2002), analisaram a interação do radical  $\text{CH}_2\text{NCH}$ , produto da desidrogenação do  $\text{CH}_2\text{NCH}_2$ , com clusters formados por  $\text{C}_9\text{H}_{12}$  e  $\text{C}_2\text{H}_4$ , concluindo que há uma interação melhor com o cluster menor ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ).

Wang e colaboradores (2009), investigaram algumas reações de hidrocarbonetos com aminas através de cálculos de DFT com nível de teoria B3LYP/6-31++G\*\*, constatando que a partir da molécula  $\text{CH}_2\text{NHCH}_2$ , também é possível formar  $\text{CH}_2\text{NCH}$  e  $\text{CHNC}$  como mostrado abaixo:



Um trabalho experimental e teórico (através de DFT e B3LYP/6-31++G\*\* como base) feito por Cho (2012), apresentou a possibilidade de interconversão do radical  $\text{CH}_2\text{CNH}$  para  $\text{CH}_3\text{NC}$  e  $\text{CH}_3\text{CN}$ , obtendo como produto ainda  $\text{CH}_2\text{NCH}$ , de acordo com o esquema mostrado a seguir:



A metil-isonitrila ( $\text{CH}_3\text{NC}$ ) foi observada nas nuvens Sgr B2 e TMC-1, na nebulosa cabeça de cavalo, e no sistema binário de protoestrelas IRAS 16293–2422 A e B, como mostrado na seção 3.2 (Cernicharo et al.; Remijan, et al., 2005; Gratier, et al., 2013; Calcutt, et al., 2018). Bellili et al., em 2019 analisou as reações de fragmentação da metil-isonitrila quando irradiada com luz, os resultados são mostrados na figura 35.

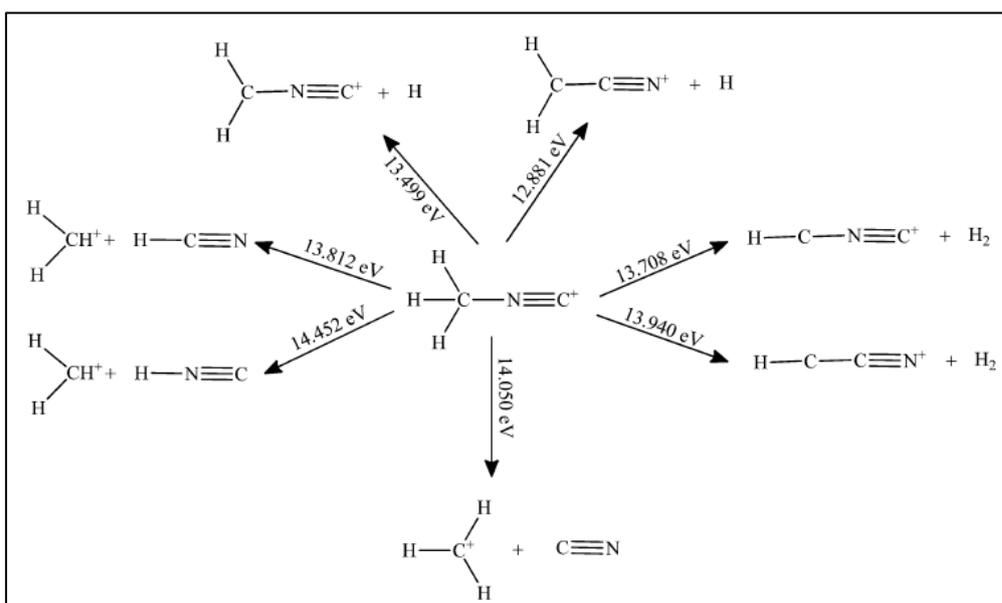


Figura 35 – Caminhos de dissociação da metil-isonitrila propostos no trabalho de Bellili et al., 2019.

O caminho mais favorável mostrado na figura 35 é:  $\text{CH}_3\text{NC}^+ \rightarrow \text{CH}_2\text{CN}^+ + \text{H}$  e o segundo mais favorável é:  $\text{CH}_3\text{NC}^+ \rightarrow \text{CH}_2\text{NC}^+ + \text{H}$ . A isomerização da metil-isonitrila para a acetonitrila é muito bem demonstrado e discutido no trabalho de Nguyen et al., de 2018. Em seus resultados, a reação  $\text{CH}_3\text{NC} \rightarrow \text{CH}_3\text{CN}$  ocorre com uma diferença energética de -103,3 kJ/mol do reagente até o produto, mostrando ser uma reação exotérmica e favorável na faixa de 0 a 298 K. Isso poderia explicar o caminho mais favorável mostrado no trabalho de Bellili et al. (2019), visto que inicialmente a metil-isonitrila prefere primeiro se isomerizar e então perder um hidrogênio. Porém, observando as reações, pode-se perceber que a diferença de energia necessária para o caminho 1 e para o caminho 2 é pequena, e isso corrobora com os resultados encontrados no presente trabalho. Outra reação interessante mostrada na figura 35 é:  $\text{CH}_3\text{NC}^+ \rightarrow \text{CHNC}^+ + \text{H}_2$ . Nesta reação, é mostrado a perda de 2 hidrogênios formando o cátion  $\text{CHNC}^+$ , que também foi identificado neste trabalho, mostrado na figura 20.

Nos trabalhos de Sun et al. (2005) e Zhang et al. (2006) é estudada a reação  $\text{CH}_2\text{CO} + \text{CN}$  através de cálculos teóricos. A principal rota mostrou a formação de  $\text{CH}_2\text{NC}$  e  $\text{CO}$ ,

indicando uma outra forma de se obter esta molécula. Gans et al. (2020), reagiu a metil-isonitrila com átomos de flúor e produziu  $\text{CH}_2\text{NC} + \text{HF}$ .

Os radicais  $\text{CHNC}$  e  $\text{CNC}$  ainda não foram observados no Meio Interestelar, porém há estudos relacionando-os à acetonitrila. O trabalho de Garcia et al. (2017), analisou a reação  $\text{CH}_3\text{CN} + \text{F}$ , os autores conseguiram obter o radical  $\text{CNC}$  que é produto da isomerização do radical  $\text{CCN}$ , diretamente da acetonitrila, abrindo a possibilidade para a formação desses radicais no Meio Interestelar.

Por fim, no trabalho de Nguyen et al. (2019), são feitos cálculos teóricos para compreender as reações de perda de hidrogênio pela acetonitrila e pela metil-isonitrila. Os cálculos foram feitos no mesmo nível de teoria utilizado neste trabalho, M062X/aug-cc-pVTZ, e os resultados foram próximos aos mostrados nas figuras 8 e 20. A figura 36 mostra os resultados obtidos no trabalho de Nguyen et al. (2019).

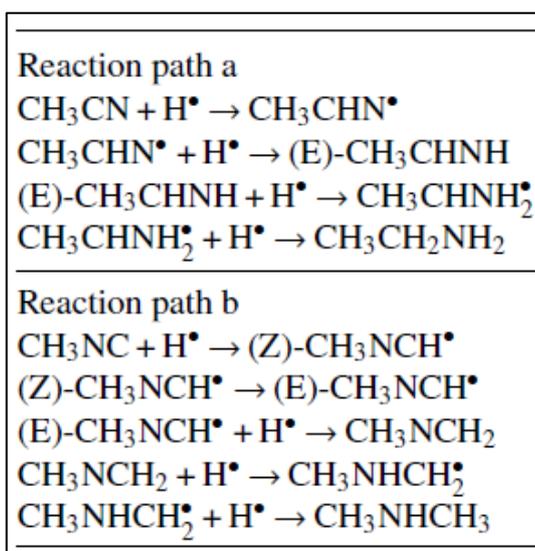


Figura 36 – Reações da acetonitrila e metil-isonitrila com radical hidrogênio observadas por Nguyen et al. (2019).

## 6. CONCLUSÃO

Diversos aminoácidos foram identificados em amostras de meteoritos, sendo comprovado que são oriundos de fonte extraterrestre, aminas e nitrilas também foram encontradas em nebulosas e arredores de estrelas. Esses achados incentivaram pesquisas de rotas de formação para essas moléculas precursoras de moléculas biológicas (Lawless, et al., 1971; Cronin e Moore, 1971; Lawless e Peterson, 1975; Aponte, et al., 2020).

A análise dos precursores de aminoácidos é primordial para compreender sua formação, tanto a etilamina quanto a dimetilamina foram estudadas em trabalhos anteriores como potenciais reagentes para a formação de aminoácidos, sendo sua formação no meio interestelar também muito discutida (Wlodek e Bohme, 1988; Sleiman et al., 2018; Rosi et al., 2013; Förstel et al., 2017). As nitrilas também são moléculas importantes para a química no espaço, pois são encontradas com certa abundância nas mais diversas regiões do meio interestelar e trabalhos mostram que são precursoras tanto de aminas quanto de aminoácidos em condições do meio interestelar (referências na seção 3.2).

Neste trabalho, foram feitas análises de reações de dissociação de hidrogênio de aminas precursoras de aminoácidos, passando pelas nitrilas correspondentes até chegar ao radical mais simples. A partir dessas conclusões, fez-se um estudo sobre a cinética das reações propostas.

O caminho mais favorável energeticamente partindo da etilamina foi:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHNH}_2 + \text{H}$ ,  $\text{CH}_3\text{CHNH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHNH} + \text{H}$ ,  $\text{CH}_3\text{CHNH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHN} + \text{H}$ ,  $\text{CH}_3\text{CHN} \rightarrow \text{CH}_3\text{CN} + \text{H}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN} \rightarrow \text{CH}_2\text{CN} + \text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{CN} \rightarrow \text{CHCN} + \text{H}$ ,  $\text{CHCN} \rightarrow \text{CCN} + \text{H}$ .

Partindo da dimetilamina, o caminho proposto foi:  $\text{CH}_3\text{NHCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{NHCH}_2 + \text{H}$ ,  $\text{CH}_3\text{NHCH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{NCH}_2 + \text{H}$ ,  $\text{CH}_3\text{NCH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{NCH} + \text{H}$ ,  $\text{CH}_3\text{NCH} \rightarrow \text{CH}_3\text{NC} + \text{H}$ ,  $\text{CH}_3\text{NC} \rightarrow \text{CH}_2\text{NC} + \text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{NC} \rightarrow \text{CHNC} + \text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{NC} \rightarrow \text{CNC} + \text{H}$ .

Muitos trabalhos foram desenvolvidos no intuito de analisar a reatividade de nitrilas e aminas, neste trabalho, verificou-se que as reações de dissociação de hidrogênio produzem diversas moléculas que já foram observadas no espaço, e isso corrobora com o caminho proposto, podendo este ser uma rota interessante para a formação das aminas precursoras da alanina e sarcosina. Os coeficientes de velocidades foram analisados para todas as reações

propostas em temperaturas de 10 K a 300 K, mostrando uma tendência de aumento do valor com o aumento da temperatura.

Uma perspectiva para a continuação desse trabalho, é interessante realizar um estudo sobre os pontos de sela e possíveis intermediários da reação entre a etilamina e dimetilamina com o ácido fórmico formando os aminoácidos alanina e N-metilglicina (sarcosina). Assim será possível analisar a conexão destas aminas com seus respectivos aminoácidos em condições do meio interestelar.

## 7. REFERÊNCIAS

AGÚNDEZ, M.; CERNICHARO, J.; PARDO, J. R.; FRONFRÍA EXPÓSITO, J. P.; GUÉLIN, M.; TENENBAUM, E. D.; ZIURYS, L. M.; APPONI, A. J. Understanding the chemical complexity in Circumstellar Envelopes of C-Rich AGB stars: the case of IRC +10216. **Astrophysics Space Science**, 313, 229–233, 2008.

ALTARAWNEHA, M.; ALMATARNEH, M. H.; MARASHDEH, A.; DLUGOGORSKI, B. Z. Decomposition of ethylamine through bimolecular reactions. **Combustion and Flame**, 163, 532–539, 2016.

ALTWEGG, K.; BALSINGER, H.; FUSELIER, S. A. Cometary Chemistry and the Origin of Icy Solar System Bodies: The View After *Rosetta*. **Annual Reviews of Astronomy and Astrophysics**, 57, 113-155, 2019.

ANDERSON, J. K.; ZIURYS, L. M. Detection of CCN ( $X^2\Pi$ ) In IRC+10216: Constraining Carbon-Chain Chemistry. **The Astrophysical Journal Letters**, 795, L1-L6, nov. 2014.

ANICICH, V. G.; SEN, A. D.; HUNTRESS, W. T.; MCEVAN, M. J. Association reactions at low pressure. V. The  $\text{CH}_3^+/\text{HCN}$  system. A final word? **The Journal of Chemical Physics**, 102, 3256, 1995.

APONTE, J. C.; ELSILA, J. E.; GLAVIN, D. P.; MILAM, S. N.; CHARNLEY, S. B.; DWORKIN, J. P. Pathways to Meteoritic Glycine and Methylamine. **ACS Earth Space Chemistry**, 2017, 1, 1, 3–13.

APONTE, J. C.; ELSILA, J. E.; HEIN, J. E.; DWORKIN, J. P.; GLAVIN, D. P.; McLAIN, H. L.; PARKER, E. T.; CAO, T.; BERGER, E. L.; BURTON, A. S. Analysis of amino acids, hydroxy acids, and amines in CR chondrites. **Meteoritics & Planetary Science**, 55, Nr 11, 2422–2439, 2020.

ARULANANTHAM, N.; FRANCE, K.; CAZZOLETTI, P.; MIOTELLO, A.; MANARA, C. F.; SCHNEIDER, P. C.; HOADLEY, K.; DISHOECK, E. F.; GÜNTHER, H. M. Probing UV-sensitive Pathways for CN and HCN Formation in Protoplanetary Disks with the Hubble Space Telescope. **The Astronomical Journal**, 159, 168, 19pp, abril 2020.

ATKINS, P.; JONES, L. *Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente*. **Bookman**, Porto Alegre – RS, 5 ed., 2012. ISBN 978-85-407-0038-3.

BALUCANI, N.; SKOUTERIS, D.; CECCARELLI, C.; CODELLA, C.; FALCINELLI, S.; ROSI, M. A theoretical investigation of the reaction between the amidogen, NH, and the ethyl, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, radicals: a possible gas-phase formation route of interstellar and planetary ethanimine. **Molecular Astrophysics**, 13, 30-37, 2018.

BELLILI, A.; GOUID, Z.; GAZEAU, M. C.; BÉNILAN, Y.; FRAY, N.; GUILLEMIN, J. C.; HOCHALAF, M.; SCHWELL, M. Single photon ionization of methyl isocyanide and the subsequent unimolecular decomposition of its cation: experiment and theory. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 21, 26017, 2019.

BELLOCHE, A.; MENTEN, K. M.; COMITO, C.; MÜLLER, H. S. P.; SCHILKE, P.; OTT, J.; THORWIRTH, S.; HIERET, C. Detection of amino acetonitrile in Sgr B2(N). **Astronomy & Astrophysics**, 482, 179–196, 2008.

BELLOCHE, A.; GARROD, R. T.; MÜLLER, H. S. P.; MENTEN, K. M.; COMITO, C.; SCHILKE, P. Increased complexity in interstellar chemistry: detection and chemical modeling of ethyl formate and n-propyl cyanide in Sagittarius B2(N). **Astronomy & Astrophysics**, vol. 499, 215 – 232, 2009.

BERG, J. M.; TYMOCZKO, J. L.; STRYER, L. *Biochemistry*. **W H Freeman**, New York, 5 ed., 2002. ISBN 10:0-7167-3051-0.

BERNSTEIN, M. P.; DWORKIN, J. P.; SANDFORD, S. A.; COOPER, G. W.; ALLAMANDOLA, L. J. Racemic amino acids from the ultraviolet photolysis of interstellar ice analogues. **Nature**, 416, 401 – 403, 2002.

BERNSTEIN, M. P.; SANDFORD, S. A.; ALLAMANDOLA, L. J.; CHANG, S.; SCHARBERG, M. A. Organic compounds produced by photolysis of realistic interstellar and cometary ice analogs containing methanol. **The Astrophysical Journal**, 454, 327-344, 1995.

BERTIN, M.; DORONIN, M.; MICHAUT, X.; PHILIPPE, L.; MARKOVITS, A.; FILLION, J. H.; PAUZAT, F.; ELLINGER, Y.; GUILLEMIN, J. C. Nitrile versus isonitrile adsorption at

interstellar grain surfaces II. Carbonaceous aromatic surfaces. **Astronomy & Astrophysics**, 608, A50, 2017.

BÉZARD, B.; MARTEN, A.; PAUBERT, G. Detection of Acetonitrile on Titan. Bulletin of the American Astronomical Society, vol. 25, p. 1100 in: **American Astronomical Society**, 25th DPS Meeting, id.25.09.

BOICE, Daniel C. SUISEI—A Versatile Global Model of Comets with Applications to Small Solar System Bodies. **Journal of Applied Mathematics and Physics**, 5, 311-320, 2017.

BOGELUND, E. G.; MCGUIRE, B. A.; HOGERHEIJDE, M. R.; VAN DISHOCK, E. F.; LIGTERINK, N. F. W. Methylamine and other simple N-bearing species in the hot cores NGC 6334I MM1–3. **Astronomy & Astrophysics**, 624, A82, 2019.

BORGET, F.; DUVERNAY, F.; DANGER, G.; THEULÉ, P.; BOSSA, J. P.; VINOGRADOFF, V.; MISPELAER, F.; MÜLLER, S.; GROTE, D.; CHIAVASSA, T. What are the intermediates that could react in the interstellar ices? **Journal of Physical Organic Chemistry**, 28, 163–169, 2015.

BORGET, F.; MÜLLER, S.; GROTE, D.; THEULÉ, P.; VINOGRADOFF, V.; CHIAVASSA, T.; SANDER, W. CN radical hydrogenation from solid H<sub>2</sub> reactions, an alternative way of HCN formation in the interstellar medium. **Astronomy & Astrophysics**, 598, A22, 2017.

BURGDORF, M.; CRUIKSHANK, D. P.; DALLE ORE, C. M.; SEKIGUCHI, T.; NAKAMURA, R.; ORTON, G.; QUIRICO, E.; SCHMITT, B. A Tentative Identification of HCN Ice on Triton. **The Astrophysical Journal Letters**, 718, L53–L57, ago. 2010.

BURKE, K. The ABC of DFT. Department of Chemistry, University of California, Irvine, 2007.

CALCUTT, H.; FIECHTER, M. R.; WILLIS, E. R.; MÜLLER, H. S. P.; GARROD, R. T.; JORGENSEN, J. K.; WAMPFLER, S. F.; BOURKE, T. L.; COUTENS, A.; DROZDOVSKAYA, M. N.; MIGTERINK, N. F. W.; KRISTENSEN, L. E. The ALMA-PILS survey: first detection of methyl isocyanide (CH<sub>3</sub>NC) in a solar-type protostar. **Astronomy & Astrophysics**, 617, A95, 2018.

CAPELLE, KLAUS. A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory. **Brazilian Journal of Physics**, vol. 36, n. 4A, 2006.

CARVALHO, G. A.; PILLING, S. Photolysis of CH<sub>3</sub>CN Ices by Soft X-Rays: Implications for the Chemistry of Astrophysical Ices at the Surroundings of X-Ray Sources. **The Journal of Physical Chemistry**, 124 (41), 8574-8584, 2020.

CERQUEIRA, H. B. A.; SANTOS, J. C.; FANTUZZI, F.; RIBEIRO, F. A.; ROCCO, M. L. M.; OLIVEIRA, R. R.; ROCHA, A. B. Structure, Stability, and Spectroscopic Properties of Small Acetonitrile Cation Clusters. **The Journal of Physical Chemistry A**, 124, 6845–6855, 2020.

CERNICHARO, J.; AGÚNDEZ, M.; CABEZAS, C.; MARCELLINO, N.; TERCERO, B.; PARDO, J. P.; GALLEGO, J. D.; TERCERO, F.; LÓPEZ-PÉREZ, J. A.; DE VICENTE, P. Discovery of CH<sub>2</sub>CHCCH and detection of HCCN, HC<sub>4</sub>N, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CN, and, tentatively, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CCH in TMC-1. **Astronomy & Astrophysics**, 647, L2, 2021.

CERNICHARO, J.; KAHANE, C.; GUÉLIN, M.; GOMEZ-GONZALEZ, J. Tentative detection of CH<sub>3</sub>NC towards Sgr B2. **Astronomy & Astrophysics**, 189, L1-L2, 1988.

CHARNLEY, S. B.; KRESS, M. E.; TIELENS, A. G. G. M.; MILLAR, T. J. Interstellar Alcohols. **The Astrophysical Journal**, 448, 232-239, 1995.

CHERCHNEFF, I.; GLASSGOLD, A. E.; MAMON, G. A. The Formation of Cyanopolyynes Molecules in IRC+10216. **The Astrophysical Journal**, 410, 188, 1993.

CHEUNG, A. C.; RANK, D. M.; TOWNES, C. H. THORNTON, D. D.; WELCH, W. J. Detection of NH<sub>3</sub> molecules in the Interstellar Medium by their Microwave Emission. **Physical Review Letters**, vol. 21, n° 25, 1968.

CHO, H. G. Matrix Infrared Spectra and DFT Computations of CH<sub>2</sub>CNH and CH<sub>2</sub>NCH Produced from CH<sub>3</sub>CN by Laser-Ablation Plume Radiation. **Bull. Korean Chem. Soc.**, Vol. 34, n. 5, 2013.

COUSTENIS, A.; SCHMITT, B.; KHANNA, R. K.; TROTTA, F. Plausible condensates in Titan's stratosphere from Voyager infrared spectra. **Planetary and Space Science**, 47, 1305-1329, 1999.

CRONIN, J. R.; MOORE, C. B. Amino Acid Analyses of the Murchison, Murray, and Allende Carbonaceous Chondrites. **Science**, Vol. 172, Issue 3990, pp. 1327-1329, 1971.

DANGER, G.; BOSSA, J.-B.; DEMARCELLUS, P.; BORGET, F.; DUVERNAY, F.; THEULÉ, P.; CHIAVASSA, T.; D'HENDECOURT, L. Experimental investigation of nitrile formation from VUV photochemistry of interstellar ices analogs: acetonitrile and amino acetonitrile. **Astronomy & Astrophysics**, 525, A30, 2011.

DEFREES, D. J.; MCLEAN, A. D.; HERBST, E. Theoretical Investigation of The Interstellar CH<sub>3</sub>NC/CH<sub>3</sub>CN Ratio. **The Astrophysical Journal**, 293, 236-242, 1985.

DE JESUS, D. N.; DA SILVA, J. M. B. A.; TEJERO, T. N.; XAVIER JR., N. F.; BAUERFELDT, G. F. Chemical Mechanism for the Decomposition of CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> and Implications to Interstellar Glycine. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, Vol 501, Issue 1, 2021.

D'HENDERCOURT, L. B.; MUIZON, M. J. The discovery of interstellar carbon dioxide. **Astronomic and Astrophysics**, 223, L5-L8, ago. 1989.

DISHOECK, E. F.; JANSEN, D. J.; SCHILKE, P.; PHILLIPS, T. G. Detection of Interstellar NH<sub>2</sub> radical. **The Astrophysical Journal**, 416, L83-L86, out. 1993.

ELSILA, J. E.; DWORKIN, J. P.; BERNSTEIN, M. P.; MARTIN, M. P.; SANDFORD, S. A. Mechanisms of Amino Acid Formation in Interstellar Ice Analogs. **The Astrophysical Journal**, v. 660, p. 911–918, 2007.

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. **Journal Of Chemical Physics**, v. 3, n. 107, 1935.

FERNANDES, R. L. **O império Inca e a economia da América pré-colombiana**. 2010. 71 p. Dissertação (Bacharel em Ciências Econômicas) – Faculdade Ciências Econômicas, UFRGS, Porto Alegre, 2010.

FERRIS, J. P.; HAGAN JR, W. J. HCN And Chemical Evolution: The Possible Role of Cyano Compounds in Prebiotic Synthesis. **Tetrahedron**, v. 40, n. 7, 1093-1120, 1984.

Frisch, M. J., et al. Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.

FÖRSTEL, M.; BERGANTINI, A.; MAKSYUTENKO, P.; GÓBI, S.; KAISER, R. I. Formation of Methylamine and Ethylamine in Extraterrestrial Ices and Their Role as Fundamental Building Blocks of Proteinogenic  $\alpha$ -amino Acids. **The Astrophysical Journal**, v. 845, n. 83, p. 12, 2017.

GANS, B.; HARTWEG, S.; GARCIA, G. A.; BOYÉ-PÉRONNE, S.; HARPER, O. J.; GUILLEMIN, J. C.; LOISON, J. C. VUV photoionization of the CH<sub>2</sub>NC radical: adiabatic ionization energy and cationic vibrational mode wavenumber determinations. **Physical Chemistry Chemical Physics**, n. 22, p. 12496-12501, 2020.

GARCIA, G. A.; KRÜGER, J.; GANS, B.; FALVO, C.; COUDERT, L. H.; LOISON, J. C. Valence shell threshold photoelectron spectroscopy of the CH<sub>x</sub>CN (x = 0-2) and CNC radicals. **The Journal of Chemical Physics**, v. 147, n. 013908, 2017.

GARROD, R. T.; WEAVER, S. L. W.; HERBEST, E. Complex Chemistry in Star-Forming Regions: An Expanded Gas-Grain Warm-Up Chemical Model. **The Astrophysical Journal**, 682, 283–302, 2008.

GARROD, R. T.; PAULY, T. On The Formation of CO<sub>2</sub> And Other Interstellar Ices. **The Astrophysical Journal**, 735, 15, 18p, julho, 2011.

GARROD, Robin T.; WIDICUS WEAVER, Susanna L.; HERBST, Eric. Complex Chemistry in Star-forming Regions: An Expanded Gas-Grain Warm-up Chemical Model. **The Astrophysical Journal**, 682, 283-302, 2008.

GLAVIN, D. P.; DWORKIN, J. P.; SANDFORD, S. A. Detection of cometary amines in samples returned by Stardust. **Meteoritics & Planetary Science** 43, Nr 1/2, 399–413, 2008.

GLAVIN, D. P.; M.O'D CONEL, A.; APONTE, J. C.; DWORKIN, J. P.; ELSILA, J. E.; YABUTA, H. The Origin and Evolution of Organic Matter in Carbonaceous Chondrites and Links to Their Parent Bodies. *In*: ABREU, Neyda. **Primitive meteorites and asteroids**. Cambridge - United States: Elsevier, p. 205-271, 2018. ISBN: 978-0-12-813325-5.

GUELIN, M.; CERNICHARO, J. Astronomical detection of the HCCN radical. Toward a new Family of carbon-chain molecules? **Astronomy & Astrophysics**, 244, L21-L24, 1991.

GODFREY, P. D.; BROWN, R. D.; ROBINSON, B. J.; SINCLAIR, M. W. Discovery of Interstellar Methanimine. **Astrophysical Letters**, vol. 13, pp. 119-121, 1973.

GRATIER, P.; PETY, J.; GUZMÁN, V.; GERIN, M.; GOICOECHEA, J. R.; ROUEFF, E.; FAURE, A. The IRAM-30 m line survey of the Horsehead PDR: III. High abundance of complex (iso-)nitrile molecules in UV-illuminated gas. **Astronomy & Astrophysics**, 557, A101, 2013.

GUPTA, V. P.; TANDON, P.; RAWAT, P.; SINGH, R. N.; SINGH, A. Quantum chemical study of a new reaction pathway for the adenine formation in the interstellar space. **A&A**, 528, A129, 1-6, 2011.

HAESE, N. N.; WOODS, R. C. On the possible selective formation of  $\text{CNC}^+$  and  $\text{CCN}^+$  in the interstellar reactions of  $\text{C}^+$  with HCN and HNC. **The Astrophysical Journal**, 246, L51-L55, maio 1981.

HERBST, E.; LEUNG, C. M. The gas phase production of  $\text{CH}_2\text{CN}$  and other organo-nitrogen species in dense interstellar clouds. **Astronomy and Astrophysics**, 233, 177-180, 1990.

HOLLIS, J. M.; JEWELL, P. R.; LOVAS, F. J. A Search for Methylene in The Orion Nebula. **The Astrophysical Journal**, 346, 794-798, nov. 1989.

HOLLIS, J. M.; JEWELL, P. R.; LOVAS, F. J. Confirmation of Interstellar Methylene. **The Astrophysical Journal**, 438, 259-264, jan. 1995.

HUDSON, R. L.; MOORE, M. H. Reactions of nitriles in ices relevant to Titan, comets, and the interstellar medium: formation of cyanate ion, ketenimines, and isonitriles. **Icarus**, 172, 466-478, 2004.

HUDSON, R. L.; MOORE, M. H.; DWORKIN, J. P. MARTIN, M. P.; POZUN, Z. D. Amino Acids from Ion-Irradiated Nitrile-Containing Ices. **Astrobiology**, 8, 4, 2008.

IRAQI, M.; PETRANK, A.; PERES, M.; LIFSHITZ, C. Proton Transfer Reactions of  $C_2H_2^+$ : The Bond Energy  $D_0$  ( $C_2H-H$ ). **International Journal of Mass Spectrometry and ion Processes**, 100, 679-691, 1990.

IRVINE, W. M.; FRIBERG, P.; HJALMRSON, A.; ISHIKAWA, S.; KAIFU, N.; KAWAGUCHI, K.; MADDEN, S. C.; MATTHEUWS, H. E. et al. Identification of The Interstellar Cyanomethyl Radical ( $CH_2CN$ ) IN THE Molecular Clouds Tmc-1 And Sagittarius B2. **The Astrophysical Journal**, 334, L107-L111, 1988.

JACOX, M. E.; MILLIGAN, D. E. Infrared Study of the Reactions of  $CH_2$  and  $NH$  with  $C_2H_2$  and  $C_2H_4$  in Solid Argon. **Journal of the American Chemical Society**, 85, 3, 278-282, 1963.

JEFFERTS, K. B.; PENZIAS, A. A.; WILSON, R. W. Observation of the  $CN$  Radical in the Orion Nebula and W51. **The Astrophysical Journal**, 161, L87-L89, ago. 1970.

KAIFU, N.; MORIMOTO, M.; NAGANE, K.; AKABANE K.; IGUCUI, T.; TAKAGI, K. Detection of Interstellar Methylamine. **The Astrophysical Journal**, 191, L135-L137, 1974.

KAISER, R. I. Experimental Investigation on the Formation of Carbon-Bearing Molecules in the Interstellar Medium via Neutral-Neutral Reactions. **Chemical Reviews**, 102, 5, 1309-1358, 2002.

KAMENEVA, S. V.; VOLOSATOVA, A. D.; FELDMAN, V. I. Radiation-induced transformations of isolated  $CH_3CN$  molecules in noble gas matrices. **Radiation Physics and Chemistry**, 141, 363-368, 2017.

KASS, S. R.; DEPUY, C. H. Gas-Phase Ion Chemistry of Azides. The Generation of  $CH_2=N^+$  and  $CH_2=NCH_2^-$ . **J. Org. Chem.**, Vol. 50, n. 16, 1985.

KHARE, B. N.; SAGAN, C.; OGINO, H.; NAGY, B.; SCHRAM, K. H.; ARAKAWA, E. T. Amino Acids derived from Titan Tholins. **Icarus**, vol. 68, p. 176-184, 1986.

KIM, Y. S.; KAISER, R. I. On The Formation of Amines (RNH<sub>2</sub>) and the Cyanide Anion (CN<sup>-</sup>) in Electron-Irradiated Ammonia–Hydrocarbon Interstellar Model Ices. **The Astrophysical Journal**, 729, 68, (7pp), 2011.

KOBAYASHI, K.; TSUCHIYA, M.; OSHIMA, T.; YANAGAWA, H. Abiotic Synthesis Of Amino Acids And Imidazole By Proton Irradiation Of Simulated Primitive Earth Atmospheres. **Origins of Life and Evolution of the Biosphere**, v. 20, n. 9, 1990.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, 140, 4A, 1965.

KOUCHI, A.; FURUYA, K. HAMA, T.; CHIGAI, T.; KOZASA, T.; WATANABE, N. Direct Measurements of Activation Energies for Surface Diffusion of CO and CO<sub>2</sub> on Amorphous Solid Water Using in Situ Transmission Electron Microscopy. **The Astrophysical Journal Letters**, 891, L22-L29, março, 2020.

LACY, J. H.; CARR, J. S.; EVANS II, N. J.; BAAS, F.; ACHTERMANN, J. M.; ARENS, J. F. Discovery of Interstellar Methane: Observations of Gaseous and Solid CH Absorption Toward Young Stars in Molecular Clouds. **The Astrophysical Journal**, 376, 556-560, ago. 1991.

LAINE, P. E.; JHEETA, S. Are we the First: was there life before our Solar System? In: GORDON, R; SHAROV, A. A. **Astrobiology: Exploring life on earth and beyond**. Cambridge, United States, Academic Press, 2018, p. 321-341.

LAWLESS, J. G.; KVENVOLDEN, K. A.; PETERSON, E.; PONNAMPERUMA, C. Amino Acids Indigenous to the Murray Meteorite. **Science**, Vol. 173, Issue 3997, pp. 626-627, 1971.

LAWLESS, J. G.; PETERSON, E. Amino Acids in Carbonaceous Chondrites. **Origins of Life**, 6, pp. 3-8, 1975.

LEUNG, C. M.; HERBEST, E.; HUEBNER, W. F. Synthesis of Complex Molecules in Dense Interstellar Clouds Via Gas-Phase Chemistry: A Pseudo Time-Dependent Calculation. **The Astrophysical Journal Supplement Series**, 56, 231-256, 1984.

LOISON, J. C.; HICKSON, K. M. *Ab initio* study of the C + HNC, N + C<sub>2</sub>H, H + C<sub>2</sub>N and H + CNC reactions. **Chemical Physics Letters**, 635, 174–179, 2015.

LOOMIS, R. A.; ZALESKI, D. P.; STEBER, A. L.; NEILL, J. L.; MUCKLE, M. T.; HARRIS, B. J.; et al. The Detection of Interstellar Ethanamine (CH<sub>3</sub>CHNH) From Observations Taken During the GBT Primos Survey. **The Astrophysical Journal Letters**, 765, L9-L16, 2013.

LÓPEZ-TRIFA, P.; GRZEGORZ, D.; PEKARSKI; ROSSICH, E.; DU PENHOAT, M. A. H.; VUILLEUMIER, R. et al. Ultrafast nonadiabatic fragmentation dynamics of biomolecules. **Journal of Physics: Conference Series**, 488, 012037, 2014.

LOVAS, F. J.; HOLLIS, J. M.; REMIJAN, A. J.; JEWELL, P. R. Detection of Ketenimine (CH<sub>2</sub>CNH) In Sagittarius B2(N) Hot Cores. **The Astrophysical Journal**, 645, L137–L140, 2006.

LU, X.; XU, X.; WANG, N.; ZHANG, Q. A DFT Study of the 1,3-Dipolar Cycloadditions on the C(100)-2 x 1 Surface. **J. Org. Chem.**, 67, 515-520, 2002

MACKAY, G. I.; BETOWSKI, L. D.; PAYZANT, J. D.; SCHIFF, H. I.; BOHME, D. K. Rate Constants at 297 K for Proton-Transfer Reactions with HCN and CH<sub>3</sub>CN. Comparisons with Classical Theories and Exothermicity. **The Journal of Physical Chemistry**, Vol. 80, No. 26, 1976.

MARTIN, T. W.; MELTON, C. E. Hydrogen Atom Abstraction Reactions by Cyanide Ion Radicals. **J. Chem. Phys.** 32, 700, 1960.

MATSUURA, O. T. **História da Astronomia no Brasil**. 1 ed. Recife: Companhia Editora de Pernambuco, 2014, 600 p.

MCGUIRE, B. A. 2018 Census of Interstellar, Circumstellar, Extragalactic, Protoplanetary Disk, and Exoplanetary Molecules. **The Astrophysical Journal Supplement Series**, 239, 17, 1-48, 2018.

MCKELLAR, A. Evidence for the Molecular Origin of Some Hitherto Unidentified Interstellar Lines. **Publications of the Astronomical Society of the Pacific**, Vol. 52, n. 307, p.187, Jun. 1940.

MEBEL, A. M.; KAISER, R. I. The Formation of Interstellar C<sub>2</sub>N Isomers in Circumstellar Envelopes of Carbon Stars: An Ab Initio Study. **The Astrophysical Journal**, 564, 787-791, jan. 2002.

MEIERHENRICH, U. J.; CARO, G. M. M.; SCHUTTE, W. A.; BARBIER, B.; SEGOVIA, A. A.; ROSENBAUER, H.; THIEMANN, W. H. P.; BRACK, A. Prebiotic synthesis of amino acids – interstellar VS. atmospheric mechanisms. **NASA Astrophysics Data System**, In: Proceedings of the First European Workshop on Exo-Astrobiology, 2002, p. 25 – 30, Graz, Austria. Ed.: Huguette Lacoste. ISBN 92-9092-828-X.

MEINERT, C.; FILLIPI, J. J.; NAHON, L.; HOFFMANN, S. V.; D’HENDECOURT, L.; MARCELLUS, P.; BREDEHÖFT, J. H.; THIEMANN, W. H. P.; MEIERHENRICH, U. J. Photochirogenesis: Photochemical Models on the Origin of Biomolecular Homochirality. **Symmetry**, 2, 2010.

MEYER, D. M.; ROTH, K. C. Discovery of Interstellar NH. **The Astrophysical Journal**, 376, L49-L52, ago. 1991.

MILLER, S. L. A production of amino acids under possible primitive earth conditions. **Science**, vol. 117 (3046), p. 528-529, 1953.

MILONE, A. C.; WUENSCHÉ, C. A.; RODRIGUES, C. V.; D’AMICO, F.; JABLONSKI, F. J.; CAPELATO, H. V.; BRAGA, J.; CECATTO, J. R.; VILAS BOAS, J. W.; AGUIAR, O. D. de; MIRANDA, O. D. Introdução À Astronomia E Astrofísica. **INPE**, São José dos Campos – São Paulo, 2019.

MOORE, M. H.; HUDSON, R. L. Infrared study of ion-irradiated N<sub>2</sub>-dominated ices relevant to Triton and Pluto: formation of HCN and HNC. **Icarus**, 161, 486-500, 2003.

MORRIS, M.; ZUCKERMAN, B.; PALMER, P.; TURNER, B. E. Interstellar Ammonia. **The Astrophysical Journal**, 186, pp. 501-528, 1973.

MORRIS, M.; ZUCKERMAN, B.; TURNER, B. E.; PALMER, P. The ‘New Molecular Cloud in Orion. **The Astrophysical Journal**, 192, L27-L30, ago. 1974.

MORRIS, A. R. Computational Studies of Precursors to Amino Acids in the Interstellar Medium. **McNair Scholarly Review**, vol. 20, pp. 57-68, 2014. ISSN 1531-0175.

NELSON, D. L.; COX, M. M. Lehninger Princípios de Bioquímica. **Câmara brasileira do Livro**, São Paulo, 3 ed., 2002. ISBN 85-7378-125-4.

NGUYEN, T. L.; THORPE, J. H.; BROSS, D. H.; RUSCIC, B.; STANTON, J. F. Unimolecular Reaction of Methyl Isocyanide to Acetonitrile: A High-Level Theoretical Study. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, 9, 2535-2538, 2018.

NGUYEN, T. L.; FOURRÉ, I.; FAVRE, C.; BAROIS, C.; CONGIU, E.; BAUCHE, S.; GUILLEMIN, J. C.; ELLINGER, Y.; DULIEU, F. Formation of amines: hydrogenation of nitrile and isonitrile as selective routes in the interstellar medium. **Astronomy & Astrophysics**, 628, A15, 2019.

OKABE, H.; DIBELER, V. H. Photon impact studies of C<sub>2</sub>HCN and CH<sub>3</sub>CN in the vacuum ultraviolet; heats of formation of C<sub>2</sub>H and CH<sub>3</sub>CN. **The Journal of Chemical Physics**, 59, 5, 1973.

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: CH<sub>3</sub>OH = CH<sub>3</sub> + OH. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 112, n. 19, p. 3132–3140, 5 out. 2012.

QUAN, D.; HERBST, E.; CORBY, J. F.; DURR, A.; HASSEL, G. Chemical Simulations of Prebiotic Molecules: Interstellar Ethanamine Isomers. **The Astrophysical Journal**, 824, 129-143, 2016.

REMIJAN, A. J.; HOLLIS, J. M.; LOVAS, F. J.; PLUSQUELLIC, D. F.; JEWELL, P. R. Interstellar Isomers: The Importance of Bonding Energy Differences. **The Astrophysical Journal**, 632, 333–339, 2005.

RIVILLA, V. M.; JIMÉNEZ-SERRA, I.; MATÍN-PINTADO, JESÚS; BRIONES, C.; RODRÍGUEZ-ALMEIDA, L. F.; RICO-VILLAS, F.; et al. Discovery in space of ethanolamine, the simplest phospholipid head group. **PNAS**, Vol. 118, No. 22 (8p), 2021.

ROUSSEAU, P.; PIEKARSKI, D. G.; CAPRON, M.; DOMARACKA, A.; ADOUI, L.; MARTÍN, F.; ALCAMÍ, M.; DÍAZ-TENDERO, S.; HUBER, B. A. Polypeptide formation in clusters of  $\beta$ -alanine amino acids by single ion impact. **Nature Communications**, 11:3818, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17653-z>. Acesso em: 02 de setembro de 2021.

ROSER, J. E.; VIDALI, G.; MANICÒ, G.; PIRRONELLO, V. Formation of Carbon Dioxide by Surface Reactions on Ices in The Interstellar Medium. **The Astrophysical Journal**, 555, L61–L64, 2001.

ROSI, M.; FALCINELLI, S.; BALUCANI, N.; CASAVECCHIA, P.; SKOUTERIS, D. A Theoretical Study of Formation Routes and Dimerization of Methanimine and Implications for the Aerosols Formation in the Upper Atmosphere of Titan. **Lecture Notes in Computer Science**, vol 7971, 2013.

RUAUD, M.; WAKELAM, V.; HERSANT, F. Gas and grain chemical composition in cold cores as predicted by the Nautilus three-phase model. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, 459, 3756–3767, abril, 2016.

RUIZ-BERMEJO, M.; MENOR-SALVÁN, C.; OSUNA-ESTEBAN, S.; VEINTEMILLAS-VERDAGUER, S. The Effects of Ferrous and other Ions on the Abiotic Formation of Biomolecules using Aqueous Aerosols and Spark Discharges. **Origins of Life and Evolution of Biospheres**, v. 37, n. 507, 2007.

SHEFFER, Y.; FEDERMAN, S. R. Hubble Space Telescope Measurements of Vacuum Ultraviolet Lines of Interstellar CH. **The Astrophysical Journal**, 659, 1352-1359, abril 2007.

SHIVANI; PANDEY, P.; MISRA, A.; TANDON, P. A theoretical quantum chemical study of alanine formation in interstellar medium. **The European Physical Journal D**, 71: 215, pp. 1-10, 2017.

SIGNORELLI, M. C. **Efeitos da Sarcosina e do Óxido de Trimetilamina na Transmissão Neuromuscular e no processo de Acoplamento Excitaçãocontração de Músculo Estriado Esquelético de Mamífero**. 2005. 104p. Dissertação (Mestre em Biologia Celular e Molecular) - Universidade Federal do Paraná – UFP, Curitiba, 2005.

SIL, M.; GORAI, P.; DAS, A.; BHAT, B.; ETIM, E. E.; CHAKRABARTI, S. K. Chemical Modeling for Predicting the Abundances of Certain Aldimines and Amines in Hot Cores. **The Astrophysical Journal**, 853, 139-159, 2018.

SILVA, A. R. **Teoria do Funcional da Densidade exata para o modelo de Hubbard de dois sítios**. 2009. 110p. Dissertação (Mestre em ciências dos materiais) - Universidade Federal do Vale do São Francisco – UNIVASF, Juazeiro – Bahia, 2009.

SLEIMAN, C.; DIB, G. E.; TALBI, D.; CANOSA, A. Gas Phase Reactivity of the CN radical with methyl amines at very low temperatures (23 – 297 K): a combined experimental and theoretical investigation. **ACS Earth and Space Chemistry**, 2, 38 p., 2018.

SMITH, A. M.; STECHER, T. P. Carbon Monoxide in The Interstellar Spectrum of Zeta Ophiuchi. **The Astrophysical Journal**, 164, L43-L47, março 1971.

SNYDER, L. E.; BUHL, D. Observations of Radio Emission from Interstellar Hydrogen Cyanide. **The Astrophysical Journal**, 163, L47-L52, jan. 1971.

SNYDER, L. E.; BUHL, D. Detection of Several New Interstellar Molecules. **ANNALS of the New York Academy of Sciences**, 194, 1, maio 1972.

SOLOMON, P.; JEFFERTS, K. B.; PENZIAS, A. A.; WILSON, R. W. Observation of CO Emission At 2.6 Millimeters From IRC+10216. **The Astrophysical Journal**, 163, L53-L56, jan. 1971.

SOLOMON, P.; JEFFERTS, K. B.; PENZIAS, A. A.; WILSON, R. W. Detection of Millimeter Emission Lines from Interstellar Methyl Cyanide. **The Astrophysical Journal**, 168, L107-L110, 1971.

SONG, W.; HU, Y.; XIE, M.; LI, Y.; ZHANG, Z.; JIANG, N.; LIU, F.; SHAN, X.; SHENG, L. Proton transfer processes in interstellar molecular clusters under synchrotron VUV radiation: Taking acrylonitrile and acetonitrile dimers as example. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, 242, 146954, 2020.

STEIN, T.; BERA, P. P.; LEE, T. J.; HEAD-GORDON, M. Molecular Growth upon Ionization of Van der Waals Clusters Containing HCCH and HCN is a Pathway to Prebiotic Molecules. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 22, 20337-20348, 2020.

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

SUGAHARA, H.; TAKANO, Y.; TACHIBANA, S.; SUGAWARA, I.; CHIKARAISHI, Y.; OGAWA, N. O.; OHKOUCHI, N.; KOUCHI, A.; YURIMOTO, H. Molecular and isotopic compositions of nitrogen-containing organic molecules formed during UV-irradiation of simulated interstellar ice. **Geochemical Journal**, 53, 5-20, 2019.

SUN, H.; HE, H. Q.; HONG, B.; CHANG, Y. F.; AN, Z.; WANG, R. S. Theoretical Study of the Mechanism of  $\text{CH}_2\text{CO} + \text{CN}$  Reaction. **International Journal of Quantum Chemistry**, 106, 894–905, 2006.

THEULE, P.; BORGET, F.; MISPELAER, F.; DANGER, G.; DUVERNAY, F.; GUILLEMIN, J. C.; CHIAVASSA, T. Hydrogenation of solid hydrogen cyanide HCN and methanimine  $\text{CH}_2\text{NH}$  at low temperature. **Astronomy & Astrophysics**, 534, A64, 2011.

TURNER, A. M.; KAISER, R. I. Exploiting Photoionization Reflectron Time-of-Flight Mass Spectrometry to Explore Molecular Mass Growth Processes to Complex Organic Molecules in Interstellar and Solar System Ice Analogs. **Accounts of Chemical Research**, 53, 2791-2805, dez. 2020.

TURNER, B. E.; KISLYAKOV, A. G.; LISZT, H. S.; KAIFU, N. Microwave Detection of Interstellar Cyanamide. **The Astrophysical Journal**, 201, L149-L152, nov., 1975.

VIEIRA, G. S.; SANTOS, L. G. F.; ALMEIDA, C. S.; TEJERO, T. N.; XAVIER JR, N. F.; MACHADO, G. S.; BAUERFELDT, G. F. **Assessment of Uni and Bimolecular Reaction Kinetics of Dimethoxymethane with the KINPRO Package**. 10th European Combustion Meeting. Napoli, April 14-15, 2021. [www.ecm2021napoli.eu/](http://www.ecm2021napoli.eu/)

VIGREN, E.; KAMINSKA, M.; HAMBERG, M.; ZHAUNERCHYK, V.; THOMAS, R. D.; DANIELSSON, M.; SEMANIAK, J.; ANDERSSON, P. U.; LARSSON, M.; GEPPER, W. D. Dissociative recombination of fully deuterated protonated acetonitrile,  $\text{CD}_3\text{CND}^+$ : product

branching fractions, absolute cross section and thermal rate coefficient. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 10, 4014–4019, 2008.

WANG, Q.; WU, D.; ZHANG, D.; JIN, M.; LIU, F.; LIU, H.; HU, Z.; DING, D. Ionization and Dissociation Processes of Pyrrolidine in Intense Femtosecond Laser Field. **J. Phys. Chem.**, 113, 11805–11815, 2009.

WILSON, R. W.; JEFFERTS, K. B.; PENZIAS, A. A. Carbon Monoxide in The Orion Nebula. **The Astrophysical Journal**, 161, L43-L44, Jul. 1970.

WLODEK, S.; BOHME, D. K. Gas-Phase Reactions of Si<sup>+</sup> with Ammonia and the Amines (CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>NH<sub>3-x</sub> (x = 1–3): Possible Ion-Molecule Reaction Pathways toward SiH, SiCH, SiNH, SiCH<sub>3</sub>, SiNCH<sub>3</sub>, and H<sub>2</sub>SiNH. **The American Chemical Society**, 110, 2396-2399, 1988.

WOON, David E. Pathways to Glycine and Other Amino Acids in Ultraviolet-Irradiated Astrophysical Ices Determined Via Quantum Chemical Modeling. **The Astrophysical Journal**, 571, L177–L180, 2002.

WOON, D. E.; DUNNING Jr., T. H. Calculation of the electron affinities of the second row atoms: Al–Cl. **The Journal of Chemical Physics**, v. 99, n. 3730, 1993.

XUE, C.; WILLIS, E. R.; LOOMIS, R. A.; *et al.* Detection of Interstellar HC<sub>4</sub>NC and an Investigation of Isocyanopolyne Chemistry under TMC-1 Conditions. **The Astrophysical Journal Letters**, 2020, 900:9L, 1-13.

ZAIA, D. A. M.; ZAIA, T. B. V.; SANTANA, H. Which Amino Acids Should Be Used in Prebiotic Chemistry Studies? **Origins of Life and Evolution of Biospheres**, v. 38, p. 469-488, 2008.

ZALESKI, D. P.; SEIFERT, N. A.; STEBER, A. L.; MUCKLE, M. T.; LOOMIS, R. A.; CORBY, J. F.; *et al.* Detection of E-Cyanomethanimine Toward Sagittarius B2(N) in the Green Bank Telescope Primos Survey. **The Astrophysical Journal Letters**, 765, L10 (6pp), março, 2013.

ZHANG, W.; DU, B. Reaction Mechanism for CN With CH<sub>2</sub>CO. **International Journal of Quantum Chemistry**, 106, 1076–1085, 2006.

ZHAO, Y.; TRUHKAR, 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 functionals. **Theoretical Chemistry Accounts**, 120, 215-241, 2008.

ZHU, C.; FRIGGE, R.; TURNER, A. M.; ABPLANALP, M. J.; SUN, B. J.; CHEN, Y. L.; CHANG, A. H. H.; KAISER, R. I. A vacuum ultraviolet photoionization study on the formation of methanimine ( $\text{CH}_2\text{NH}$ ) and ethylenediamine ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ) in low temperature interstellar model ices exposed to ionizing radiation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 21, 1952-1962, 2019.

ZUCKERMAN, B.; MORRIS, M.; TURNER, B. E.; PALMER, P. New Ammonia Lines and Sources in The Galaxy. **The Astrophysical Journal**, 169, L105-L108, 1971.

ZUCKERMAN, B.; MORRIS, M.; TURNER, B. E.; PALMER, P. Observations of CS, HCN, U89.2, and U90.7 IN NGC 2264. **The Astrophysical Journal**, 173, L125-L129, maio, 1972.

## 8. ANEXOS

ANEXO A: Tabela de valores de energia das reações de dissociação de H calculadas a partir da etilamina até o radical CCN usadas para construir o gráfico da figura 8.

	Reações		Energia kcal/mol
R1	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2 \rightarrow$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH} + \text{H}$	96,91
R2	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2 \rightarrow$	$\text{CH}_3\text{CHNH}_2 + \text{H}$	90,18
R3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2 \rightarrow$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{H}$	122,93
R4	$\text{CH}_3\text{CHNH}_2 \rightarrow$	$\text{CH}_3\text{CHNH} + \text{H}$	129,88
R5	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH} \rightarrow$	$\text{CH}_3\text{CHNH} + \text{H}$	116,41
R6	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \rightarrow$	$\text{CH}_3\text{CHNH} + \text{H}$	123,83
R7	$\text{CH}_3\text{CHNH} \rightarrow$	$\text{CH}_3\text{CHN} + \text{H}$	217,09
R8	$\text{CH}_3\text{CHNH} \rightarrow$	$\text{CH}_3\text{CNH} + \text{H}$	209,82
R9	$\text{CH}_3\text{CHNH} \rightarrow$	$\text{CH}_2\text{CHNH} + \text{H}$	213,74
R10	$\text{CH}_3\text{CHN} \rightarrow$	$\text{CH}_3\text{CN} + \text{H}$	238,26
R11	$\text{CH}_3\text{CNH} \rightarrow$	$\text{CH}_3\text{CN} + \text{H}$	224,80
R12	$\text{CH}_2\text{CHNH} \rightarrow$	$\text{CH}_2\text{CNH} + \text{H}$	259,62
R13	$\text{CH}_3\text{CN} \rightarrow$	$\text{CH}_2\text{CN} + \text{H}$	318,75
R14	$\text{CH}_2\text{CNH} \rightarrow$	$\text{CH}_2\text{CN} + \text{H}$	326,16
R15	$\text{CH}_2\text{CN} \rightarrow$	$\text{CHCN} + \text{H}$	433,53
R16	$\text{CHCN} \rightarrow$	$\text{CCN} + \text{H}$	518,22

ANEXO B: Tabela de valores de energia das reações de dissociação de H calculadas a partir da etilamina até o radical CNC usadas para construir o gráfico da figura 20.

	Reações		Energia kcal/mol
R1	$\text{CH}_3\text{NHCH}_3 \rightarrow$	$\text{CH}_2\text{NHCH}_3 + \text{H}$	91,42
R2	$\text{CH}_3\text{NHCH}_3 \rightarrow$	$\text{CH}_3\text{NCH}_3 + \text{H}$	92,46
R3	$\text{CH}_3\text{NHCH}_2 \rightarrow$	$\text{CH}_3\text{NCH}_2 + \text{H}$	126,39
R4	$\text{CH}_3\text{NCH}_3 \rightarrow$	$\text{CH}_3\text{NCH}_2 + \text{H}$	126,39
R5	$\text{CH}_3\text{NCH}_2 \rightarrow$	$\text{CH}_2\text{NCH}_2 + \text{H}$	222,66
R6	$\text{CH}_3\text{NCH}_2 \rightarrow$	$\text{CH}_3\text{NCH} + \text{H}$	222,76
R7	$\text{CH}_3\text{NCH} \rightarrow$	$\text{CH}_3\text{NC} + \text{H}$	251,52
R8	$\text{CH}_2\text{NCH}_2 \rightarrow$	$\text{CH}_2\text{NCH} + \text{H}$	251,32
R9	$\text{CH}_3\text{NC} \rightarrow$	$\text{CH}_2\text{NC} + \text{H}$	355,32
R10	$\text{CH}_2\text{NCH} \rightarrow$	$\text{CH}_2\text{NC} + \text{H}$	330,81
R11	$\text{CH}_2\text{NC} \rightarrow$	$\text{CHNC} + \text{H}$	450,48
R12	$\text{CHNC} \rightarrow$	$\text{CNC} + \text{H}$	402,69