



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA**  
**INSTITUTO DE FÍSICA**  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Estudo teórico das propriedades espectroscópicas vibracionais de  
agregados moleculares de aminoácidos com água**

Tamila Marques Silveira

**Salvador – BA**

**2012**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA**  
**INSTITUTO DE FÍSICA**  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Estudo teórico das propriedades espectroscópicas vibracionais de  
agregados moleculares de aminoácidos com água**

Tamila Marques Silveira

Orientador: Roberto Rivelino de Melo Moreno

Dissertação apresentada ao Instituto de Física Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Física.

**Salvador - BA**

**2012**

A mente que se abre a uma nova idéia  
jamais voltará ao seu tamanho original.

Albert Einstein

## AGRADECIMENTOS

A construção de um trabalho científico, como a dissertação, é resultado da colaboração de pessoas que direta ou indiretamente dela participaram. Logo, no decorrer desta construção contei com o apoio de pessoas que foram fundamentais neste processo. E a elas, quero expressar aqui meus sinceros agradecimentos:

1. Inicialmente o Muito Obrigado ao Criador do Universo; a Ele agradeço por ter permitido, através de tanta luta, de tanto caminho percorrido, chegar ao fim de mais uma trajetória profissional;
2. Aos meus pais, irmãos e demais familiares, pelo apoio e incentivo;
3. Ao professor Roberto Rivelino, pela paciência e ensinamentos;
4. A todos os amigos e colegas de curso pela amizade e prestatividade (em especial Maria Isabel, Maíra Uchôa, Eduardo Reis, Renato Batista, Rafael Queiroz e Wanderson Silva);
5. Cenapad-SP, CNPq, CAPES e FAPESB.

Enfim, Muito Obrigada a todos que acreditam em meu potencial e sucesso.

## RESUMO

Os aminoácidos são compostos orgânicos fundamentais à vida e sua interação com água possibilita estudos teóricos para o entendimento da estrutura e reatividade de sistemas biomoleculares. Em solução aquosa, aminoácidos estão predominantemente na forma zwitteriônica, porém em fase gasosa os aminoácidos permanecem em sua forma não iônica, mesmo na presença de algumas moléculas de água. Nesta dissertação, diferentes técnicas espectroscópicas vibracionais foram utilizadas para a determinação das estruturas de agregados de glicina e água, flúor-glicina e água, e cisteína e água, calculadas com a teoria do funcional da densidade (DFT). A geometria de cada sistema foi completamente otimizada com a teoria do funcional da densidade (DFT). Todos os cálculos foram feitos com o funcional B3LYP combinado com quatro conjuntos de funções-base diferentes: 6-311++G(d,p), 6-311++G(3df,3pd), aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ. As frequências vibracionais foram determinadas para a identificação das estruturas de energia mínima. A análise energética mostra que estes agregados são moderadamente ligados (com energias de complexação na faixa de -5,39 a -31,99 kcal/mol para agregados de glicina e água; -3,32 a -35,82 kcal/mol para agregados de flúor-glicina e água; e -3,27 a -33,24 kcal/mol para agregados de cisteína e água). Todas as estruturas obtidas (em torno de 105 estruturas) foram analisadas a partir de cálculos de espectroscopia vibracional, i.e., infravermelho, espalhamento Raman e dicroísmo circular vibracional (VCD) para os agregados quirais. Nossos resultados mostram que os espectros VCD dos agregados quirais apresentam intensidades específicas que variam bruscamente, dependendo da orientação das moléculas de água em torno do aminoácido. Apesar da glicina não apresentar quiralidade, o espectro VCD dos compostos da glicina e água mostram forças rotacionais no intervalo de  $-135 \times 10^{-44} \text{ esu}^2\text{cm}^2$  a  $80 \times 10^{-44} \text{ esu}^2\text{cm}^2$ . Por outro lado, os espectros VCD dos agregados de flúor-glicina e água, e cisteína e água mostram forças rotacionais de até  $300 \times 10^{-44} \text{ esu}^2\text{cm}^2$  e  $400 \times 10^{-44} \text{ esu}^2\text{cm}^2$ , respectivamente.

## ABSTRACT

Amino acids are organic compounds crucial to life and their interactions with water allow theoretical studies to understand structure and reactivity of biological systems. In aqueous solution, amino acids are usually in the zwitterionic form, whereas in the gas phase they can preserve their neutral form, even considering a few water molecules around them. In this dissertation, distinct vibrational spectroscopic techniques have been utilized to determine the structures of clusters formed by glycine and water, fluoroglycine and water, and cysteine and water, calculated within the density functional theory (DFT). The geometry of each system was completely optimized with DFT. Calculations have been carried out using B3LYP functional combined with four different basis sets: 6-311++G(d,p), 6-311++G(3df,3pd), aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ. Vibrational frequencies have been determined to identify the minimum energy structures. The energetic analysis has indicated that these molecular aggregates are moderately bound (with complexation energies in the range of -5.39 to -31.99 kcal/mol for glycine and water, -3.32 to -35.82 kcal/mol for fluoroglycine and water, and -3.27 to -33.24 kcal/mol for cysteine and water). All the obtained structures (around 105 structures) were analyzed from vibrational spectroscopy calculations, i.e., infrared, Raman scattering, and vibrational circular dichroism (VCD) for the chiral aggregates. Our results have shown that the VCD spectra of the chiral aggregates present specific intensities varying abruptly, depend on the orientation of the water molecules around the amino acids. Although glycine is not a chiral system, the VCD spectra of the glycine-water clusters exhibit rotational strengths in the range of  $-135 \times 10^{-44} \text{ esu}^2\text{cm}^2$  to  $80 \times 10^{-44} \text{ esu}^2\text{cm}^2$ . On the other hand, the VCD spectra of the fluoroglycine-water and cysteine-water clusters exhibit rotational strengths up to  $300 \times 10^{-44} \text{ esu}^2\text{cm}^2$  and  $400 \times 10^{-44} \text{ esu}^2\text{cm}^2$ , respectively.

# SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS .....	II
RESUMO .....	III
ABSTRACT .....	IV
<b>CAPÍTULO I .....</b>	<b>07</b>
INTRODUÇÃO .....	07
<b>CAPÍTULO II .....</b>	<b>10</b>
AMINOÁCIDOS .....	10
2.1 - Definição e classificação .....	10
2.2 - Zwitterion ou íon dipolar .....	11
2.3 - Ligações de hidrogênio .....	12
2.4 - Microsolvatação de aminoácidos.....	13
2.5 - Quiralidade.....	14
<b>CAPÍTULO III.....</b>	<b>18</b>
TEORIA E MÉTODOS.....	18
3.1 – O problema molecular .....	18
3.2 - Aproximações utilizadas para o problema eletrônico.....	19
3.2.1 – A aproximação de Born-Oppenheimer.....	19
3.2.2 – A aproximação de Hartree-Fock.....	20
3.2.3 – Energia de Correlação.....	22
3.3 - Teoria do funcional da densidade.....	23
3.3.1 – Primórdios da DFT: o modelo de Thomas-Fermi....	24
3.3.2 – Teorema de Hohenberg-Kohn.....	25
3.3.3 – O funcional de Energia e as equações de Kohn e Sham... ..	27
3.3.4 – Aproximação da Densidade Local.....	28
3.3.5 – Aproximação do Gradiente Generalizado.....	29
3.3.6 – Funcionais híbridos.. ..	30
3.4 - Conjunto funções-base.....	31
3.4.1 – Bases de Dunning.....	31
3.4.2 – Bases de Pople... ..	32
3.5 - Modos normais de vibração e análises espectrais.....	32
3.5.1 – Espectroscopia e vibrações moleculares.....	33
3.5.2 – Espectro Infravermelho e espectro Raman.....	35
3.5.3 – Dicroísmo circular vibracional (VCD).... ..	40
<b>CAPÍTULO IV.....</b>	<b>43</b>

<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>43</b>
<b>4.1 - Sistemas de estudo .....</b>	<b>43</b>
4.1.1 – Água.....	43
4.1.2 – Glicina... ..	44
4.1.3 – Flúor-glicina.....	46
4.1.4 – Cisteína.....	47
<b>4.2 - Métodos computacionais.....</b>	<b>48</b>
<b>4.3 - Formação de aglomerados .....</b>	<b>438</b>
4.3.1 – Glicina e água.....	48
4.3.2 – Flúor-glicina e água.....	49
4.3.3 – Cisteína e água....	50
4.3.4 – Compostos formados e otimizados.....	50
<b>CAPÍTULO V .....</b>	<b>52</b>
<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>52</b>
<b>5.1 - Análise dos agregados otimizados.....</b>	<b>58</b>
5.1.1 – Grupo 01: compostos de glicina e água.....	58
5.1.1.1 - Conclusões parciais dos complexos otimizados de glicina e água.....	97
5.1.2 – Grupo 02: compostos de flúor-glicina e água... ..	98
5.1.2.1 - Conclusões parciais dos complexos otimizados de flúor-glicina e água.....	140
5.1.3 – Grupo 03: compostos de cisteína e água... ..	141
5.1.3.1 - Conclusões parciais dos complexos otimizados de cisteína e água.....	184
<b>5.2 - Comparações entre os agregados e análises necessárias .....</b>	<b>185</b>
<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>193</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>195</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>202</b>
<b>A.1 – Nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVTZ.....</b>	<b>202</b>
<b>A.2 – Nível de cálculo B3LYP/6-311++G(3df,3pd).....</b>	<b>204</b>
<b>A.2 – Nível de cálculo B3LYP/6-311++G(d,p).....</b>	<b>206</b>

# Capítulo I

## INTRODUÇÃO

Ao estudar o comportamento quântico de sistemas moleculares não relativísticos é necessário utilizar o formalismo da mecânica quântica. Logo, esses tipos de sistemas são descritos pela equação de Schrödinger e, ao se tratar de problemas de muitos corpos, aproximações devem ser feitas para encontrar possíveis soluções para essa equação.

A aproximação mais usual é a aproximação de Born-Oppenheimer, que considera a grande diferença entre as massas dos elétrons e dos núcleos, e, portanto, o movimento dos núcleos é mais lento que o movimento dos elétrons (VIANNA, FAZZIO E CANUTO, 2004).

Fisicamente, a separação dos movimentos nuclear e eletrônico, acarreta a um problema eletrônico, pois é verificada soluções somente para sistemas monoelétrônicos. Assim, é necessário fazer mais aproximações, sendo a aproximação de Hatree-Fock uma alternativa (ATKINS e FRIEDMAN, 1996).

Porém, outra alternativa de resolver esse problema eletrônico é baseada na Teoria do Funcional da Densidade – DFT (VIANNA, FAZZIO E CANUTO, 2004), que é um método de estrutura eletrônica que tem como variável básica a densidade eletrônica, distribuição de carga por volume em uma molécula, para verificar a energia total e muitas propriedades eletrônicas de um sistema molecular.

Voltando ao problema molecular, o movimento nuclear pode ser compreendido através da espectroscopia. No caso de moléculas, a região espectral onde as transições são observadas depende do tipo de níveis envolvidos (eletrônicos, vibracionais ou rotacionais).

Nessa dissertação estudamos os níveis vibracionais, destacando os espectros no infravermelho, Raman e o dicroísmo circular vibracional (VCD). Para analisar esse último espectro foi necessária uma compreensão sobre quiralidade e isomeria, para entender o comportamento de moléculas que apresentam a mesma fórmula molecular e semelhantes propriedades físicas, contudo propriedades químicas diferentes.

Compostos que apresentam essa característica quiral são os aminoácidos, com a exceção da glicina. Daí, a nossa motivação inicial. Os

aminoácidos são compostos orgânicos que sua interação com a água possibilita estudos teóricos para o entendimento da estrutura e reatividade de sistemas biomoleculares. Ou seja, esses agregados moleculares podem ser empregados como protótipos para compreender conformações estruturais de sistemas maiores (CARVALHO et al, 2007).

Assim, com o objetivo de verificar os efeitos da microsolvatação, neste trabalho estudamos três sistemas (glicina, flúor-glicina e cisteína) com água. A escolha da glicina advém de que esse é o aminoácido mais simples e, assim, muito estudado teoricamente e experimentalmente (BROWN et al, 1978; VISHVESHWARA e POPLE, 1977; JENSEN e GORDON, 1995; BALABIN, 2010).

Porém para confrontar o estudo da glicina, principalmente porque esse aminoácido é o único que não apresenta atividade óptica, escolhemos a flúor-glicina que é um aminoácido artificial, por substituir um dos hidrogênios da glicina por um átomo de flúor. A flúor-glicina é um composto que apresenta literatura escassa e mais uma motivação de ser trabalhada e analisar o efeito da microsolvatação desse pseudoaminoácido.

Para analisar se os valores obtidos estão coerentes, principalmente relacionados aos dados espectrais (IV, Raman, VCD), escolhemos a cisteína que é um bom exemplo de aminoácido com complexidade de uma cadeia lateral capaz de consideráveis ligações de hidrogênio (WILKE et al, 2009) . Além disso, é um aminoácido que apresenta característica quiral e sua interação com água já tem sido trabalhada por alguns pesquisadores (SADLEJ et al, 2007; SADLEJ, RODE e DOBROWOLSKY, 2010).

Portanto, ao estudar a estabilidade dos agregados moleculares formados (glicina-água; flúor-glicina e água; cisteína e água) foram enfatizados os espectros vibracionais (infravermelho, Raman, dicroísmo circular vibracional - VCD), além de analisar algumas propriedades estruturais e eletrônicas desses agregados. Os cálculos foram feitos com o funcional B3LYP combinado com quatro conjuntos de funções-base diferentes: 6-311++G(d,p), 6-311++G(3df,3pd), aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ.

A presente dissertação é disposta da seguinte maneira: o capítulo II faz uma breve abordagem sobre aminoácidos, sua definição e principais características como a microsolvatação e a quiralidade. No capítulo III são

apresentados os métodos teóricos, como o problema molecular, DFT e espectroscopia (IV, Raman e VCD). No capítulo IV é apresentada a metodologia utilizado no nosso trabalho e, em seguida, os resultados e discussões dos aglomerados formados e otimizados (capítulo V). Por fim, as considerações finais dessa dissertação.

É visto nas conclusões deste trabalho que alguns resultados, já esperados, estão de acordo com outros resultados publicados na literatura (JENSEN e GORDON, 1995; RODE e DOBROWOLSKI, 2003; SADLEJ et al, 2007; SADLEJ, RODE e DOBROWOLSKY, 2010).

## Capítulo II

# AMINOÁCIDOS

### 2.1 – Definição e classificação

Os aminoácidos são compostos orgânicos de função mista, que se caracterizam por possuírem um grupo amino primário (-NH<sub>2</sub>) e um grupo carboxílico (-COOH), ambos ligados a um simples átomo de carbono, denotado de carbono α (ALBERTS e BRAY, 1997), conforme figura 01.

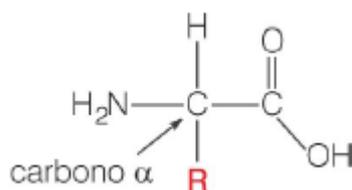


Figura 01: Estrutura de um aminoácido. Fonte: Alberts e Bray (1997).

Embora existam muitos aminoácidos possíveis, somente vinte aminoácidos que formam a maioria das proteínas, peptídeos e enzimas (ALBERTS e BRAY, 1997), produtos esses que são naturais à sobrevivência de um ser animal que estão entre os compostos orgânicos surgidos nos primórdios da história do planeta Terra (VOET et al, 2000), e se diferenciam de acordo com suas cadeias laterais (denotado na figura 01 por R).

Logo, os aminoácidos comuns são agrupados de acordo com suas cadeias laterais: ácida, básica, não-carregada e não-polar (ALBERTS e BRAY, 1997), e para esses vinte aminoácidos são dadas abreviações de três letras e uma letra, conforme tabela 01 (MORRISON e BODY, 1993).

Tabela 01: Os vinte aminoácidos comuns. Fonte: Morrison e Body (1993).

A=alanina =Ala	C=cisteína=Cys	D=ácido aspártico=Asp	E=ácido glutâmico=Glu
F=Fenilalanina=Phe	G=glycina=Gly	H=histidina=His	I=isoleucina=Ile
K=Lisina=Lys	L=leucina=Leu	M=metionina=Met	N=asparagina=Asn
P=prolina=Pro	Q=glutamina=Gln	R=arginina=Arg	S=serina=Ser
T=treonina=Thr	V=valina=Val	W=triptofana=Trp	Y=tirosina=Tyr

Desses vinte aminoácidos, alguns não podem ser sintetizados pelas nossas células (Arg, His, Ile, Leu, Lys, Met, Phe, Thr, Trp, Val) e são necessários para a sobrevivência dos seres vivos, sendo denotados de aminoácidos essenciais (MORRISON e BODY, 1993). Os demais aminoácidos podem ser sintetizados nas células a partir de alimentos que contêm carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio (ALLINGER, 1991).

## 2.2 – *Zwitterion* ou íon dipolar

Um aminoácido pode agir como ácido ou base, se comportando como moléculas que carregam grupos de polaridade oposta. Este fenômeno, conhecido como *zwitterion* ou íon dipolar, ocorre quando um aminoácido é dissolvido em água (DAVID e COX, 2002), cuja forma iônica não ocorre em quantidades significativas em solução aquosa.

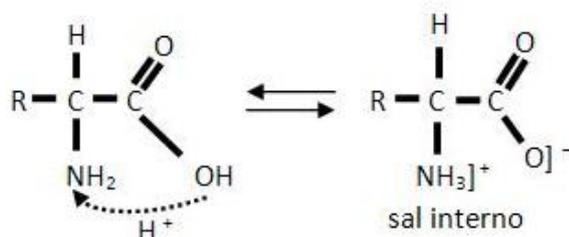


Figura 02: Aminoácido *zwitterion*. Fonte: David e Cox, 2002.

Se aumentarmos o pH (potencial hidrogênioônico) de uma solução de aminoácidos por adicionarmos hidroxila ou hidrogênio, teremos um íon de hidrogênio removido do grupo  $\text{-NH}_3^+$  ou a parte  $\text{-COO}^-$  do aminoácido recebe um íon de hidrogênio, respectivamente (figura 02). A adição ou remoção gradual de prótons, titulação ácido-base, ilustra o efeito do pH sobre sua estrutura e é útil para determinar a reatividade das cadeias laterais dos aminoácidos (MOTTA, 2003).

Porém, quando um aminoácido é dissolvido em água, dependendo da influência do grupo “R” do aminoácido, o *zwitterion* interage com moléculas de água agindo tanto como um ácido, como uma base, ou permanecendo com o seu caráter neutro (estrutura de sal, mesmo número de carboxila e amina).

Mas, quantas moléculas de água são necessárias para dissolver um aminoácido? Várias literaturas (como CANN, 1932; YANG et al, 2008;

CHAUDHURI e CANUTO, 2010) têm respostas diferenciadas para tal questionamento.

Sun et al (2010), por exemplo, ressalta que duas moléculas de água já são necessárias para estabilizar a forma zwitteriônica da glicina. A glicina zwitteriônica tem comportamento hidrofílico em diluição infinita, estabilizando em torno de seis ligações de H com moléculas de água, formando uma forte camada de hidratação (CAMPO, 2006).

Para Xu et al (2003), cinco moléculas de águas são necessárias para induzir a formação zwitteriônica em aniões hidratados de glicina, enquanto que para aniões de fenilalanina e triptofano são necessários quatro moléculas de água. Como consequência de suas separações de cargas internas, os *zwitterions* possuem elevados momentos de dipolo (MORRISON e BOYD, 1993). Para aminoácidos *zwitterions* isolados, a magnitude deste momento de dipolo (em debye, D) tem sido variavelmente calculada pela teoria de Rak et al (2001) e Destro et al (2000) em um intervalo de 11 D e 16 D.

Um íon dipolar não é composto com nenhuma carga elétrica global, mas contém partes separadas que são positivamente ou negativamente carregadas. Os campos elétricos de estruturas zwitteriônicas são forças motrizes que determinam a função e atividade de aminoácidos, peptídios e proteínas, formando fortes interações eletrostáticas.

### **2.3 – Ligações de hidrogênio**

A água se liga a um aminoácido através de ligações de hidrogênio, interação química que possui grande influência na estrutura e reatividade dos compostos do tipo dipolo permanente (VOET et al, 2000), porém de alta intensidade, e, devido à isso a energia necessária para separar moléculas que fazem pontes de hidrogênio é muito alta e, assim, as substâncias possuem pontos de fusão e de ebulição elevados.

Kuhnen et al (2011) ressalta que a forma clássica deste tipo de interação é definida como uma força atrativa entre um átomo Y receptor de prótons e um hidrogênio ligado a um átomo doador de prótons X–H, em que X e Y são elementos com alta eletronegatividade (F, O ou N).

O dipolo formado em uma molécula que possui hidrogênio ligado a um átomo de F, O ou N funciona praticamente como uma ligação. Logo, pontes de hidrogênio também são usualmente chamados de ligação de hidrogênio.

Em outras palavras, uma ligação de hidrogênio, de acordo com Companion (1975), é uma ligação intermolecular ou intramolecular, e espécies que contém átomos centrais que não são particularmente ávidos por elétrons (C, S, P) não exibem ligação apreciável do tipo ligação de hidrogênio.

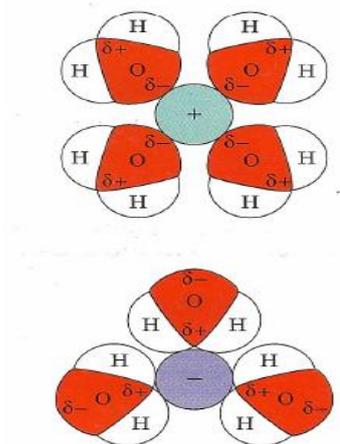
A ligação de hidrogênio intramolecular é menos comum e mais fraca do que a correspondente intermolecular, mas pode desempenhar um papel muito importante em várias propriedades moleculares, nomeadamente a nível da estabilidade relativa de confôrmeros, distribuição de cargas e reatividade (KOVÁCS et al, 2002).

#### **2.4 - Microsolvatação de aminoácidos**

A ligação de hidrogênio está intimamente envolvida na estrutura e propriedades da água nas suas várias fases, e de moléculas em solução aquosa (SCHEINER, 1997). Apesar do seu tamanho relativamente pequeno, Blom et al (2007) ressalta que aminoácidos solvatados permanecem como um desafio formidável para abordagens teóricas.

Quando um aminoácido é dissolvido em água, esta enfraquece as forças de atração entre os íons de carga oposta, mantendo-os separados. Conforme Voet et al (2000), um íon imerso na água atrai as extremidades de carga oposta dos dipolos do solvente (figura 03), e, dessa forma, é circundado por várias camadas concêntricas de moléculas de solvente orientada. Esse processo, sendo o solvente polar a água, chama-se solvatação ou hidratação.

Logo, a imagem clássica da ligação de hidrogênio começa com um par de moléculas, tanto no seu estado fundamental eletrônico e ambos com uma concha fechada (SCHEINER, 1997).



**Figura 03: Esquemática da solvatação de íons. Fonte: Voet et al (2000).**

Os dipolos das moléculas de água circundantes se orientam de acordo com a carga do íon. Assim, em uma molécula pode possuir ligações de hidrogênio desde que seja possível um próton doador e receptor atingindo um posicionamento adequado dos átomos (SCHEINER, 1997).

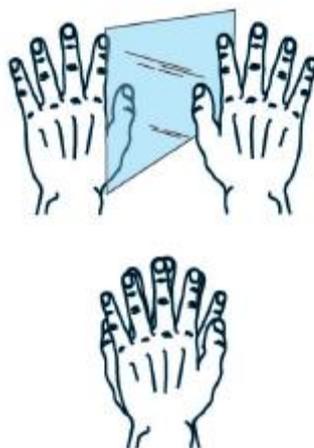
Logo, microsolvatação de aminoácidos é quando se pretende analisar estruturas e energias relativas tanto de aminoácidos na forma não-ionizada como na forma zwitteriônica.

## 2.5 – Quiralidade

A palavra quiralidade, derivação clássica da palavra grega *cheir* (mão), surgiu nas discussões científicas a partir dos trabalhos de William Thomson sendo conhecido com Lorde Kelvin em 1884, sendo explorada posteriormente em um dos principais trabalhos experimentais de Pasteur (BUSCH et al, 2006).

De acordo com Lorde Kelvin, quiralidade é quando qualquer objeto possui uma respectiva imagem num espelho plano no qual não coincide com sua própria figura (MORRISON e BODY, 1993), e a partir de palavras como isômeros, estereoisômeros e enantiômeros são definidos.

Exemplos clássicos são as nossas mãos: a mão esquerda é a imagem especular da mão direita, e, portanto, não há uma sobreposição das mãos (Figura 04), e, assim, para as duas mãos não é possível uma ocupação exata dos mesmos pontos do espaço (PAIVA, 2006).



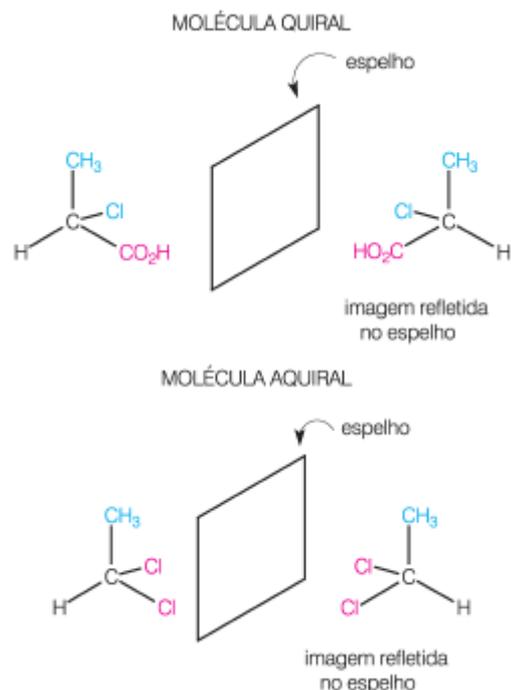
**Figura 04: Exemplo clássico de quiralidade. Fonte: Coelho, 2001.**

Nos seres vivos, existem compostos químicos quirais que auxiliam em suas diferentes aplicações na natureza (LIMA, 1997), como o limoneno constituído por dois enantiômeros em que um deles tem odor de terebentina (líquido incolor de aroma forte usado na mistura de tintas, vernizes e polidores), e o outro pela fragrância características das laranjas.

Logo, isômeros são dois compostos diferentes que possuem a mesma fórmula molecular, devido à quiralidade; estereoisômeros são compostos isômeros que apresentam as mesmas propriedades físico-químicas, exceto atividade óptica e reatividade; e, enantiômero é um de dois estereoisômeros de um composto quiral.

Um dos ramos da estereoquímica é a análise conformacional, que permeia toda a química orgânica (MORRISON e BODY, 1993). Na estereoquímica é visto que existem estereoisômeros que não são imagem um do outro em um espelho plano, e, assim, chamados de diastereoisômeros, como exemplo o ácido tartárico.

As moléculas quirais possuem um átomo de carbono que se liga a quatro grupos diferentes constitui um centro quiral (figura 05). Os aminoácidos, com exceção da glicina, são exemplos de compostos orgânicos quirais: são opticamente ativos, girando o plano de luz polarizada, e, geralmente são moléculas assimétricas com seus átomos centrais conhecidos como centros assimétricos ou quirais.



**Figura 05: Representação de uma molécula e quiral e não-quiral. Fonte: Coelho, 2001.**

Essa exceção da glicina como sendo o único aminoácido que não possui quiralidade, pode ser explicada pelos átomos de hidrogênio estarem ligados ao carbono central: eles são sobreponíveis a sua imagem especular, e, assim, a molécula de glicina não é opticamente ativa (BARROW, 1964).

Conforme Petitjean (2011) quiralidade é sensível à dimensão do espaço. Um triângulo não isósceles, por exemplo, pode ser quiral em um plano, sendo aquiral em um espaço tridimensional. Logo, uma molécula aquiral quando combinada com outra quiral pode formar um composto quiral. Ou seja, há moléculas quirais que contém centros quirais, mas são aquirais, ou, há moléculas quirais que não contém nenhum centro quiral

Uma maneira de diferenciar determinado arranjo espacial dos átomos de um estereoisômero (denominado configuração ou conformêro), sem desenhá-la sobre um espelho, para saber se esta possui uma imagem especular ou não, é usar as letras R e S relacionadas à rotação da molécula a partir do centro quiral para *rectus* = direita ou para *sinister* = esquerda, tradução do latim.

Conforme Lima (1997) as designações R e S não tem nenhuma relação com o desvio da luz polarizada, em que se utilizam as letras L (substâncias levógiras) e D (substâncias dextrógiras) para o desvio da luz polarizada para esquerda e para a direita, respectivamente. A utilização das letras R e S,

proposto por Cahn, Ingold e Prelog em 1964 (MORRISON e BOYD, 1993), foi de acordo às regras de precedência ou sequência de prioridade, na qual é baseada no peso molecular dos átomos ligados ao carbono estereogênico.

Portanto, uma molécula é quiral quando não é sobreponível à sua imagem especular. Os enantiômeros de uma molécula podem determinar propriedades químicas diferentes, mesmo apresentando propriedades estruturais e físicas semelhantes.

## Capítulo III

### TEORIA E MÉTODOS

#### 3.1 – O problema molecular

Para tratar moléculas e agregados moleculares busca-se resolver a seguinte equação de Schrödinger não relativística e independente do tempo para uma distribuição de N elétrons e M núcleos,

$$\hat{H} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (01)$$

Onde  $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  é a função de onda do sistema,

$$\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N) \quad (02)$$

Em que  $\mathbf{r}$  e  $\mathbf{R}$  são coordenadas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente. E, em unidades atômicas,  $\hat{H}$  é o operador hamiltoniano total não relativístico (VIANNA, FAZZIO e CANUTO, 2004):

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{2M\alpha} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j < i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \\ & + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta < \alpha}^M \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} \end{aligned} \quad (03)$$

O primeiro e o segundo termo após a igualdade é a energia cinética do sistema (energia cinética nuclear e energia cinética eletrônica, respectivamente); o terceiro termo, a energia de atração elétron-núcleo (potencial externo agindo sobre o elétron i, i.e., potencial devido ao núcleo de cargas  $Z_{\alpha}$ ); o quarto, a energia de repulsão elétron-elétron; e o último, a energia de repulsão núcleo-núcleo.

Simplificando a equação (03),

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_e + \hat{V}_N \quad (04)$$

E, reescrevendo a equação (01),

$$\hat{H} \Psi = [\hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_e + \hat{V}_N] \Psi \quad (05)$$

Assim, qualquer problema em estrutura eletrônica é discutido pela equação (01) e para um problema de muitos corpos esta equação essa equação não apresenta solução analítica. Com isso, aproximações devem ser feitas para solucionar esse problema e a aproximação mais usual é a aproximação de Born-

Oppenheimer, na qual é usada em quase todos os métodos de estrutura eletrônica.

### 3.2 - Aproximações utilizadas para o problema eletrônico

#### 3.2.1 - A aproximação de Born-Oppenheimer

Fazendo a aproximação de Born-Oppenheimer o problema molecular geral é simplificado por separação dos movimentos eletrônicos e nucleares permitindo que as duas partes do problema sejam resolvidas independentemente.

Logo, a função de onda nesta aproximação:

$$\begin{aligned} \Psi^{BO} &= \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N) \cong \\ &\Psi_{ele}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N) \cdot \chi_{nuc}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N) \end{aligned} \quad (06)$$

E teremos uma Equação de Schrödinger eletrônica, com um hamiltoniano eletrônico ( $\hat{H}^{ele}$ ):

$$\hat{H}^{ele} \Psi_{ele}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \varepsilon(\mathbf{R}) \Psi_{ele}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (07)$$

E uma Equação de Schrödinger nuclear, com um hamiltoniano nuclear ( $\hat{H}^{nuclear}$ ),

$$\hat{H}^{nuclear} \chi_{nuc}(\mathbf{R}) = \varepsilon(\mathbf{R}) \chi_{nuc}(\mathbf{R}) \quad (08)$$

De acordo com Vianna, Fazzio e Canuto (2004), a aproximação de Born-Oppenheimer está fundamentada no fato que os núcleos possuem massas muito superiores aos elétrons e assim devem mover-se muito mais lentamente quando comparado ao movimento eletrônico.

Assim, considerando que a aproximação de Born-Oppenheimer possibilita que os elétrons se movam em um campo fixo, o termo correspondente a energia cinética dos núcleos é desprezado e a energia potencial de repulsão núcleo-núcleo é considerada constante. Logo, é válida a relação para a equação (07):

$$\hat{H}^{ele} \Psi_{ele}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \varepsilon \Psi_{ele}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) \quad (09)$$

Porém, em razão da interação elétron-elétron,  $\hat{V}_e$ , na equação (09) temos um problema eletrônico (PARR e YANG, 1989). Mesmo considerando a aproximação de Born-Oppenheimer, a Equação de Schrödinger (equação 09) só pode ser resolvida exatamente para sistemas monoelétrônicos (ATKINS e

FRIEDMAN, 1996) e para sistemas multieletrônicos são necessárias aproximações adicionais. Logo, é necessário fazer mais aproximações na tentativa de simplificar os cálculos.

Consequentemente, autofunções  $\Psi$  com correspondentes autovalores da energia total  $E$ . O valor esperado de  $\varepsilon$  é dado por:

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \equiv \int \Psi^* \hat{H} \Psi dr \quad (10)$$

O que valida o teorema do principio variacional lembrando que  $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$ , e, desde que cada medida particular da energia  $E$  favoreça um dos autovalores de  $\hat{H}$ , temos que a energia computada a partir de uma suposta  $\Psi$  é um limite superior para o verdadeiro estado de energia no seu estado fundamental  $E_0$ . Isto é,

$$E[\Psi] \geq E_0 \quad (11)$$

A partir da equação (09) podemos distinguir os conceitos de função e funcional. E assim, a função atribui um número  $f(x)$  a numero  $x$ , enquanto um funcional atribui um funcional  $F[f]$  à um função  $f$ . Em outras palavras, uma função é uma prescrição para produzir um número a partir de um conjunto de coordenadas variáveis, sendo essa dependência representada por parênteses; e o funcional depende de uma função e sua dependência é denotada, geralmente, por brackets.

Logo, analisando a equação (10) é possível visualizar que a notação de  $E[\Psi]$  enfatiza que a  $\varepsilon$  é uma funcional da  $\Psi$ , e assim, a energia no estado fundamental  $E_0$  e a função de onda no estado fundamental  $\Psi_0$  podem ser encontradas para todas as possíveis  $\Psi$  que minimiza a energia total.

### 3.2.2 - A aproximação de Hartree –Fock

Como temos um problema eletrônico (equação 09), se considerarmos sistemas multieletrônicos a aproximação mais usual é aproximação de Hartree-Fock. A teoria de Hartree é uma aproximação que consiste (PARR e YANG, 1989) em uma proposta de Douglas Hartree, em 1927, de assumir a função de onda eletrônica como um produto de funções de onda monoelétrônicas ortogonais, de modo que cada elétron interaja com o potencial médio formado pelos núcleos fixos e por todos os outros elétrons do sistema:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \prod_i \phi_i(r) \quad (12)$$

Onde  $\phi_i(r)$ 's representam funções monoelétrônicas, as quais são funções das coordenadas espaciais e de spin dos  $n$  elétrons. Este procedimento fornece um conjunto de  $n$  equações íntegro-diferenciais as quais são resolvidas iterativamente para o conjunto dos  $n$   $\phi_i$  estados:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|} + \sum_{j(\neq i)} \int \frac{|\phi_j(\mathbf{r}_j)|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d\mathbf{r}_j\right] \phi_i(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_i \phi_i(r_i) f \quad (13)$$

Em 1930, esta proposta foi aperfeiçoada por Fock e Slater que sugeriram um método para corrigir as equações de Hartree já que essas possuíam soluções que não são anti-simétricas com relação à permutação dos elétrons (PARR e YANG, 1989).

Logo, para esta aproximação de Hartree-Fock considera-se para um conjunto de  $N$  elétrons, a função de onda anti-simétrica que pode ser escrita na forma de um determinante normalizado (VIANNA, FAZZIO e CANUTO, 2004):

$$\Psi_{HF} = \Psi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\phi_a(\mathbf{r}_1) \phi_b(\mathbf{r}_2) \dots \phi_N(\mathbf{r}_N)] \quad (14)$$

Ou,

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\phi_a \phi_b \dots \phi_N] \quad (15)$$

Esta forma de representação de funções de onda recebe o nome de “determinante de Slater”, onde o  $\det$  indica uma matriz determinante e  $\phi_a(\mathbf{r}_i)$  são denotados o  $a$ -ésimo spin-orbital monoelétrônico ortonormal nas coordenadas espaciais e de spin,  $\mathbf{r}_i$ .

Substituindo a equação (15) na equação (10), temos a energia de Hartree-Fock,  $E_{HF}$ :

$$\begin{aligned} & \left[ \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \left( -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + V_{ext} \right) \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \right. \\ & + E_{HF} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int \frac{\phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_j^*(\mathbf{r}_2) \phi_j(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \\ & \left. - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int \frac{\phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_j(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_2) \phi_j^*(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right] \quad (16) \end{aligned}$$

Sendo, o segundo termo da eq. (16) a energia coulombiana escrita em termos dos orbitais e terceiro termo a energia de troca ou energia de *exchange* (VIANNA, FAZZIO e CANUTO, 2004). Os orbitais do estado fundamental são

determinados pela aplicação do teorema variacional para esta expressão de energia da equação (16) sob a restrição que os orbitais são ortonormais.

$$v(\vec{r}_i) = \frac{\Psi^* \Psi}{r_{ij}} dj \quad (17)$$

Assim, a equação (16) nos leva as equações de Hartree-Fock que descrevem elétrons interagindo sob a influência de um campo potencial que consiste do potencial coulombiano e do potencial de troca não-local ( $v(\vec{r}_i) = v_X$ ):

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \right] \Psi_i(r) + \int v_X(r, r') \Psi_i(r') dr' = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (18)$$

Onde se considera  $\rho(r')$  como a densidade de um determinado estado  $\Psi$  e  $v_X$  o potencial de troca não-local, como,

$$\int v_X(r, r') \Psi_i(r') dr' = - \sum_j^N \int \frac{\Psi_j(r_1) \Psi_j^*(r_2)}{|r_1 - r_2|} \Psi_i(r_2) dr_2 \quad (19)$$

Vale salientar que a aproximação de Hartree-Fock é um método de estrutura eletrônica *ab initio*. A fim de simplificar as equações de Hartree-Fock muitos métodos se baseiam em alguma forma de parametrização e a mais simples é a Zero Differential Overlap approximation (ZDO) ou Complete Neglect of Differential Overlap (CNDO).

### 3.2.3 - Energia de Correlação

A energia de correlação é a diferença entre a energia Hartree-Fock calculado para um sistema e a energia não-relativística exata desse sistema. Ou seja, a correlação eletrônica inclui o termo de troca que se refere à correlação entre elétrons de mesmo *spin*, e a diferença entre a energia exata e a do sistema de elétrons que não interagem:

$$E_{corr} = E - E_{HF} \quad (20)$$

A correlação eletrônica é incorporada através de aproximações adicionais como a aproximação da densidade local (LDA) ou a aproximação do gradiente generalizado (GGA) a serem discutidos posteriormente em um dos subitens, além de existirem vários métodos para determiná-la, conhecidos em geral como métodos pós-HF (interações de configurações, Configurations interactions - CI, e a teoria de perturbação de Moller-Plesset - MPPT).

### 3.3 - Teoria do Funcional da Densidade

Fazer um estudo dos conceitos básicos que definem a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), e as características que levam este método ser adotado por muitos físicos e químicos quânticos para simular sistemas moleculares, é essencial para a compreensão desta dissertação.

Um método de estrutura eletrônica (MEE) usa as leis da Mecânica Quântica em vez da Física clássica como base para suas simulações computacionais e se caracteriza por ter varias aproximações matemáticas para as soluções da equação de Schrödinger (FORESMAN e FRISCH, 1994), existem duas grandes classes de MEE:

- Métodos *ab initio* que ao invés de usar parâmetros experimentais nos cálculos computacionais, tais cálculos são baseados unicamente sobre as leis da Mecânica Quântica e sobre os valores de um pequeno número de constantes físicas (a constante de Plank,  $\hbar$ , a massa do elétron e as massas dos núcleos,  $m_e$ ,  $m_n$ ) - como ex. aproximações Hartree-Fock, métodos perturbativos de Møller-Plesset - e, assim, as soluções de Schrödinger são realizadas de aproximações matemáticas rigorosas.
- Métodos semi-empíricos, nos quais usam parâmetros derivados de dados experimentais para simplificar os dados computacionais, como ex. ZDO (*Zero Differential Overlap*), INDO (*Intermediate Neglect Differential Overlap*).

A DFT surge para compor mais uma classe de MEE e pode ser considerada um método para investigar a estrutura eletrônica, principalmente no estado fundamental, de um sistema de muitos corpos, em particular átomos e moléculas. Ou seja, neste método propriedades de um sistema de muitos elétrons podem ser determinados usando funcional, que neste caso é relacionado à densidade eletrônica.

Logo, a vantagem principal da DFT está no fato de que sistemas, de tamanho moderado a grande ( $N_{\text{átomos}} \geq 20$ ), podem ser estudados com uma precisão química aceitável (DUARTE e ROCHA, 2007), a um custo computacional que, algumas vezes, corresponde a uma fração daquele obtido utilizando métodos correlacionados tradicionais, como a teoria de perturbação, e *coupled cluster*.

A teoria do DFT teve sua origem em 1920 com os trabalhos de Thomas e Fermi (PARR e YANG, 1989) que introduz o conceito de funcional densidade e a idéia de que a energia do sistema é um funcional da densidade eletrônica representada por  $\rho$ . Esta densidade eletrônica descreve o número de elétrons por unidade de volume, ou seja, a distribuição de carga em uma molécula, sendo  $\rho$  adotada como um “observável” mecânico quântico.

Contudo, foi com os trabalhos de Hohenberg-Kohn e Kohn-Sham que a DFT teve a sua aplicabilidade em 1964 e 1965, respectivamente (PARR e YANG, 1989).

### 3.3.1 - Primórdios da DFT: o modelo de Thomas-Fermi

Thomas e Fermi perceberam em suas pesquisas, na década de 20, que em um sistema atômico, considerações estatísticas podem ser aproximadas a uma distribuição eletrônica,  $\rho$ . Nesta aproximação (PARR e YANG, 1989), propriedades eletrônicas são determinadas como funcionais da densidade eletrônica pelas aplicações de apropriadas relações locais para um sistema eletrônico homogêneo, consistindo então suas teorias.

Assim, o modelo de Thomas–Fermi se consolidou quando a densidade eletrônica foi obtida considerando-se um gás uniforme de elétrons, em um sistema com N elétrons, ocupando um volume V. Nesta aproximação, a energia total de interação elétron-elétron, incluindo o termo não clássico, é em razão somente da interação coulombiana entre as partículas com distribuição clássica de cargas.

Através de um desenvolvimento matemático encontrado em várias literaturas (DREIZLER e GROSS, 1993; PARR 1983; PARR e YANG, 1989; VIANNA, FAZZIO e CANUTO, 2004), a energia total dos elétrons,  $\Delta E$ , em uma célula, tem a contribuição da energia de Fermi,  $\varepsilon_F$ , que é o limite “zero-temperature” do potencial químico  $\mu$ ,

$$\Delta E = \frac{3}{5} \Delta N \varepsilon_F \quad (21)$$

$$\Delta E = \frac{3h^2}{10m} \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3} l^3 \left(\frac{\Delta N}{l^3}\right)^{5/3} \quad (22)$$

E, portanto, foi obtido o funcional da energia cinética,  $T_{TF}[\rho]$  dado por:

$$T_{TF}[\rho] = c_F \int \rho^{\frac{5}{3}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (23)$$

Assim, em (23) há uma aproximação da energia cinética em termos da densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ . Assim, a soma dos funcionais da energia cinética, energia potencial e da energia de repulsão pode ser representada por  $F[\rho]$ , denominada de constante universal. Essa denominação se deve ao fato que o funcional da energia cinética e funcional da energia de repulsão são funcionais dados por qualquer sistema molecular.

A partir daí, a energia total de um sistema eletrônico é um funcional da densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ , ou seja, o funcional de energia da teoria de átomos de Thomas-Fermi:

$$E_{TF}[\rho(\vec{r})] = c_F \int \rho^{\frac{5}{3}}(\vec{r}) d\vec{r} - Z \int \frac{\rho(\vec{r})}{r} d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (24)$$

Onde, o segundo termo de (29) corresponde à clássica energia eletrostática de atração elétron-núcleo e o terceiro termo é energia de repulsão elétron-életron. Sendo trivial a interação com o potencial externo,  $V_{ext}[\rho] = \int \hat{V}_{ext} \rho(r) dr$ , simplifica-se (24),

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ext}[\rho] + V_e[\rho] \quad (25)$$

Contudo, essa teoria falha porque os resultados para átomos são muito imprecisos em relação a outros métodos e a teoria não prediz ligações em moléculas favorecendo que o modelo de Thomas-Fermi seja visto como um modelo simplificado (PARR e YANG, 1989), sem importância para predições quantitativas em física atômica e molecular ou em estado sólido.

Em outras palavras, o modelo de Thomas-Fermi possui uma estimativa grosseira da densidade de carga e potencial eletrostático (CAMARGO et al, 2005), não existindo uma justificativa física para a densidade de carga como variável fundamental, além de não apresentar precisão nos resultados para prever corretamente estruturas moleculares

### 3.3.2 - Teorema de Hohenberg-Kohn

A aplicação do DFT tornou-se real com os trabalhos de Hohenberg-Kohn em 1964 (SOUZA et al, 2007) através de dois teoremas (PARR e YANG, 1989):

➤ Teorema 01: faz o uso da densidade eletrônica,  $\rho(\vec{r})$ , como variável básica. Ou seja, a densidade eletrônica determina o potencial externo

$\hat{V}_{ext}(\vec{r})$ , e, conseqüentemente, o hamiltoniano eletrônico, a função de onda eletrônica e demais propriedades eletrônicas do sistema.

➤ Teorema 02: estabelece o princípio variacional. Para qualquer densidade positiva,  $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$  e  $E[\rho] \geq E_0$ . Então, a energia do estado fundamental  $E_0$  é mínima para a densidade  $\rho(\vec{r})$  exata.

Os dois teoremas são provados simplesmente por vários autores (ex.: PARR e YANG (1989), CAMARGO et al (2003), VIANNA, FAZZIO e CANUTO, 2004) e levam a afirmação fundamental da teoria do funcional da densidade:

$$\delta[E[\rho] - \mu(\int \rho(r) dr - N)] = 0 \quad (26)$$

A energia e a densidade no estado fundamental correspondem ao mínimo de algum funcional  $E[\rho]$ , sujeito a restrição que a densidade contém o número correto de elétrons. O multiplicador desta restrição é o potencial químico eletrônico  $\mu$ .

Vale salientar que o potencial químico,  $\mu$ , está relacionado a definição de eletronegatividade (DUARTE e ROCHA, 2007) e mede a tendência dos elétrons de escaparem de um sistema em equilíbrio e sua derivadas introduzem na DFT conceitos como dureza, maciez. Além disso, a equação (26) estabiliza o fato que existe um funcional universal  $F[\rho]$ .

Ainda, de acordo os teoremas de Hohenberg-Kohn podem ser reforçados os conceitos de N- representatividade e  $v$  – representatividade. O operador Hamiltoniano é fixado completamente por duas quantidades, o número de elétrons do sistema N e o potencial externo  $v_X$  ou  $v$ . Assim, N e  $v$  determinam todas as propriedades do sistema no estado fundamental.

Mas, para uma dada densidade eletrônica como garantir que  $\rho(\mathbf{r})$  é representável, ou seja, que determina o verdadeiro potencial externo? E como assegurar que a densidade eletrônica é N-representável podendo ser obtida a partir de uma função de onda antissimétrica?

- Se forem feitas as condições  $\int |\nabla \rho(\vec{r})^{1/2}|^2 d\vec{r} < \infty$ ,  $\rho(\vec{r}) \geq 0$  e  $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$ , uma densidade eletrônica razoável é um N-representável.

- Já o problema do  $v$  – representatividade é contornada conforme a formulação de Levy da procura restrita, testando todas as densidades e encontrando para cada uma delas uma função de onda  $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$  que

minimize  $F[\rho]$ , gerando a necessária densidade eletrônica (tal densidade é chamada de  $v$  – representativo).

Contudo, apesar de os trabalhos de Hohenberg-Kohn possibilitarem avanços na Teoria do funcional da densidade, comprovando que cada densidade diferente produz uma energia diferente, os teoremas de Hohenberg-Kohn não estabeleceram a conexão do funcional com duas quantidades (JENSEN, 2007), pois enquanto a complexidade da  $\Psi$  aumenta exponencialmente com o número de elétrons, a  $\rho$  tem o mesmo número de variáveis independentemente do tamanho do sistema. E, por sua vez, Hohenberg-Kohn não provêm um procedimento pratico para a construção do funcional  $F[\rho]$ .

### 3.3.3 - O funcional Energia e as equações de Kohn e Sham

Um importante avanço na aplicabilidade da DFT foi feito em 1965 (VIANNA, FAZZIO e CANUTO, 2004) por Kohn e Sham (KS). Antes de KS notamos que:

$$E[P] = \underbrace{\langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle}_{F[P] \rightarrow \text{funcional universal}} + \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle \quad (27)$$

Ou seja, a energia do estado fundamental  $E_0(\rho)$  é mínima para uma densidade  $\rho(\mathbf{r})$  exata, sendo  $F[\rho]$  um funcional universal para qualquer sistema coulombiano e o termo  $\langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle$  depende do sistema em questão (VIANNA, FAZZIO e CANUTO, 2004):

$$E[\rho] = F[\rho_0] + \langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_0 \rangle \quad (28)$$

$$E[\Psi_0] < E[\Psi] \Leftrightarrow \therefore E[\rho_0] < E[\rho] \quad (29)$$

Assim, é conveniente separar do funcional universal a parte coulombiana:

$$F[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + G[\rho] \quad (30)$$

tal que,

$$E[\rho] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + G[\rho] \quad (31)$$

com  $G[\rho]$  também sendo uma constante universal que pode ser escrito como:

$$G[\rho] \equiv T_0[\rho] + Exc[\rho] \quad (32)$$

onde  $Exc[\rho]$  contém a energia de *exchange* e energia de correlação de um sistema interagente com densidade  $\rho(\mathbf{r})$  e a energia cinética  $T_0[\rho]$  é a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes com densidade  $\rho(\mathbf{r})$ .

De acordo com o teorema variacional, tomando a variação de  $E[\rho]$ , com o vínculo que a carga eletrônica total seja fixa temos

$$\int \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} = N \quad (33)$$

Da condição (equação 26), obtemos:

$$\int \delta\rho(\mathbf{r}) \left\{ \frac{\delta T_0}{\delta\rho} + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' + v_{xc}[\rho] - \mu \right\} d^3\mathbf{r} = 0 \quad (34)$$

com o potencial de *exchange*-correlação:

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\partial Exc[\rho]}{\partial\rho} \quad (35)$$

Escrevendo,

$$T_0[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i \int \Psi_i^* \nabla^2 \Psi_i d^3r \quad (36)$$

Com dada densidade auxiliar:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (37)$$

A solução da equação (34) satisfazendo (33) e (37) pode ser obtida resolvendo a equação de Schrodinger, e assim temos um conjunto de equações, as equações Kohn e Sham (VIANNA, FAZZIO e CANUTO, 2004).

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}(r) \right] \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (38)$$

Para se resolver as equações de Kohn-Sham, é necessário conhecer o termo de troca e correlação,  $E_{xc}$ .

E assim, o intratável problema de muitos corpos que interagem em um potencial externo pela aproximação de Kohn-Sham é tratado através do movimento eletrônico por um potencial efetivo.

### 3.3.4 - Aproximação da Densidade Local

Para termos o potencial efetivo de Kohn-Sham é necessário fazer uma escolha a priori do funcional de *exchange*-correlação,  $E_{xc}[\rho]$  (VIANNA, FAZZIO

e CANUTO). Uma das aproximações mais simples para o termo de troca e correlação é a *Aproximação da Densidade Local* (LDA, do inglês *Local Density Approximation*), em que a energia de *exchange*-correlação para um sistema de gás de elétrons homogêneo de densidade  $\rho=\rho(\mathbf{r})$  que varia suavemente nas proximidades de  $\mathbf{r}$ : Assim,

$$E_{XC}[\rho] \approx \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC} \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (39)$$

Assim, na aproximação LDA o termo  $E_{XC}[\rho]$  é dado por

$$E_{XC}[\rho] \cong E_{xc}^{LDA} = \int d^3r \rho(\mathbf{r}) [\varepsilon_x(\rho(\mathbf{r})) + \varepsilon_c(\rho(\mathbf{r}))] \quad (40)$$

Em que pode ser separado em contribuições de troca e correlação.

### 3.3.5 - Aproximação do Gradiente Generalizado

Para melhorar o método LDA, uma aproximação útil consiste na consideração de um gás de elétrons não-uniforme, em que a energia de troca e correlação será dependente da densidade eletrônica e da derivada da densidade. Essa aproximação é conhecida como *Aproximação do Gradiente Generalizado* (do inglês *Generalized Gradient Approximation*, GGA), estando na base dos métodos designados como não-locais.

A expressão mais geral do funcional, isto é, para o termo de troca-correlação na aproximação GGA é:

$$E_{XC} \approx \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}(\rho, |\nabla\rho|, \nabla^2\rho, \tau) \quad (41)$$

Com a densidade da energia cinética,

$$\tau = \frac{1}{2} \sum |\nabla\Psi_i|^2 \quad (42)$$

Tem-se,

$$E_{GGA}^X = E_{LDA}^X - \sum_{\sigma} F(S_{\sigma}) \rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (43)$$

Onde  $\sigma$  representa a densidade de spin e  $S_{\sigma} = |\nabla\rho| \rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}}$ . As diferentes formas de descrever o termo  $F(S_{\sigma})$  originam diferentes métodos DFT. Por exemplo, o Becke (1988),

$$F^{B88} = \frac{\beta_{S_{\sigma}}}{1 + 6\beta S_{\sigma} \operatorname{sen} h^{-1}(S_{\sigma})} \quad (44)$$

Várias aproximações baseadas na GGA existem e foram propostas por diferentes autores (PERDEW, 1985; LEE, YANG e PARR, 1988; PERDEW e WANG, 1991), que usam formas empíricas para incluir o gradiente,  $\nabla\rho(\mathbf{r})$ , no modelo de gás de elétrons.

É visto, então que no GGA um funcional garante a condição de normalização e uma “*exchange hole*” (VIANNA, FAZZIO e CANUTO, 2004)

### 3.3.6- Funcionais híbridos

Alguns dos funcionais são chamados de funcionais híbridos. O termo de troca e correlação ( $E_{XC}$ ) pode ser decomposto em uma parte que contém o DFT “puro” e a outra parte descrita pelo método Hartree-Fock:

$$E_{XC}[\rho] = \frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \int_{\lambda=0}^1 d\lambda \frac{\lambda e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} [\langle \rho(\vec{r})\rho(\vec{r}') \rangle_{\rho,\lambda} - \rho(\vec{r})\delta(\vec{r}-\vec{r}')] \quad (45)$$

$$E_{híbrido}^{XC} = (1-a)E_{DFT}^{XC} + a E_{HF}^X \quad (46)$$

Com isto, é definido o funcional híbrido como um funcional de troca e correlação que é constituído da parte exata de troca da teoria Hartree-Fock com a parte de troca e correlação de outros métodos, tais como LDA.

A aproximação dos funcionais da densidade híbridos foi introduzida pela primeira vez por Axel Becke, em 1993. Fisicamente, o funcional híbrido prevê um esquema simples para melhorar muitas propriedades moleculares, tais como energias de atomização, comprimentos de ligação e frequências vibracionais, que tendem a ser mal descritas com simples funcionais puros.

Portanto, tais funcionais híbridos são muito usados em aplicações químicas, e um exemplo a citar é o popular B3LYP (Becke, de três parâmetros, Lee-Yang-Parr) que tem como resultante o funcional de energia:

$$E_{XC} = E_{XC}^{LDA} + 0.2(E_X^{Fock} - E_X^{LDA}) + 0.72\Delta E_X^{BSS} + 0.81\Delta E_C^{PW91} \quad (47)$$

$$E_{B3LYP}^{XC} = (1-a)E_{LDA}^X + aE_{HF}^X + bE_{B88}^X + (1-c)E_{VWN3}^C + cE_{LYP}^X \quad (48)$$

Assim, os parâmetros relacionados à quantidade deste funcional podem ser arbitrariamente atribuídos e reproduzem alguns conjuntos de observáveis como comprimentos de ligação, *gaps* de bandas, etc.

Em síntese, a aplicação da Teoria do funcional da densidade em átomos, moléculas e sólidos vem crescendo bastante e desde a última década tem se mostrado o método mais eficiente para cálculo de propriedades eletrônicas e estruturais do estado fundamental (VIANNA, FAZZIO e CANUTO, 2004). Contudo, os métodos DFT atuais ainda não descrevem satisfatoriamente problemas multiconfiguracionais, bem como interações fracas do tipo van der Waals.

Os fundamentos da moderna DFT mostram que os modelos baseados nesta teoria devem ser vistos como uma aproximação de uma teoria exata (DUARTE e ROCHA, 2007) e, portanto, o grande problema da DFT é que funcionais de troca-correlação ainda não são conhecidos, necessário fazer as devidas aproximações, já discutidas.

### **3.4 – Conjuntos funções-base**

Especificamente, um conjunto de bases descreve onde os elétrons estão em um orbital atômico e existe uma variedade de conjuntos de bases (FORESMAN e FRISCH, 1994) sendo que para este trabalho os conjuntos de bases utilizadas foram bases de Dunning e bases de Pople. Esses conjuntos de base foram utilizados a fim de aumentar a eficiência computacional.

A função de onda é, portanto, uma descrição matemática de um elétron ou grupo de elétron em relação ao núcleo, e a partir dela as propriedades moleculares podem ser determinadas.

#### **3.4.1 – Bases de Dunning**

Esse tipo de conjunto de bases convergem sistematicamente para um conjunto completo de bases (DUNNING, 1989) com cc-pVNZ ou  $N = D, T, Q, 5, 6, \dots$  (D = dupla, T = tripla, etc.).

Um conjunto de base mínima tem uma flexibilidade variacional limitada e uma forma de atenuar essa característica é utilizar uma base com duas, três ou mais funções (ou dois/três/etc conjuntos contraídos para cada orbital) para cada

função da base mínima: é o caso do conjunto base “*double-zeta*” e “*triple-zeta*”, respectivamente (SCHEINER, 1997).

Vários tamanhos diferentes de conjuntos de base estão disponíveis em termos do número final de funções contraídas e esses conjuntos de base apresentam o 'cc-p', que denota consistente com correlação, e o 'V' que indica valência polarizada com duplo, triplo, quádruplo, quádruplo e sêxtuplo zeta (conjuntos conhecidos por suas siglas: cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ, cc-pV5Z e cc-pV6Z).

A esse conjunto de bases, do tipo cc-pVNZ, pode ser adicionado o prefixo “AUG” para adicionar funções difusas ao conjunto de bases. De um modo geral, as bases de Dunning com funções difusas são para cálculos de estados eletrônicos excitados.

### 3.4.2 - Bases de Pople

As bases de Pople geralmente usam a notação de conjunto de bases *split-valence* que é normalmente combinada com funções polarizadas que é indicada pelo símbolo \*. Logo, esse conjunto de bases é usualmente da forma X-YZG\*. X representa o número primitivo de Gaussian para cada orbital atômico, com Y e Z sendo os orbitais de valência compostos por duas funções de base. Ao usar nessas funções de base o símbolo “+” entende-se que foi estendido a distância do núcleo aos elétrons. Exemplo de funções de Pople é a 6-312+G(d), que é conjunto de bases *split-valence* difusa polarizada.

### 3.5 - Modos normais de vibração e análises espectrais

Podemos comparar uma molécula como um sistema de partículas com massas variáveis ligadas às molas de comprimentos também variáveis. Quando duas dessas partículas aumentam ou diminuem sua distância sem sair do eixo de ligação o sistema sofre apenas um estiramento; mas quando esta distância favorece a mudança de posição de uma das partículas, ou das duas, em relação ao eixo original de ligação o sistema sofre uma deformação.

Analogamente as massas variáveis deste sistema de partículas, podemos descrever o que ocorre com os átomos em uma molécula: considerando que

comprimentos variáveis das molas são as ligações moleculares, as moléculas sofrem vibrações. De acordo com Atkins e Friedman (2004), a diferença entre uma molécula e um sistema de massa-mola é que os níveis de energia vibracional são quantizados.

Logo, no intuito de calcular as frequências de vibração correta, as vibrações moleculares podem ser tratadas de acordo com a mecânica newtoniana, tendo como pressuposto básico que cada vibração é tratada como se fosse uma mola (THORNTON e MARION, 2005).

Quando um feixe de luz incide em uma molécula, dependendo da frequência e da estrutura desta molécula, pode ser absorvido ou transmitido. Quando a molécula absorve radiação ganha energia, e, conseqüentemente há um aumento de vibração ou rotação dos átomos.

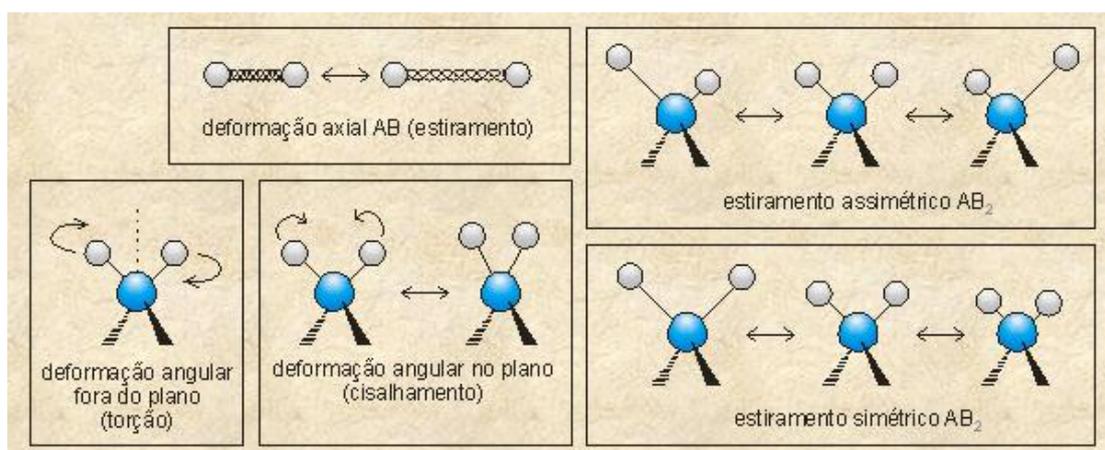
### 3.5.1 – Espectroscopia e vibrações moleculares

Voltando ao problema molecular, discutido inicialmente no capítulo, o movimento nuclear possibilita o entendimento da espectroscopia, e conseqüentemente das vibrações moleculares. A aproximação de Born-Oppenheimer resulta principalmente da diferença entre as massas dos núcleos e elétrons, e, durante o movimento nuclear pode-se considerar uma distribuição média dos elétrons (SALA, 1996).

Assim, a descrição do movimento nuclear envolve a escolha de boas coordenadas, sendo as mais apropriadas as coordenadas internas (VIANNA, FAZZIO e CANUTO, 2004). Para moléculas não lineares tem-se  $3n-6$  correspondem aos graus de liberdade relativos ao movimento vibracional, e para moléculas lineares apenas  $3n-5$  graus de liberdade.

A espectroscopia está associada ao movimento nuclear e estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo um dos seus principais objetivos a determinação dos níveis de energia de átomos ou moléculas (SALA, 1996). No caso de moléculas, a região espectral onde as transições são observadas depende do tipo de níveis envolvidos (eletrônicos; vibracionais e rotacionais), e, assim, a energia total será  $E_{TOT}=E_{ele}+E_{vib}+E_{rot}+E_{trans}$ .

As vibrações moleculares podem ser de dois modos fundamentais (figura 06): estiramento (*stretching* –  $\nu$ ) e deformação (*bending* -  $\beta$ ). As vibrações de deformação geralmente requerem menos energia - podendo apresentar movimentos de tesoura ou balanço (quando a deformação é no plano) ou movimento de torção (quando a deformação é fora do plano). - e ocorrem em maiores comprimentos de onda do que as vibrações de estiramento, que podem ser simétrica ou assimétrica (DYER, 1969).



**Figura 06: Esquema dos modos normais de vibração. Fonte: Rocha, 1999.**

A vibração *stretching* ocorre em altas frequências (UVERSKY, 2007) e um exemplo para verificar essa afirmação é a molécula de água, em nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ:  $\nu^s=3903\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu^a=3793\text{ cm}^{-1}$ ,  $\beta =1619\text{ cm}^{-1}$ . É perceptível que a vibração *stretching* simétrica ou assimétrica O-H absorve aproximadamente três vezes mais forte que a vibração *bending*.

De acordo com NAKAMISHI e SOLOMON (1977), fortes ligações aumentam a partir da ligação simples para dupla para tripla, e conseqüentemente, as frequências de estiramento também aumentam, desde que as massas dos átomos sejam iguais.

Além disso, vale ressaltar que a frequência das ligações *stretching* e *bending* não são apenas dependentes da natureza particular dessas ligações, como as típicas ligações C-O ou C-H, mas também, das ligações da molécula como um todo. Em certos casos, outras vibrações, além das normais, podem aparecer como acoplamento.

### 3.5.2 – Espectro Infravermelho (IV) e espectro Raman

Em vibrações moleculares, a cada valor de frequência, há uma quantidade de radiação eletromagnética absorvida ou transmitida que pode ser disposta em uma representação gráfica denominada espectro.

Dois espectros característicos para uma representação gráfica: espectro no IV e o Raman. O espectro IV e Raman são duas técnicas diferentes, cujas informações fornecidas não são as mesmas, porém são complementares. Enquanto, no espalhamento Raman a atividade está ligada ao momento de dipolo induzido na molécula pelo campo elétrico da radiação, na espectroscopia do infravermelho é considerado o momento dipolar intrínseco (ATKINS e FRIEDMAN, 2004).

O espectro infravermelho fornece mais informações acerca da estrutura do composto (MORRISON e BOYD, 1993) e a transferência de energia ocorre por interação dos dipolos oscilantes com o campo elétrico oscilante da luz, a radiação infravermelha, desde que a frequência com que ambos variam seja a mesma.

Apenas o feixe infravermelho com frequência exatamente correspondente a molécula requer o aumento do nível de energia e a devida absorção, sendo a amplitude da vibração aumentada de forma não gradual (WILSON, DECIUS e CROSS, 1995). Então, para um grande número de moléculas, as energias associadas aos níveis vibracionais se encontram na região do infravermelho do espectro eletromagnético.

A absorção no infravermelho de moléculas ocorre para transições vibracionais onde há mudanças no momento de dipolo elétrico da molécula, onde (SALA, 1996): IR médio- ou região fundamental- frequências 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ ; IR baixo- frequências baixas- 600 à 200  $\text{cm}^{-1}$ ; IR próximo – frequências altas - 4000  $\text{cm}^{-1}$  à região visível.

Então, para que um modo vibracional apresente atividade no infravermelho é necessário que da interação entre a radiação eletromagnética e a molécula resulte uma mudança no momento do dipolo elétrico da própria molécula durante a vibração. Ou seja, o momento de dipolo,  $\mu$ , é determinado

pela configuração nuclear e quando a molécula vibra o momento de dipolo pode sofrer variação (SALA, 1996).

Logo, considerando uma molécula diatômica o momento de dipolo será uma expansão de acordo com a série de Taylor:

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dq}\right)_0 q + \dots \quad (49)$$

Sendo que o primeiro termo depois da igualdade é o momento de dipolo do sistema em seu estado de equilíbrio, e o segundo termo é a derivada considerada na posição de equilíbrio na coordenada  $q$ . Quanticamente, a transição entre dois estados  $m$  e  $n$  (caracterizada pelas funções de onda  $\Psi_m$  e  $\Psi_n$ ), é descrita pelo momento de dipolo de transição:

$$\mu_{mn} = \int \Psi_m \mu \Psi_n d\tau \quad (50)$$

Para que a transição aconteça é necessário que pelo menos uma das integrais de suas componentes ( $x$ ,  $y$  ou  $z$ ) seja diferente de zero. Expandindo, em série de Taylor (SALA, 1996), podemos escrever:

$$\mu_{mn} = \mu_0 \int \Psi_m \Psi_n d\tau + \left(\frac{d\mu}{dq}\right)_0 \int \Psi_m q \Psi_n d\tau \quad (51)$$

Para que haja variação do momento de dipolo, e possivelmente atividade no infravermelho ocorra,  $\frac{d\mu}{dq}$  tem que ser diferente de 0. Uma molécula diatômica homonuclear não apresenta espectro vibracional no infravermelho, pois seu momento de dipolo continua nulo e para molécula diatômica heteronuclear o movimento vibracional causará variação do momento de dipolo, havendo a atividade no infravermelho.

Para moléculas poliatômicas, a mesma expansão para moléculas diatômicas é utilizada, sendo agora utilizada  $Q_k, Q_j$  em que são as  $3N-6$  coordenadas normais. Portanto,

$$\begin{aligned} \mu_{fi} &= \int \Psi_f \mu \Psi_i d\tau = \mu_0 \int \Psi_f \Psi_i d\tau + \sum_k \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_k}\right)_0 \int \Psi_f Q_k \Psi_i d\tau + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_k \sum_j \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial Q_k \partial Q_j}\right)_0 \iint \Psi_f Q_k Q_j \Psi_i d\tau_k d\tau_j + \dots \end{aligned} \quad (52)$$

$$\mu = \mu_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_k}\right)_0 Q_k + \frac{1}{2} \sum_k \sum_j \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial Q_k \partial Q_j}\right)_0 Q_k Q_j + \dots \quad (53)$$

onde a equação (53) é o momento de transição para o modo  $Q_k$ . Em 1928, Sir Chandrasekhra Venkata Raman descobriu um fenômeno que levou seu nome: o espalhamento Raman (ATKINS e FRIEDMAN, 1994), no qual relatava a observação experimental do espalhamento inelástico da luz visível, e fornecia informações sobre níveis de energia vibracionais e sobre a estrutura molecular (RAMAN e KRISHNAN, 1928).

O efeito Raman se baseia na mudança da polarizabilidade molecular quando a molécula executa vibrações e/ou rotações (VIANNA, FAZZIO e CANUTO, 2004) permitindo que ligações homopolares, inativas no infravermelho, possam ser aqui detectáveis. Logo, para moléculas diatômicas, num desenvolvimento em série da coordenada  $q$ , esta polarizabilidade  $\alpha$  pode ser expressa como:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 q + \dots \quad (54)$$

Sendo que o primeiro termo depois da igualdade é a polarizabilidade do sistema em seu estado de equilíbrio. Com isto, considerando o momento de dipolo induzido  $P$ , temos que

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E} \quad (55)$$

E as coordenadas  $q$  e o campo  $E$  são descritos:

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_v t) \quad (56)$$

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (57)$$

Sendo  $\nu_v$  e  $\nu_0$  frequência vibracional e da radiação incidente, respectivamente, o momento de dipolo induzido fica:

$$\mathbf{P} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 q_0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu_v t) \quad (58)$$

E por regra matemática,

$$\mathbf{P} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 q_0 \mathbf{E}_0 [\cos(2\pi(\nu_0 + \nu_v) t) \cos(2\pi(\nu_0 - \nu_v) t)] \quad (59)$$

O primeiro termo corresponde ao espalhamento Rayleigh, pois só possui a frequência da radiação incidente; no segundo termo espalhamento Raman Stokes (radiação espalhada com frequência  $(\nu_0 - \nu_v)$ ) e espalhamento anti-Stokes (radiação espalhada com frequência  $(\nu_0 + \nu_v)$ ) (SALA, 1996).

Assim, é inerente ressaltar que no espectro Raman é medida a frequência vibracional como a mudança da frequência do feixe incidente, e as vibrações são fortes devida as ligações covalentes presentes nas moléculas.

No efeito Raman, de acordo com Sala (1996), tanto moléculas diatômicas heteronucleares como homonucleares apresentam atividade, pois ambos casos ocorre variação da polarizabilidade com a vibração. O momento de transição para moléculas diatômicas:

$$\alpha_{mn} = \int \Psi_m \alpha \Psi_n d\tau \quad (60)$$

E assim, expandindo, em série de Taylor, podemos escrever que a aproximação considerada é

$$\alpha_{mn} = \alpha_0 \int \Psi_m \Psi_n d\tau + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 \cdot \int \Psi_m q \Psi_n d\tau \quad (61)$$

De acordo com (61) no espalhamento Raman Stokes ou anti-Stokes, os tados vibracionais m e n são diferentes e a primeira integral do segundo membro é sempre igual a zero, pela ortogonalidade entre  $\Psi_m$  e  $\Psi_n$  (SALA, 1996). E a partir desta a intensidade Raman depende da probabilidade de transição:

$$I_{mn} = \left(\frac{16\pi^2}{9c^4}\right) I_0 v^4 \sum_i \sum_j \left| (\alpha_{ij})_{mn} \right|^2 \quad (62)$$

onde  $I_0$  é a intensidade da radiação incidente e  $v$  é a frequência da radiação espalhada.

Para moléculas poliatômicas, também considerando  $Q_k, Q_j$  em que são as 3N-6 coordenadas normais:

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_K \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_K}\right)_0 Q_K + \dots \frac{1}{2} \sum_K \sum_j \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q_K \partial Q_j}\right)_0 Q_K Q_j + \dots \quad (63)$$

E considera-se que a polarizabilidade no momento de transição será:

$$\alpha_{fi} = \sum_k \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k}\right)_0 \int \Psi_f Q_k \Psi_i d\tau_k \quad (64)$$

$$\alpha_{fi} = \sum_k \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k}\right)_0 \int \Psi_{v'}(k) Q_k \Psi_{v''}(k) d\tau_k = \sum_k \alpha(k)_{v',v''} \quad (65)$$

$$\Delta v = \pm 1 \quad (66)$$

De acordo com (66) é verificado que a regra de seleção é  $\Delta v = \pm 1$  e só serão ativas no Raman as vibrações cujas espécies de simetria contenham pelo menos uma das nove componentes do tensor polarizabilidade.

Algumas regras de seleção são evidentes entre o espectro Raman e Infravermelho, a citar que algumas vibrações são fracas no infravermelho e fortes no Raman (SALA, 1996): vibrações stretching, uma ligação C-S, por exemplo.

Na figura 07, algumas regras de seleção entre os dois espectros podem ser verificadas quando no espectro Raman, por exemplo, as vibrações *bending* são mais fracas que as vibrações *stretching*. Algumas vibrações são apenas ativas no Raman enquanto outras só são ativas no infravermelho.

molecule					
vibration					
change of $\alpha$ with Q					
$\frac{d\alpha}{dQ}$	$\neq 0$	$\neq 0$	$\neq 0$	$= 0$	$= 0$
Raman active	yes	yes	yes	no	no
change of $\vec{P}_b$ with Q					
$\frac{d\vec{P}_b}{dQ}$	$= 0$	$\neq 0$	$= 0$	$\neq 0$	$\neq 0$
infrared active	no	yes	no	yes	yes

Figura 07: Regras de seleção da atividade infravermelha e Raman. Fonte: Kuzmany (1998).

Um espectro é uma representação gráfica advinda de um processo quantizado e fornece as informações necessárias de uma molécula, sendo o movimento vibracional refletido em forma de uma série de bandas ou picos.

Cada mudança de nível de energia vibracional corresponde uma série de mudanças de níveis de energia rotacional, e assim, as linhas se sobrepõem dando origem às bandas observadas no espectro.

No espectro infravermelho, há bandas que podem ser obliteradas devido a sobreposição de outras bandas e sua intensidade é medida pela transmitância ou pela absorvância.

Quando a luz infravermelha incide na molécula com mesma frequência há uma absorção de energia e um aumento de energia. No espectro, há picos de absorção devido às vibrações de estiramento e, geralmente, são os picos mais intensos do espectro (DYER, 1969).

Já a intensidade de uma linha Raman, do ponto de vista clássico, é a proporcional a  $\nu^4$  da frequência da luz espalhada, indicando que há uma barreira natural à extensão dos estudos Raman em direção à região infravermelha no espectro eletromagnético.

Para isto, tem-se as taxas de despolarização (SALA, 1996):

$$\rho_n = \frac{6\beta^2}{45\alpha^2 + 7\beta^2} ; \rho = \frac{3\beta^2}{45\alpha^2 + 4\beta^2} \quad (67)$$

Em (67) com  $\beta^2$  sendo o grau de anisotropia e  $\bar{\alpha}$  a polarizabilidade média.  $\rho_n$  é a taxa de despolarização natural,  $\rho$  é a taxa de despolarização plano-polarizada da luz. Portanto, é verificado que um espectro Raman é ao mesmo tempo qualitativo e quantitativo e, assim, pode ser denominado como as “impressões digitais” moleculares.

### 3.5.3 – Dicroísmo Circular Vibracional (VCD)

Conforme Rodger e Nordén (1997) existem dois tipos de polarização da luz: luz linear polarizada que emite todos os fótons que tenham campo elétrico E, oscilando no mesmo plano; e luz circular polarizada que emite vetores do campo elétrico contendo magnitudes constantes no tempo, mas traça uma hélice sobre a direção de propagação.

Com isto, tem-se o dicroísmo circular (CD) que é a diferença em absorção da luz circular polarizada esquerda e direita e o dicroísmo linear (LD) que é diferença em absorção da luz linear paralela polarizada e perpendicular ao eixo orientado.

Assim, para a atividade óptica vibracional (VOA) temos duas áreas de espectroscopias complementares, o VCD (dicroísmo circular vibracional) e o ROA (atividade óptica Raman vibracional). Ambos medem a resposta diferencial da molécula quiral para a luz circularmente polarizada esquerda versus direita que induz uma transição vibracional em uma molécula (MAGYARFALVI et al, 2011).

Logo, o VCD é um dicroísmo circular para uma molécula submetida a uma transição vibracional e utiliza a radiação infravermelha, fornecendo informações sobre essa transição vibracional das ligações.

VCD é uma técnica viável para analisar resultados de estruturas quirais (STEPHENS et al, 1994), moléculas não orientadas, isto é, não reflete no plano, que não podem ser superpostas sobre sua imagem especular. Em outras palavras, o VCD examina as diferenças entre os espectros vibracionais com relação à radiação circularmente polarizada à esquerda versus à direita (MONGE et al, 2006),

O VCD tem sido medido a partir de  $600\text{ cm}^{-1}$  na região do infravermelho, dentro da região do estiramento do H e através da região próxima-IR para quase

a região visível do espectro em  $1400 \text{ cm}^{-1}$  (NAFIE et al, 1982). A intensidade VCD, também chamada de força rotacional.

A diferença na absorção é proporcional à força de rotação,  $R_{ab}$  pertencente à transição de estado “a” para o estado “b” (MAGYARFALVI et al, 2011):

$$R_{ab} = \text{Im}\{\langle a | \mu_c | b \rangle \langle b | \mu_m | a \rangle\} \quad (68)$$

Sendo um hamiltoniano com considerações elétricas e magnéticas, sendo  $m$  o operador momento de dipolo magnético (STEPHENS, 1985; ATKINS e FRIEDMAN, 1996):

$$H_{\pm}^{(1)}(t) = -\bar{\mu} \cdot \bar{E}^{\pm}(t) - \bar{m} \cdot \bar{B}^{\pm}(t) \quad (69)$$

com,  $\mathbf{E}^{\pm}(t) = \varepsilon(\hat{i}\cos\omega t \pm \hat{j}\sin\omega t)$  e  $\mathbf{B}^{\pm}(t) = B(\hat{i}\sin\omega t \pm \hat{j}\cos\omega t)$ .

A forma exata da perturbação depende de qual componente da polarização circular utilizar e considerando funções de onda perturbada, o hamiltoniano é (ATKINS e FRIEDMAN, 1996):

$$\begin{aligned} H_{\pm}^{(1)}(t) &= \frac{1}{2}E(1 - e^{-t/\tau})\{(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})\mu_x \mp i(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})\mu_y\} \\ &\quad - \frac{1}{2}B(1 - e^{-t/\tau})\{-(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})m_y \mp i(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})m_x\} \end{aligned} \quad (70)$$

O momento de dipolo elétrico induzido é o valor esperado do operador:

$$\langle \mu^{\pm} \rangle = \frac{2}{\hbar} \text{Re} \sum_n \left( \frac{E\omega_{n0}}{\omega_{n0}^2 - \omega^2} \right) \mu_{0n} (\mu_{x;n0} \cos \omega t \pm \mu_{y;n0} \sin \omega t) \quad (71)$$

$$\begin{aligned} &- \frac{2}{\hbar} \text{Im} \sum_n \left( \frac{B\omega_{n0}}{\omega_{n0}^2 - \omega^2} \right) \mu_{0n} (m_{y;n0} \sin \omega t \pm m_{x;n0} \cos \omega t) \\ &= \frac{2}{\hbar} \text{Re} \sum_n \left( \frac{E\omega_{n0}}{\omega_{n0}^2 - \omega^2} \right) \mu_{0n} \mu_{n0} \cdot (\hat{i} \cos \omega t \pm \hat{j} \sin \omega t) \end{aligned} \quad (72)$$

$$\begin{aligned} &- \frac{2}{\hbar} \text{Im} \sum_n \left( \frac{B\omega_{n0}}{\omega_{n0}^2 - \omega^2} \right) \mu_{0n} m_{n0} \cdot (\hat{j} \sin \omega t \pm \hat{i} \cos \omega t) \\ &= \frac{2}{\hbar} \text{Re} \sum_n \left( \frac{\omega_{n0}}{\omega_{n0}^2 - \omega^2} \right) \mu_{n0} \mu_{n0} \cdot \bar{E}^{\pm}(t) \end{aligned} \quad (73)$$

$$- \frac{2}{\hbar} \text{Im} \sum_n \left( \frac{1}{\omega_{n0}^2 - \omega^2} \right) \mu_{0n} m_{n0} \cdot \bar{B}^{\pm}(t)$$

Portanto, tem-se uma polarização magneticamente induzida,  $\beta$ , dada por:

$$\beta = \frac{2}{3\hbar} \text{Im} \sum_n \frac{\bar{\mu}_{0n} \cdot \bar{m}_{n0}}{\omega_{n0}^2 - \omega^2} \quad (74)$$

Da equação de Rosenfeld:

$$\Delta\theta = \left( \frac{Nl\mu_0}{3\hbar} \right) \sum_n \frac{\omega^2 R_{n0}}{\omega_{n0}^2 - \omega^2} \quad (75)$$

chega-se a equação da intensidade VCD:

$$R_{n0} = \text{Im} \bar{\mu} \cdot \bar{m}_{n0} \quad (76)$$

ou simplesmente a equação (68).

Por essas equações podemos salientar que o momento de transição do dipolo magnético se comporta de maneira diferente a partir do momento de transição do dipolo elétrico.

Geralmente, o VCD é tipicamente medido em líquidos, soluções ou compostos em fase gasosa. Em amostras na fase sólida, o VCD também é medido, contudo, há distorções no espectro devido à birrefringência de partículas (NAFIE, 2011). A espectroscopia VCD com cálculos DFT pode prever detalhes e informações importantes sobre as interações intermoleculares de amostras ou compostos com moléculas quirais (LIU et al, 2010).

## Capítulo IV

### METODOLOGIA

#### 4.1 – Sistemas de estudos

Os sistemas de estudos para a realização do nosso trabalho foram água, glicina, flúor-glicina e cisteína. A escolha destes sistemas foi devido a motivação das unidades estruturais mais simples dos aminoácidos serem empregadas como um protótipo para compreender as modalidades de conformação em grandes sistemas e das interações entre os aminoácidos e água, conforme citado por Carvalho, et al (2007), além de poder analisar espectroscopicamente os compostos formados e assim, pontuar algumas considerações.

##### 4.1.1– Água

A água (figura 08) é uma molécula polar, fórmula estrutural  $H_2O$ , constituída por dois átomos de O e um de H, tendo como distâncias da ligação O-H  $0,958\text{Å}$  e um ângulo entre os três de  $104,5^\circ$  ou conforme algumas literaturas, geometria angular de ângulo com aproximadamente  $105^\circ$ .



Figura 08: Formula estrutural e geometria molecular da água.

A água é um solvente que participa ativamente de muitas reações químicas e com frequência, componentes iônicos da água, os íons  $H^+$  e  $OH^-$ , são os verdadeiros reagentes (VOET et al, 2000).

As ligações de hidrogênio, figura 09, são responsáveis pelo fato de água na fase sólida ser menos densa, em condições ambientes que a água em fase líquida, ao contrário o que ocorre normalmente com outras substâncias.

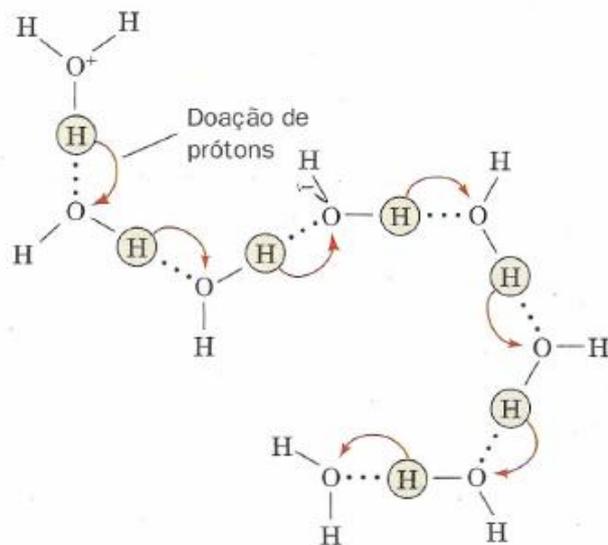


Figura 09: - Doação de prótons em uma cadeia de H<sub>2</sub>O. Fonte: Voet et al (2000).

#### 4.1.2 – Glicina

A glicina é o aminoácido mais simples, polar, neutro, com abreviação Gly (do inglês glycine), sendo uma molécula orgânica formada por átomos de C, H, O e N unidos entre si.

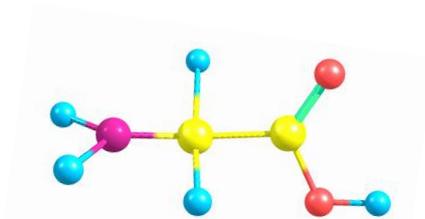


Figura 10: Fórmula estrutural da glicina. O átomo de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio são representados pela cor amarela, azul, lilás e vermelha, respectivamente.

A glicina, figura 10, se apresenta na natureza em sua forma neutra **C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>** ou **NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH** (no vácuo ou em fase gasosa) ou Zwitteriônica, ZGly, (solução aquosa ou estado sólido) **NH<sup>+</sup><sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>** (SUN et al, 2010).

De acordo com Kumar et al (2005) a simetria da molécula de glicina é Cs, todos os seus 24 modos de vibração são ativos no IR e Raman; encontrou-se 14 bandas de intensidade forte ou média no IR e 13 no Raman. A Gly neutra é mais estável do que a ZGly na fase gasosa (KUMAR et al, 2005) e a estrutura da complexação da molécula de água com Gly e ZGly é provável em ambos os

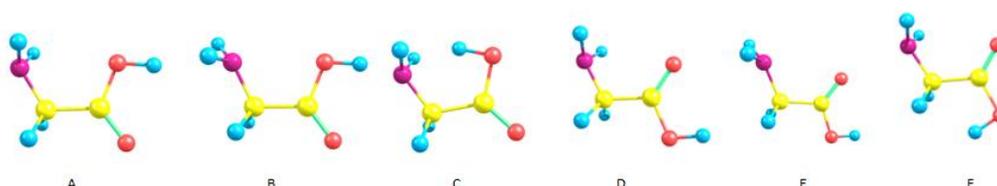
locais em grupos de  $\text{NH}_2$  ou  $\text{COOH}$ , não tendo diferença de energia para os casos citados.

A glicina por ser o aminoácido mais simples está sendo bastante estudado experimentalmente e teoricamente e, conforme Chaudhuri e Canuto (2010), têm uma estrutura simples desprovida de qualquer cadeia lateral, com alto grau de flexibilidade e abundancia relativa para atividade protéica.

A glicina,  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ , tem três graus de liberdade rotacionais internos (CSÁSZÁR, 1992) associados as ligações C-N, C-C e C-O no seu estado neutro. As mudanças conformacionais da glicina são esperadas e fornecem pequenas alterações da energia total de um confôrmero para outro.

A espectroscopia eletrônica da glicina tem sido utilizada para ter acesso a distribuição eletrônica da densidade de confôrmeros de glicina (Carvalho et al, 2007). A glicina apresenta vários conformeros, já estudados por muitos pesquisadores (GODFREY e BROWN, 1995; BROWN et al, 1978; SUENRAM e LOVAS, 1980; VISHVESHWARA e POPLE, 1977; HU et al, 1993), concluindo-se que através dos diferentes confôrmeros de glicina é necessário obter informações precisas sobre estabilidades relativas das possíveis geometrias da molécula, como também informações sobre a superfície de energia.

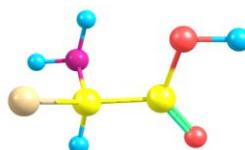
Mas, mesmo apresentando confôrmeros diferentes, a glicina não altera sua função química (ALLINGER, 1991). Nessa dissertação, seis confôrmeros foram otimizados, conforme a figura 11, e essas geometrias foram otimizadas usando o método DFT, no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ. Os resultados estão dispostos no próximo capítulo.



**Figura 11: Confôrmeros simulados computacionalmente. O átomo de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio são representados pela cor amarela, azul, lilás e vermelha, respectivamente.**

### 4.1.3 – Flúor – glicina

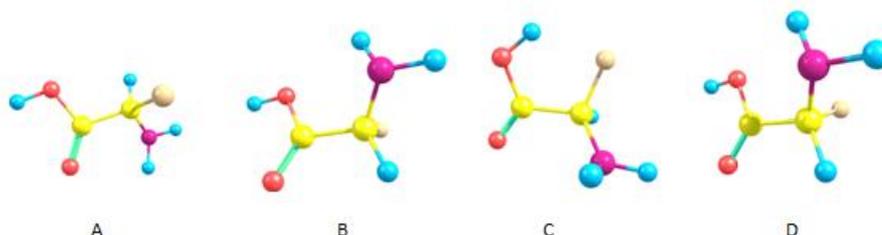
A flúor-glicina não está dentro da classificação dos principais aminoácidos, mas vamos chamá-la de pseudoaminoácido, que pode ser sintetizado (HEADLEY e STARNES, 2000). Devido a substituição de um dos hidrogênios do grupo CH<sub>2</sub> da glicina por um átomo de flúor, a flúor-glicina é uma molécula quiral com fórmula molecular **H<sub>2</sub>NCHF<sub>2</sub>COOH**, onde denominaremos sua abreviação como F-Gly.



**Figura 12: Fórmula estrutural da flúor-glicina. O átomo de carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e flúor são representados pela cor amarela, azul, lilás, vermelha e marrom, respectivamente.**

Estudos sobre a flúor-glicina, figura 12, ainda são escassos. Headley e Starnes (2000) apresentam sete confôrmeros para a flúor-glicina e salienta que é uma molécula ideal para estudar fatores que afetam a estabilidade de aminoácidos, pois que possuem um grupo de muita eletronegatividade na posição  $\alpha$ : a estabilidade da flúor-glicina (apresenta uma ligação F..H) é diferente da glicina, na qual possui dois hidrogênios sobre o carbono- $\alpha$ .

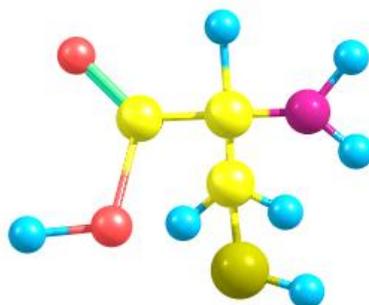
Em nosso trabalho, quatro confôrmeros de flúor-glicina foram otimizados (figura 13) e alguns resultados também estão dispostos no próximo capítulo.



**Figura 13: Confôrmeros de flúor-glicina. O átomo de carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e flúor são representados pela cor amarela, azul, lilás, vermelha e marrom respectivamente.**

#### 4.1.4 – Cisteína

A cisteína tem diversas aplicações como suplemento alimentar, em produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal, produção de aromas, e, de acordo com Sanz et al (2008) é encontrada em elevada concentração na queratina, a principal proteína de unhas, pele e cabelo.

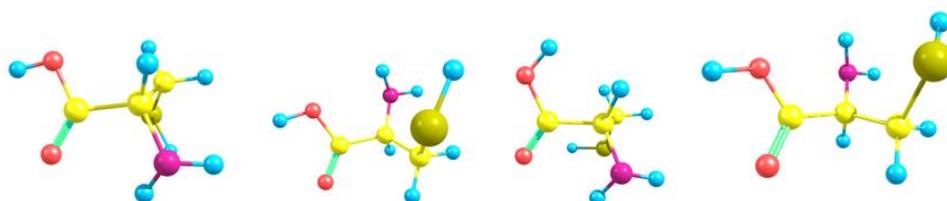


**Figura 14:** Fórmula estrutural da cisteína. O átomo de carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e enxofre são representados pela cor amarela, azul, lilás, vermelha e verde respectivamente.

A cisteína, figura 14, segundo Wilke et al (2009), é um bom exemplo de aminoácido com complexidade de uma cadeia lateral capaz de consideráveis ligações de hidrogênio. Além disso, a cisteína apresenta um grupo –SH que é altamente polarizável e pode contribuir para a estabilização de estruturas de proteínas (FERNÁNDEZ RAMOS et al, 2000).

A molécula de cisteína é conformacionalmente lábil devido a possíveis rotações livres sobre as ligações simples entre os átomos não-hidrogênio (DOBROWOLSKY et al 2007). Em 1995, Gronert e O'Hair considerou 324 confôrmeros no nível semiempírico e encontrou 42 deles estáveis no *ab initio*.

Em nosso trabalho, quatro confôrmeros de cisteína (figura 15) foram otimizados e utilizados para a formação de complexos. Alguns dos resultados dessas otimizações estão dispostos também estão dispostos no capítulo IV.



**Figura 15:** Confôrmeros otimizados de cisteína. O átomo de carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e enxofre são representados pela cor amarela, azul, lilás, vermelha e verde respectivamente.

## **4.2 – Métodos computacionais**

Nessa dissertação foi utilizado o método DFT, funcional B3LYP e as funções de base aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ, 6-311++G(3df,3pd) e 6-311++G(d,p). As estruturas otimizadas dos sistemas de estudos e dos complexos formados foram simuladas no Gaussian e esses cálculos foram feitos nas máquinas do Instituto de Física da UFBA e na CENAPAD-SP. Além disso, para visualizar os sistemas otimizados foi utilizado o Chemcraft-versão 1.6 e o Web Lab Viewer, em que possibilitou análise de alguns resultados mais específicos, tal como as frequências vibracionais e a estereoquímica do complexo.

## **4.3- Formações de Aglomerados**

### **4.3.1– Glicina e água**

A adição de moléculas de água em glicina é uma forma significativa de mudar a energia potencial e as preferências conformacionais da glicina, observando a possível estabilidade do agregado. Conforme Balabin (2010), uma molécula de água já é capaz de alterar profundamente as preferências conformacionais da glicina.

Logo, muitos pesquisadores físico-químicos, como Jensen e Gordon (1995), têm estudado as mudanças que ocorrem quando duas, três ou mais moléculas de água são adicionadas a uma molécula de glicina. A água se liga à glicina através de duas pontes de hidrogênio e o caráter ácido do grupo OH do ácido carboxílico domina a interação entre as moléculas envolvidas.

Quando ocorre a mistura de glicina e água, a glicina na sua forma zwitteriônica apresenta uma estabilidade (SUN, 2010) em relação a sua forma neutra ou na fase gasosa. Assim, duas moléculas de água já são necessárias para estabilizar a forma zwitteriônica da glicina.

De acordo com Bachrach (2008) a glicina neutra é favorável quando associada com a 0 à 6 moléculas de água, mas com sete moléculas de água as duas estruturas (bases de H ligado estabilizadas entre as moléculas de água e água e Gly) são isoenergéticas. Esse autor adiciona moléculas de água em uma

glicina neutra até que se tenha uma glicina zwitteriônica, ZGly, ou neutra em um *bulk* de solução aquosa. Em solução aquosa a glicina é predominantemente encontrada como um tautômero zwitteriônico, ou seja, substância que em suas reações se comporta como se tivesse duas constituições).

A adição de uma molécula de água em  $\text{NH}_3^+$  é favorecido quase 5,5 kcal/mol em relação ao  $\text{COO}^-$  em ZGly e a inclusão de adicionais de  $\text{H}_2\text{O}$  no complexo diminui a energia gradualmente. (KUMAR, et e al, 2005).

Em Jensen e Gordon (1995), duas moléculas de água são necessárias para estabilizar um tautômero de zwitteriônica. Enquanto que em Wang et al (2003) uma molécula de glicina e uma molécula de água leva a uma transferência de próton a partir do nitrogênio para o oxigênio, formando o tautômero de glicina neutra. Eles também notam que geometrias otimizadas diferem minimamente quando o esquema da correção *counterpoise* é aplicado para reduzir o BSSE.

Conforme Balabin (2010), a adição da molécula de água muda significativamente a superfície da energia potencial e os confôrmeros de glicina. Porém, no limite de microsolvatação total, acima de quatro moléculas de água já são necessárias para estabilizar a glicina enquanto que na fase gasosa, seis moléculas de água e no vácuo, sete moléculas de água.

Em nosso trabalho, sete confôrmeros dos aglomerados de glicina e água foram analisados, sendo trabalhada a adição de até três moléculas de água para a glicina; e os principais resultados estão dispostos no próximo capítulo. Além disso, é observado que as localizações da água em torno da molécula de glicina, de acordo com as ligações de hidrogênio, favorecem resultados esperados conforme as literaturas já citadas.

#### **4.3.2– Flúor-glicina e água**

De acordo com os confôrmeros otimizadas da figura 13, estudamos sete confôrmeros dos aglomerados de flúor- glicina e água. Para esses aglomerados também foram adicionados até três moléculas de água à flúor - glicina; os principais resultados estão dispostos no próximo capítulo e a formação desses aglomerados são um dos pontos relevantes deste trabalho, já que não foi encontrada literaturas relacionadas.

### 4.3.3– Cisteína e água

Para este grupo, também foram estudados sete confôrmers dos aglomerados de cisteína- glicina e água, baseados nos confôrmers otimizados da cisteína (figura 15), sendo adicionados até três moléculas de água. Os principais resultados também estão dispostos no próximo capítulo e os valores são esperados conforme as literaturas que abordam aglomerados do tipo cisteína e água, como por exemplo, Sadjej et all (2007).

### 4.3.4– Compostos formados e otimizados

Ao todo, foram estudados em torno de 105 confôrmers e esses confôrmers foram separados em três grupos:

- ❖ Grupo 01: Temos os conjuntos C1 (1Gly-H<sub>2</sub>O), C2 (1Gly-2H<sub>2</sub>O), C3 (1Gly-3H<sub>2</sub>O);
- ❖ Grupo 02: Temos os conjuntos C4 (1FGly-H<sub>2</sub>O), C5 (1FGly-2H<sub>2</sub>O), C6 (1FGly-3H<sub>2</sub>O) (R e S)
- ❖ Grupo 03: Temos os conjuntos C7 (1Cys-H<sub>2</sub>O), C8 (1Cys-2H<sub>2</sub>O), C9 (1Cys-3H<sub>2</sub>O) (R e S)

Para diferenciar os confôrmers nos conjuntos, utilizados as letras em ordem alfabética (A à G). Além disso, para determinar a estereoquímica dos sistemas quirais utilizamos R e S, diferenciando também os confôrmers dos conjuntos C4 à C9. Vale salientar que os confôrmers dos conjuntos C1 à C3 não apresentam compostos quirais, porque são formados por moléculas de glicina.

Conforme já salientado, os sistemas foram otimizados em quatro níveis de cálculos: B3LYP/aug-cc-pVDZ, B3LYP/aug-cc-pVTZ, B3LYP/6-311++G(3df,3pd) e B3LYP/6-311++G(d,p). Contudo, os compostos S dos conjuntos C4 à C9 só foram analisados no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ, pois a questão da estereoquímica foi somente para verificar se os resultados são compatíveis as literaturas existentes e se as propriedades físicas (estruturais, elétricas, energéticas e espectroscópicas) são realmente semelhantes ao seu composto quiral R.

Então, a partir das estruturas otimizadas foram analisadas as propriedades estruturais e energéticas, frequências vibracionais e a espectroscopia IV, Raman e VCD. As propriedades energéticas observadas foram:

**Tabela 02: As energias calculadas e observadas nos sistemas otimizados**

$\Delta E$	energia de interação calculada ou energia de complexação
$\Delta E_{ZPE}$	energia de ponto zero
$\Delta E_{cp}$	energia de complexação com <i>counterpoise</i>
$\Delta E_{rel}$	energia de complexação incluindo relaxação dos fragmentos

Ao utilizar metodologias, baseadas na mecânica quântica, para estudar interações intermoleculares, é comum usar conjuntos de funções base. Para aproximar os constituintes envolvidos, e permitir a formação de aglomerados, uma superposição nas funções de base favorece um possível erro na energia de interação, o chamado BSSE (SCHEINER, 1997).

O BSSE leva, portanto, a uma estabilização superestimada do complexo. Para minimizar o BSSE, aproximações podem ser feitas como a correção de *counterpoise*, onde o sistema voltará ao equilíbrio necessário.

Conforme Scheiner (1997), neste método a energia de cada constituinte é calculada separadamente com as funções de base de outra subunidade, utilizando os chamados “orbitais fantasmas”. Logo, a energia de interação calculada com base na mecânica quântica é reavaliada de acordo com a correção de *counterpoise*. E o BSSE, erro de superposição nas funções de base, será:

$$BSSE = \Delta E_{cp} - \Delta E \quad (77)$$

Em relação as propriedades espectroscópicas os estudos vibracionais dos espectros infravermelho, Raman e VCD foram realizados com os resultados obtidos. A quiralidade foi importante para analisar os espectros VCD.

## Capítulo V

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

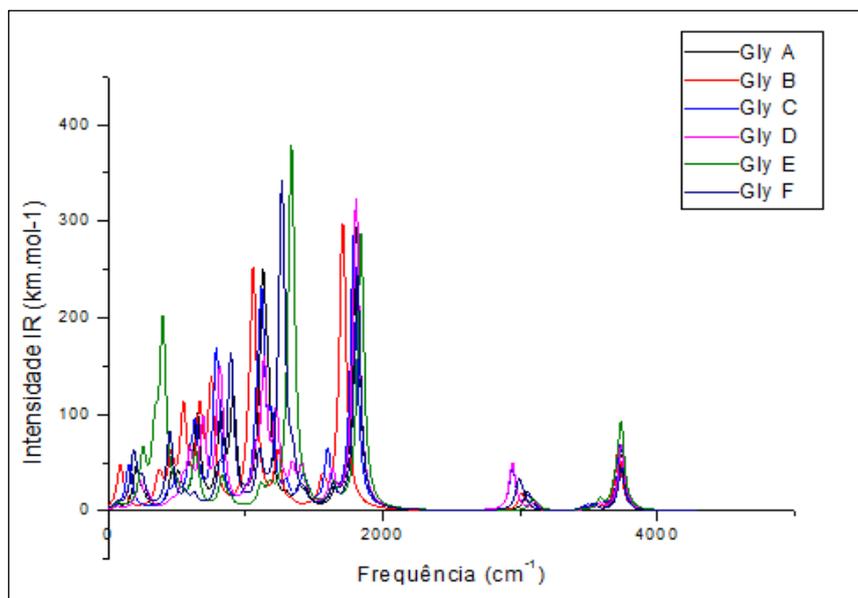
Todos os aminoácidos estudados (glicina, flúor-glicina e cisteína) foram otimizados com até três moléculas de água, possibilitando o estudo do efeito de até quatro corpos, como também uma análise conformacional, energética e espectroscópica dos sistemas.

Moléculas de glicina foram otimizadas, figura 11, e usando o método DFT, no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ, alguns dados obtidos e estão dispostos na tabela 03 e representados graficamente nas figuras 16 á 19.

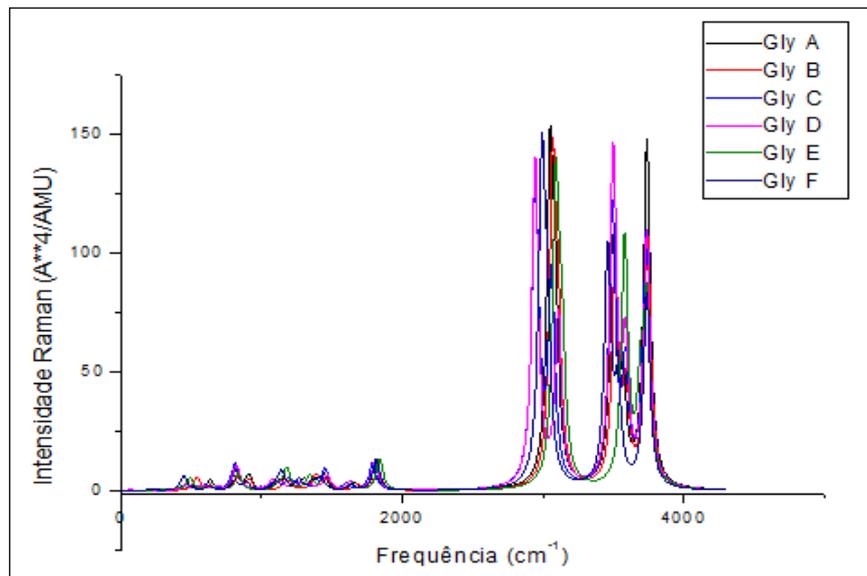
**Tabela 03: Frequências ( $\text{cm}^{-1}$ ), Intensidade IR ( $\text{km.mol}^{-1}$ ), Intensidade VCD ( $10^{-44} \text{esu}^2\text{cm}^2$ ) dos confôrmeros de glicina utilizados nesse trabalho, no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

MODOS	Gly A			Gly B			Gly C			Gly D		
	Freq	IR	VCD	Freq	IR	VCD	Freq	IR	VCD	Freq	IR	VCD
$\nu^a(\text{NH}_2)$	3569	5,3	-0,08	3583	5,5	0,05	3594	11,5	11,7	3588	5,9	6,9
$\nu^s(\text{NH}_2)$	3496	2,1	0,01	3505	12,5	-0,009	3501	4,5	-3,8	3502	1,4	-0,8
$\nu(\text{OH}^{\text{C}}_{\text{HB}})$	3738	58,1	0,01	3740	65,8	0,04	3743	68,8	-5,5	3742	67,9	2,0
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1805	292,2	-0,10	1799	296,3	-0,3	1808	285,7	-24,9	1808	321,7	-29,6
$\beta(\text{NH}_2)$	1657	18,1	-0,003	1655	26,4	0,04	1619	55,5	60,8	1634	34,5	31,2
MODOS	Gly E			Gly F								
	Freq	IR	VCD	Freq	IR	VCD						
$\nu^a(\text{NH}_2)$	3658	15,8	0,03	3659	6,8	0,2						
$\nu^s(\text{NH}_2)$	3547	9,7	0,01	3509	3,3	-0,02						
$\nu(\text{OH}^{\text{C}}_{\text{HB}})$	3701	87,8	0,02	3733	43,1	0,02						
$\nu(\text{C}=\text{O}_{\text{HB}})$	1829	286,4	0,05	1827	242,8	0,04						
$\beta(\text{NH}_2)$	1633	22,2	0,00	1631	20,2	-0,0007						

De acordo com a tabela 03 é visto que as glicinas otimizadas apresentam valores semelhantes nos modos selecionados. Os maiores valores de intensidade infravermelho estão dispostos para o modo de estiramento C=O com frequência média no intervalo 1799 à 1829  $\text{cm}^{-1}$  de acordo com a literatura (ARÊAS e KAWANO (1991). No gráfico 16 isto é verificado principalmente o da glicina E, com frequência 1829  $\text{cm}^{-1}$  e intensidade no infravermelho 286,4  $\text{km.mol}^{-1}$ .



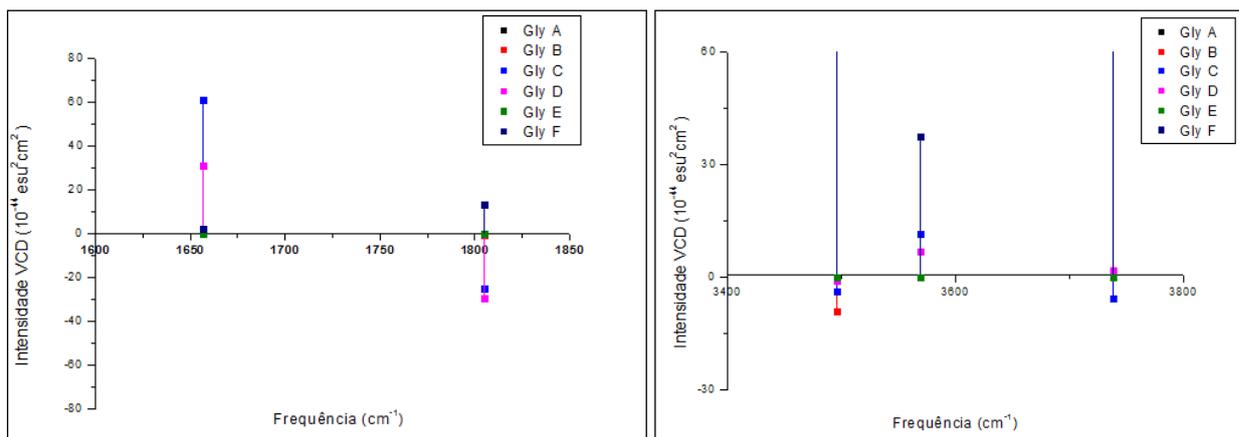
**Figura 16: Intensidade infravermelho das glicinas otimizadas**



**Figura 17: Intensidade Raman das glicinas otimizadas.**

Logo, as frequências para os modos selecionados são esperados para complexos de glicina de acordo com a literatura estudada (JENSEN, 1992; GONTRANI et al, 2000).

Ao analisar os espectros VCD, figura 18, é visto que a glicina mostra forças rotacionais bem pequenas, isso porque não apresenta atividade ótica.



**Figura 18: Intensidade VCD das glicinas otimizadas no intervalo de frequência 1600 a 1800  $\text{cm}^{-1}$ , e 3400 a 3800  $\text{cm}^{-1}$**

Para os conformêros otimizados de flúor-glicina (figura 13) os dados observados estão dispostos na tabela 04 e representados graficamente nas figuras 19 à 21.

**Tabela 04: Frequências ( $\text{cm}^{-1}$ ), Intensidade IR ( $\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), Intensidade VCD ( $10^{-44} \text{esu}^2\text{cm}^2$ ) dos conformêros de flúor-glicina utilizados nesse trabalho, no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

MODOS	FGLY-A			FGLY-B			FGLY-C			FGLY-D		
	Freq	IR	VCD	Freq	IR	VCD	Freq	IR	VCD	Freq	IR	VCD
$\nu^s(\text{NH}_2)$	3636	30.2	-0.4	3628	23.0	-0.09	3651	25.7	0.6	3627	22.9	0.8
$\nu^s(\text{NH}_2)$	3527	14.5	3.4	3529	12.5	2.3	3547	16.9	1.8	3528	12.4	2.6
$\nu(\text{OH } \zeta_{\text{NH}})$	3733	74.5	-0.7	3741	78.8	-1.7	3687	135.7	-2.6	3742	78.8	-1.6
$\nu(\text{C=O } \text{NH})$	1823	263.1	10.0	1827	298.7	-0.9	1847	275.8	-46.1	1643	45.2	11.2
$\delta(\text{NH}_2)$	1628	77.9	15.1	1643	45.3	11.9	1658	44.6	25.3	1826	298.6	-4.6

Na figura 19 é observada que o conformêro da flúor-glicina A apresenta maior valor de intensidade infravermelha com  $263,1 \text{ km}\cdot\text{mol}^{-1}$  no modo vibracional de estiramento C=O e a menor valor de intensidade infravermelha é a flúor-glicina D com  $12,4 \text{ km}\cdot\text{mol}^{-1}$  com estiramento simétrico  $\text{NH}_2$ .

Na figura 21, é visto que a flúor-glicina apresenta atividade ótica e devido a isto os valores de intensidade VCD de flúor-glicina são maiores que o da glicina, chegando a  $11,2 \times 10^{-44} \text{ esu}^2\text{cm}^2$  no modo vibracional de estiramento C=O.

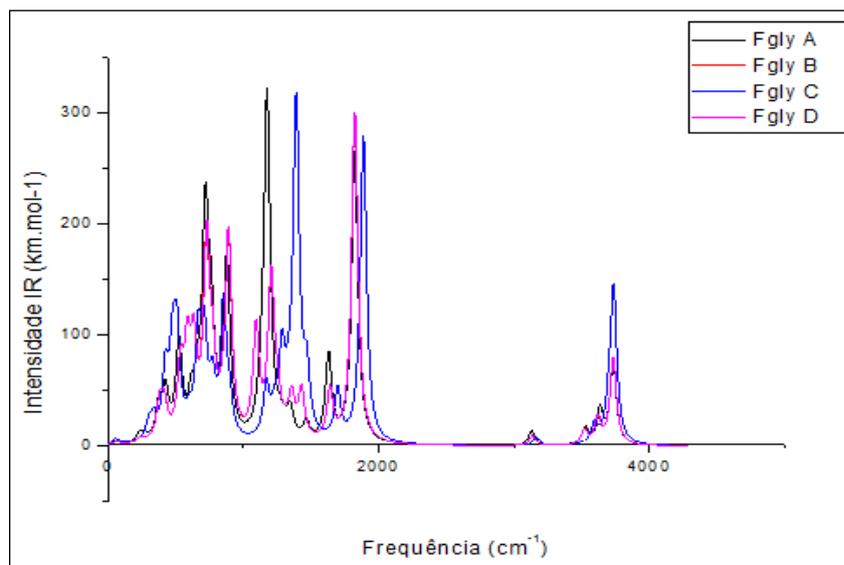


Figura 19: Intensidade infravermelho dos conformeros otimizados de flúor-glicina no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ

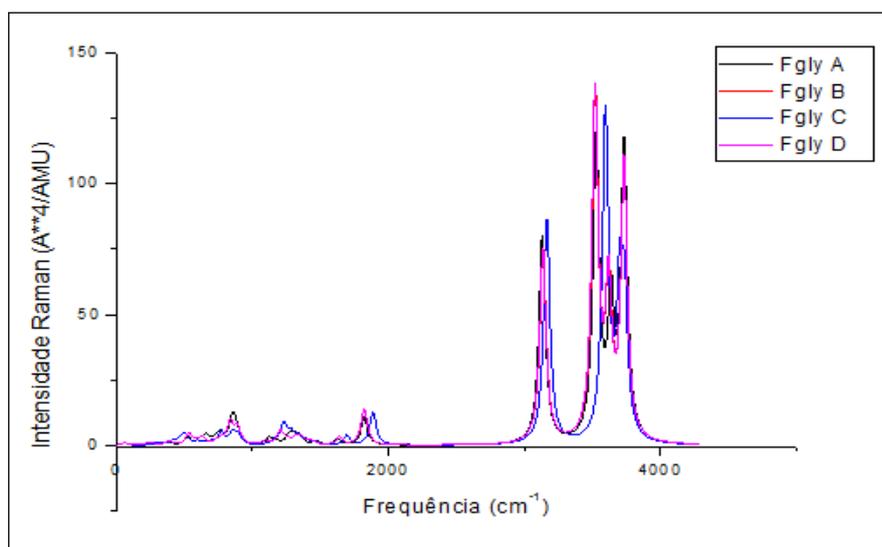


Figura 20: – Espectro infravermelho e Raman dos conformeros de flúor-glicina em nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ

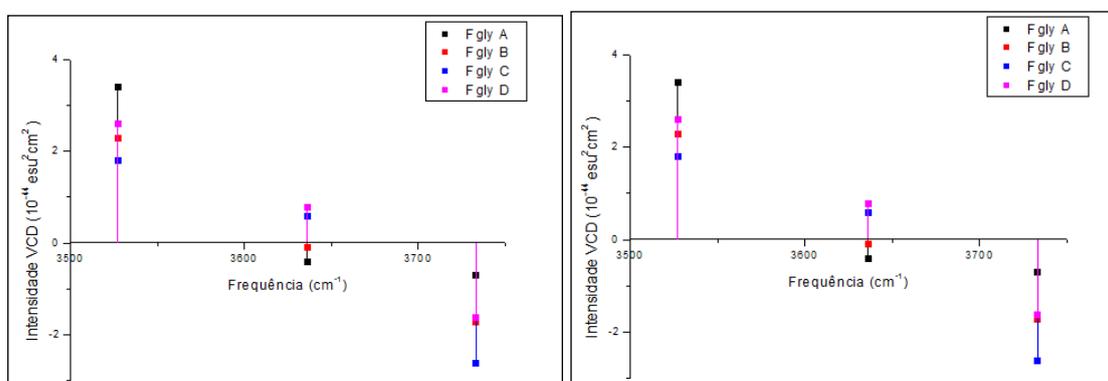
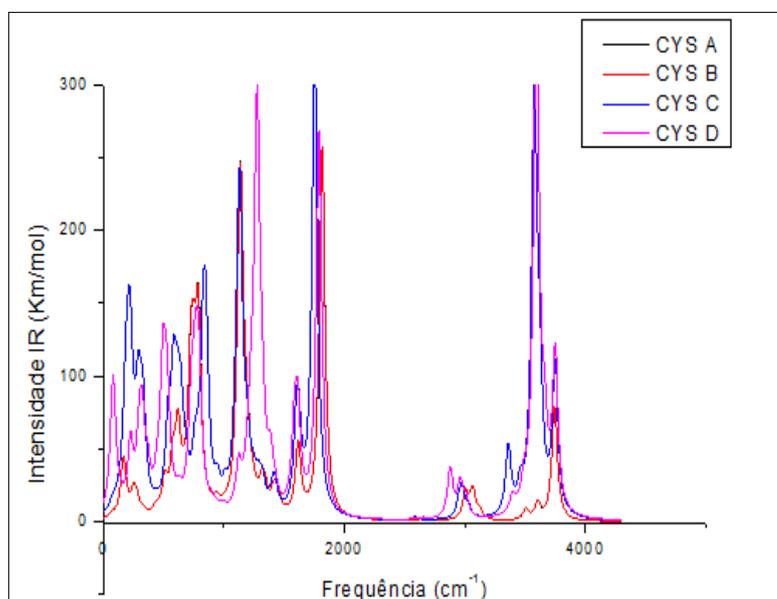


Figura 21: Espectro VCD de flúor-glicina no intervalo de frequência 1600 a 1800  $\text{cm}^{-1}$ , e 3400 a 3800  $\text{cm}^{-1}$  em nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ

Os valores encontrados nessas estruturas otimizadas de flúor-glicina são esperados (HEADLEY e STARNES, 2000). Já as estruturas otimizadas da cisteína (figura 15) mostram, de acordo com a tabela 05 e figura 24, que as intensidades VCD são grandes comparadas as das estruturas otimizadas de glicina e flúor-glicina, chegando a apresentar valores de até  $65,0 \times 10^{-44} \text{ esu}^2\text{cm}^2$  para a cisteína C no modo vibracional de dobramento  $\text{NH}_2$ . Isso porque a cisteína é um aminoácido que apresenta atividade ótica.

**Tabela 05: Frequências ( $\text{cm}^{-1}$ ), Intensidade IR ( $\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), Intensidade VCD ( $10^{-44} \text{ esu}^2\text{cm}^2$ ) dos conformêros da cisteína utilizados nesse trabalho, no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

MODOS	CYS-A			CYS-B			CYS-C			CYS-D		
	Freq	IR	VCD	Freq	IR	VCD	Freq	IR	VCD	Freq	IR	VCD
$\nu^s(\text{NH}_2)$	3603	11.5	-1.5	3587	4.7	-2.2	3577	11.6	-6.2	3601	15.4	-5.3
$\nu^s(\text{NH}_2)$	3505	6.9	6.8	3495	2.3	1.1	3492	8.0	-0.3	3500	11.9	-14.6
$\nu(\text{OH}^{\text{C}_{\text{HB}}})$	3744	78.0	3.4	3737	-71.6	-9.4	3784	42.6	-2.3	3786	36.8	-7.1
$\nu(\text{C}=\text{O}_{\text{HB}})$	1814	255.4	60.7	1795	272.7	-112.8	1624	47.1	-43.7	1839	205.0	24.2
$\beta(\text{NH}_2)$	1615	48.1	-22.3	1634	29.6	-19.2	1831	187.3	65.0	1610	48.2	-55.0



**Figura 22: Intensidade infravermelha dos conformêros de cisteína no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

Na figura 22, é observado que o conformêro Cys B apresenta menor intensidade no infravermelho de  $2,3 \text{ km}\cdot\text{mol}^{-1}$  no modo vibracional de estiramento simétrico do grupo  $\text{NH}_2$ , na frequência  $3485 \text{ cm}^{-1}$ . É observado também que estrutura conformacional da cisteína A apresenta maior valor de

intensidade Raman com  $255,4 \text{ km.mol}^{-1}$  no modo vibracional de estiramento C=O, observado na frequência  $1814 \text{ cm}^{-1}$ .

Na figura 23, temos um gráfico para a intensidade Raman. O conformêro C, das cisteínas otimizadas (figura 15), apresenta uma intensidade Raman de aproximadamente  $200 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a.}$ , enquanto a estrutura conformacional D (em que foi rotacionado, em um ângulo de  $180^\circ$ , o ácido carboxílico do conformêro A) apresenta menor intensidade Raman com valor de aproximadamente  $0,1 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a.}$ .

Os valores obtidos para as estruturas otimizadas da cisteína também são esperados de acordo com a literatura estudada (SANZ et al, 2008; DOBROWOLSKY et al, 2007)

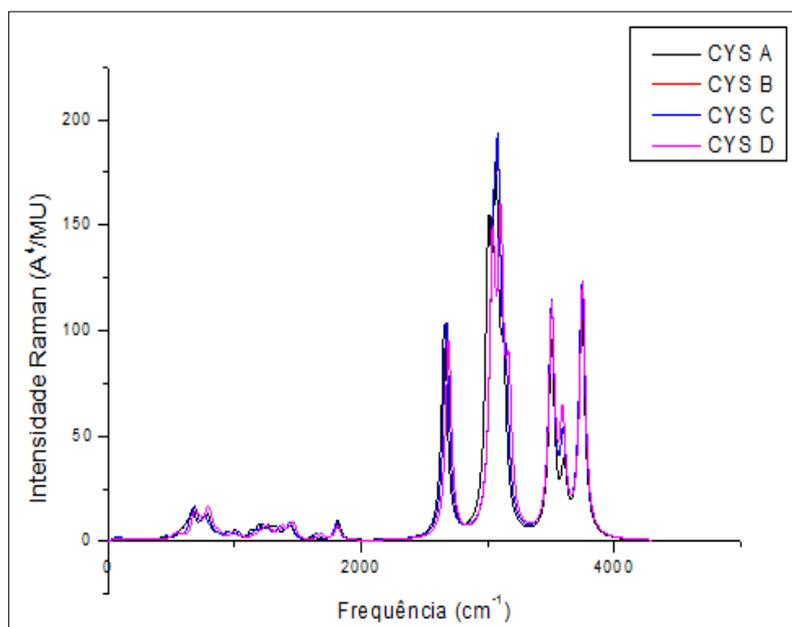


Figura 23: Espectro Raman dos conformêros de cisteína em nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ

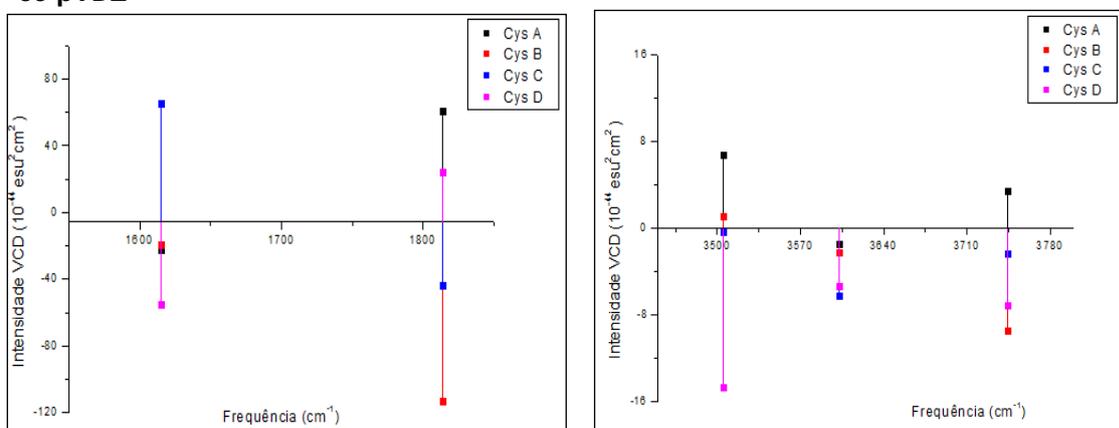


Figura 24: Espectro VCD da cisteína no intervalo de frequência  $1600 \text{ a } 1800 \text{ cm}^{-1}$ , e  $3400 \text{ a } 3800 \text{ cm}^{-1}$  em nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ

## 5.1 – Análises dos agregados otimizados

### 5.1.1 – grupo 01: compostos de glicina e água

- C1 – estruturas otimizadas de uma molécula de glicina e uma de água:

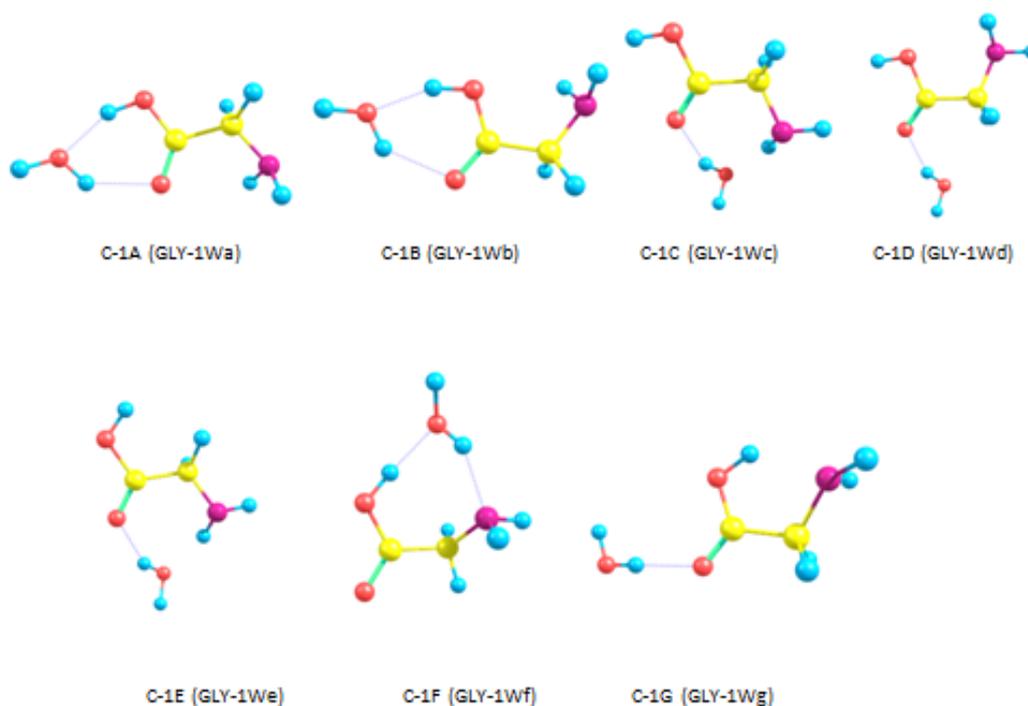


Figura 25: C1 – Estruturas otimizadas de uma molécula de glicina e uma de água

#### A) Propriedades estruturais e eletrônicas

São destacados nesse item as distâncias (Å) entre ligações de C=O,  $O^{\text{COOH}} \dots H^{\text{W}}$ ,  $H^{\text{COOH}} \dots O^{\text{W}}$  e  $H^{\text{NH}} \dots O^{\text{W}}$ ; ângulos ( $^{\circ}$ ) das ligações  $H_2O$ , O-C=O, C=O...H<sup>W</sup> e CO-H, os momentos de dipolos (D) dos complexos otimizados de uma molécula de glicina e uma molécula de água (1Gly e 1H<sub>2</sub>O).

#### A1) Distâncias e ângulos:

**Tabela 06: Propriedades geométricas no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ de C1**

Distância (Å)							
Ligações	C-1A	C-1B	C-1C	C-1D	C-1E	C-1F	C-1G
C=O	1,22	1,22	1,21	1,22	1,21	1,21	1,21
O...H <sup>w</sup>	1,95	1,93	1,93	1,93	1,92	-	1,96
H...O <sup>w</sup>	1,78	1,77	-	-	-	1,74	-
H <sup>NH</sup> ...O <sup>w</sup>	-	-	2,18	-	2,14	-	-
Ângulos (°)							
Ligações	C-1A	C-1B	C-1C	C-1D	C-1E	C-1F	C-1G
H <sub>2</sub> O	106,5	106,5	105,4	105,5	105,5	107,2	104,3
O-C=O	123,7	123,4	121,9	121,8	118,9	121,1	123,1
C=O...H <sup>w</sup>	107,4	107,6	125,0	115,3	126,9	-	126,8
CO-H	108,5	108,0	107,2	107,1	110,8	113,7	104,7

**Tabela 07: Propriedades geométricas no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVTZ de C1**

Distância (Å)							
Ligações	C-1A	C-1B	C-1C	C-1D	C-1E	C-1F	C-1G
C=O	1,21	1,22	1,21	1,21	1,20	1,20	1,20
O...H <sup>w</sup>	1,96	1,95	1,93	1,94	1,93	-	1,97
H...O <sup>w</sup>	1,80	1,78	-	-	-	1,76	-
H <sup>NH</sup> ...O <sup>w</sup>	-	-	2,19	-	2,15	-	-
Ângulos (°)							
Ligações	C-1A	C-1B	C-1C	C-1D	C-1E	C-1F	C-1G
H <sub>2</sub> O	106,8	106,8	105,8	105,8	105,9	107,5	104,7
O-C=O	123,7	123,6	122,0	122,0	119,7	121,3	123,2
C=O...H <sup>w</sup>	107,6	107,7	125,6	116,6	127,4	-	130,3
CO-H	108,8	108,4	107,5	107,5	111,0	114,2	105,3

**Tabela 08: Propriedades geométricas no nível de cálculo B3LYP/6-311++G(3df, 3pd) de C1**

Distância (Å)							
Ligações	C-1A	C-1B	C-1C	C-1D	C-1E	C-1F	C-1G
C=O	1,21	1,21	1,21	1,21	1,20	1,20	1,20
O...H <sup>w</sup>	1,97	1,96	1,93	1,94	1,93	-	1,97
H...O <sup>w</sup>	1,80	1,78	-	-	-	1,76	-
H <sup>NH</sup> ...O <sup>w</sup>	-	-	2,18	-	2,15	-	-
Ângulos (°)							
Ligações	C-1A	C-1B	C-1C	C-1D	C-1E	C-1F	C-1G
H <sub>2</sub> O	106,7	106,8	105,6	105,7	105,6	107,4	104,6
O-C=O	123,7	123,6	122,0	122,0	119,3	121,3	123,2
C=O...H <sup>w</sup>	107,6	107,7	125,8	116,6	127,8	-	127,7
CO-H	108,8	108,4	107,5	107,5	111,1	114,3	105,3

**Tabela 09: Propriedades geométricas no nível de cálculo B3LYP/6-311++G(d,p)**

Distância (Å)							
Ligações	C-1A	C-1B	C-1C	C-1D	C-1E	C-1F	C-1G
C=O	1,22	1,21	1,21	1,21	1,20	1,20	1,20
O...H <sup>w</sup>	2,01	1,99	1,94	1,95	1,94	-	1,99
H...O <sup>w</sup>	1,79	1,78	-	-	-	1,75	-
H <sup>NH</sup> ...O <sup>w</sup>	-	-	2,15	-	2,11	-	-
Ângulos (°)							
Ligações	C-1A	C-1B	C-1C	C-1D	C-1E	C-1F	C-1G
H <sub>2</sub> O	107,3	107,3	105,9	105,8	106,0	108,0	104,2
O-C=O	123,8	123,6	121,9	122,0	119,3	121,4	123,1
C=O...H <sup>w</sup>	108,7	108,8	125,8	116,3	128,2	-	125,8
CO-H	108,9	108,5	107,5	107,6	110,8	114,0	105,2

## A2) Momento de dipolo

**Tabela 10: Momento de dipolo (em debye, D) de C1 nos quatro níveis de cálculos trabalhados**

Níveis de cálculo	C-1 A	C-1B	C-1C	C-1D	C-1E	C-1F	C-1G
B3LYP/ aug-cc-pVDZ	1,5	1,6	1,6	2,2	3,6	5,6	8,3
B3LYP/ aug-cc-pVTZ	1,5	1,6	1,6	2,1	3,6	5,6	8,1
B3LYP/ 6-311++G(3df,3pd)	1,6	1,7	1,7	2,2	3,6	5,6	8,2
B3LYP/ 6-311++G(d,p)	1,8	1,8	1,4	1,9	3,4	5,8	8,7

De acordo com as tabelas 06 à 09 podemos analisar que mesmo trabalhando com níveis de cálculos diferentes as distâncias das ligações C=O permanecem na média de 1,21 Å e não varia de um composto para outro.

Ligações do tipo H...O<sup>w</sup> não são mostradas em alguns complexos, como C1C, C1D, C1E e C1G, devido ao sitio que a água é colocada, permitindo que os átomos dessa sejam ligados a outros elementos da glicina, como o nitrogênio. Além disso, esses dois últimos complexos mostram os mais altos valores de momento de dipolo: 5,6D e 8,3D, respectivamente (tabela 10).

## B) Propriedades energéticas

Neste item é destacada a energia de interação calculada, energia zero *point*, energia de interação com *counterpoise*, energia de relaxação (respectivamente:  $\Delta E$ ,  $\Delta E_{cp}$ ,  $\Delta E_{ZPE}$ ,  $\Delta E_{rel}$ ) em kcal/mol; a relaxação e BSSE dos complexos de 1Gly e 1H<sub>2</sub>O.

**Tabela 11: Propriedades energéticas DE C1 no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

	C-1A	C-1B	C-1C	C-1D	C-1E	C-1F	C-1G
$\Delta E$	-10,24	-10,84	-6,75	-5,91	-7,70	-12,02	-5,39
$\Delta E_{ZPE}$	2,40	2,44	2,16	1,89	2,23	2,67	1,64
$\Delta E_{cp}$	-9,86	-10,39	-6,31	-5,38	-6,62	-11,39	-5,13
$\Delta E_{rel}$	-9,53	-9,95	-6,06	-5,63	-6,12	-5,82	-5,19
RELAXAÇÃO	0,71	0,89	0,69	0,28	0,95	6,20	0,20
BSSE	-0,38	-0,46	-0,45	-0,53	-0,45	-0,63	-0,26

**Tabela 12: Propriedades energética de C1 no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVTZ**

	C-1A	C-1B	C-1C	C-1D	C-1E	C-1F	C-1G
$\Delta E$	-9,99	-10,51	-6,48	-5,50	-6,79	-11,49	-5,19
$\Delta E_{ZPE}$	2,45	2,43	2,17	1,76	2,11	2,64	1,56
$\Delta E_{cp}$	-9,88	-10,38	-6,36	-5,42	-6,66	-11,30	-5,12
$\Delta E_{rel}$	-9,21	-9,64	-5,69	-5,21	-5,72	-5,24	-4,98
RELAXAÇÃO	0,78	0,86	0,78	0,29	1,07	6,26	0,21
BSSE	-0,11	-0,13	-0,12	-0,08	-0,13	-0,19	-0,07

**Tabela 13: Propriedades energética de C1 no nível de cálculo B3LYP/6-311++G(3df, 3pd)**

	C-1A	C-1B	C-1C	C-1D	C-1E	C-1F	C-1G
$\Delta E$	-10,24	-10,76	-6,71	-5,70	-7,03	-11,83	-5,81
$\Delta E_{ZPE}$	2,54	2,50	2,25	1,81	2,26	2,81	1,89
$\Delta E_{cp}$	-9,81	-10,31	-6,34	-5,43	-6,64	-11,28	-5,42
$\Delta E_{rel}$	-9,48	-9,91	-5,96	-5,40	-6,00	-5,52	-4,94
RELAXAÇÃO	0,76	0,85	0,75	0,29	1,03	6,31	0,97
BSSE	-0,43	-0,45	-0,37	-0,27	-0,39	-0,54	-0,39

**Tabela 14: Propriedades energéticas de C1 no nível de cálculo B3LYP/6-311++G(d,p)**

	C-1A	C-1B	C-1C	C-1D	C-1E	C-1F	C-1G
$\Delta E$	-11,05	-11,40	-7,44	-6,15	-7,70	-13,06	-5,77
$\Delta E_{ZPE}$	2,43	2,50	2,05	1,80	2,34	2,75	1,65
$\Delta E_{cp}$	-10,16	-10,61	-6,82	-5,72	-7,15	-11,95	-5,34
$\Delta E_{rel}$	-10,28	-10,68	-6,67	-5,83	-6,81	-6,23	-5,67
RELAXAÇÃO	0,78	0,72	0,77	0,32	0,89	6,83	0,10
BSSE	-0,90	-0,79	-0,62	-0,43	-0,55	-1,11	-0,44

Considerando todos os níveis de cálculos trabalhados, as tabelas 11 à 14 mostram que a configuração mais estável do conjunto C1 do grupo 01 é o complexo C1 F com energia de interação  $\Delta E = -12,02$  à  $\Delta E = -13,06$  kcal/mol. Esse composto é uma molécula que apresenta uma ligação cíclica, em que a água está situada entre a parte carboxílica da glicina e o grupo funcional  $\text{NH}_2$ , sendo a hidroxila do ácido carboxílico uma das responsáveis pela ligação de hidrogênio formada com esta molécula de água.

A configuração menos estável é o complexo C1 G, que apresenta energia de interação de  $\Delta E = -5,39$  à  $\Delta E = -5,81$  kcal/mol, considerando os níveis de cálculos trabalhados. Para este complexo observamos que o hidrogênio da molécula de água faz uma ligação de aproximadamente  $1,97 \text{ \AA}$  (tabelas 06 à 09) com o oxigênio da glicina e não apresenta ligação cíclica entre os grupos.

Uma consideração relevante desse grupo, para todos os níveis de cálculos, é a relaxação do composto C1 F que não está na média da maioria dos compostos ( $0,20$  à  $0,95$  kcal/mol), com uma relaxação de aproximadamente  $6,3$  kcal/mol. Esta anomalia é devida a uma formação de uma ligação de hidrogênio intramolecular ao analisar a glicina relaxada, a partir da estrutura C1 F (figura 26) que apresenta energia de aproximadamente  $4$  kcal/mol.

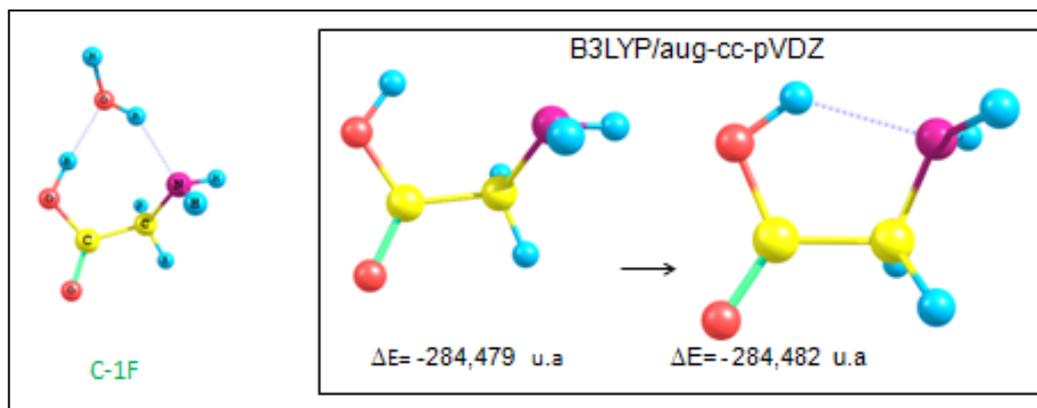


Figura 26: anomalia observada em C1 F

Em relação ao erro de superposição de base é visto que os complexos otimizados mostraram valores de BSSE no intervalo  $-0,07$  à  $-0,90$  kcal/mol estando dentro do padrão de normalidade (SCHEINER, 1997; BACHRACH, 2008), como também a energia do ponto zero ( $1,56$  à  $2,67$  kcal/mol).

### C) Estudo vibracional dos espectros IR, Raman e VCD

Neste item é destacado os modos normais de vibração dos complexos de 1Gly e 1H<sub>2</sub>O, através dos dados de frequências (cm<sup>-1</sup>), a intensidade IR (km.mol<sup>-1</sup>) e intensidade VCD (10<sup>-44</sup>esu<sup>2</sup>cm<sup>2</sup>) nesses modos normais selecionados de complexos de 1Gly e 1H<sub>2</sub>O.

Vale ressaltar que as frequências  $\nu(\text{OH}_{\text{free}}^{\text{W}}) = \nu(\text{OH}_{\text{a}}^{\text{W}})$ ;  $\nu(\text{OH}_{\text{HB}}^{\text{W}}) = \nu(\text{OH}_{\text{b}}^{\text{W}})$ , onde *a* correspondente ao estiramento assimétrico OH e *b* correspondente ao estiramento simétrico OH, respectivamente.

Neste item também foi verificado as taxas de despolarização  $\rho$  e  $\rho_n$ . Para melhor análise, esse tópico também será trabalhado por níveis de cálculos.

**Tabela 15: Propriedades espectroscópicas dos conformeros de C1 no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

MODOS	C1-A					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (A <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu(\text{OH}_{\text{free}})$	3863	93,0	-26,6	75,5	0,2	0,4
$\nu(\text{OH}_{\text{HB}})$	3597	408,6	-18,1	83,9	0,1	0,2
$\nu^{\text{a}}(\text{H}_2\text{O})$	-	-	-	-	-	-
$\nu^{\text{s}}(\text{H}_2\text{O})$	-	-	-	-	-	-
$\nu^{\text{a}}(\text{NH}_2)$	3569	4,7	-0,1	36,6	0,7	0,8
$\nu^{\text{s}}(\text{NH}_2)$	3496	1,9	-0,2	98,7	0,06	0,1
$\nu(\text{OH}_{\text{C}}^{\text{HB}})$	3354	625,7	29,2	204,7	0,2	0,4
$\nu(\text{C}=\text{O}_{\text{HB}})$	1759	257,9	41,3	11,1	0,07	0,1
$\beta(\text{NH}_2)$	1656	16,8	-1,7	2,7	0,6	0,7
$\beta(\text{H}_2\text{O})$	1611	121,0	-118,5	3,7	0,5	0,6
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O})$	-	-	-	-	-	-
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O})$	-	-	-	-	-	-
MODOS	C1-B					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (A <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu(\text{OH}_{\text{free}})$	3862	89,2	-29,5	77,3	0,2	0,4
$\nu(\text{OH}_{\text{HB}})$	3576	440,4	-24,1	84,1	0,1	0,2
$\nu^{\text{a}}(\text{H}_2\text{O})$	-	-	-	-	-	-
$\nu^{\text{s}}(\text{H}_2\text{O})$	-	-	-	-	-	-
$\nu^{\text{a}}(\text{NH}_2)$	3581	5,1	-0,1	36,2	0,7	0,8
$\nu^{\text{s}}(\text{NH}_2)$	3504	2,2	0,1	96,3	0,06	0,1
$\nu(\text{OH}_{\text{C}}^{\text{HB}})$	3324	669,5	30,5	198,6	0,2	0,4
$\nu(\text{C}=\text{O}_{\text{HB}})$	1751	253,6	45,0	9,0	0,1	0,2
$\beta(\text{NH}_2)$	1656	27,5	1,5	2,5	0,6	0,7
$\beta(\text{H}_2\text{O})$	1611	129,8	-133,0	3,6	0,5	0,7
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O})$	-	-	-	-	-	-

(continua)

**Tabela 15 (continuação da página 63): Propriedades espectroscópicas dos conformêros de C1 no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

MODOS	C1-C					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> / u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu$ (OH <sub>free</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\nu$ (OH <sub>HB</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O)	3871	99,4	19,2	60,3	0,2	0,4
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O)	3655	347,7	-10,7	143,8	0,2	0,3
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3576	22,3	-8,1	69,1	0,6	0,7
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3465	75,9	32,9	150,1	0,09	0,2
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3739	67,1	-4,4	105,5	0,2	0,4
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1791	342,7	-30,8	13,5	0,1	0,2
$0.1\alpha\beta$ (NH <sub>2</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> O)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O)	1661	43,5	-40,7	2,2	0,7	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O)	1629	77,4	61,0	3,0	0,6	0,8
MODOS	C1-D					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> / u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu$ (OH <sub>free</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\nu$ (OH <sub>HB</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O)	3878	90,8	-1,2	73,6	0,3	0,4
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O)	3648	8,3	5,1	177,8	0,2	0,3
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3590	6,4	-0,1	56,5	0,7	0,8
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3505	1,3	0,5	137,6	0,08	0,1
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3738	68,9	-1,4	100,5	0,2	0,4
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1780	358,7	-17,8	12,6	0,1	0,3
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> O)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O)	1645	122,2	-8,2	3,4	0,6	0,7
$\beta$ (NH <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O)	1638	11,4	-14,1	3,7	0,6	0,8
MODOS	C1-E					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> / u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu$ (OH <sub>free</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\nu$ (OH <sub>HB</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O)	3872	101,0	19,2	65,1	0,2	0,4
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O)	3658	340,3	-18,9	136,8	0,2	0,3
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3573	25,1	-11,5	69,1	0,6	0,7
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3458	98,3	38,2	153,5	0,09	0,2
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3785	50,7	0,67	79,9	0,09	0,2
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1822	283,7	-27,6	16,6	0,2	0,3
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> O)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O)	1662	43,9	-41,4	1,9	0,7	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O)	1627	82,6	64,3	3,5	0,6	0,7

(Continua)

**Tabela 15 (continuação da página 64): Propriedades espectroscópicas dos confôrmeros de C1 no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

	<b>C1F</b>					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> / u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu$ (OH <sub>free</sub> )	3858	78,8	1,8	86,5	0,2	0,5
$\nu$ (OH <sub>HB</sub> )	3397	1261,1	367,5	40,3	0,8	0,8
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O)	-	-	-	-	-	-
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O)	-	-	-	-	-	-
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3478	1,8	-1,2	122,7	0,1	0,1
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3554	8,7	-0,1	58,0	0,7	0,8
$\nu$ (OH <sub>HB</sub> <sup>C</sup> )	3293	301,5	34,0	229,6	0,1	0,3
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1805	313,3	-68,9	16,5	0,3	0,5
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> O)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O)	1636	34,5	-9,6	3,6	0,7	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O)	1624	93,2	-64,4	2,6	0,6	0,8
MODOS	<b>C1-G</b>					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> / u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu$ (OH <sub>free</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\nu$ (OH <sub>HB</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O)	3873	83,3	-5,4	38,6	0,4	0,6
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O)	3679	414,7	3,0	215,3	0,2	0,3
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3613	19,4	46,8	47,7	0,7	0,8
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3530	2,2	0,2	135,0	0,08	0,2
$\nu$ (OH <sub>HB</sub> <sup>C</sup> )	3407	346,2	-0,4	85,4	0,1	0,2
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1818	434,4	-0,5	16,2	0,3	0,4
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> O)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O)	1648	8,4	-0,2	1,9	0,6	0,7
$\beta$ (NH <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O)	1646	100,0	1,2	3,3	0,6	0,7

Já é esperado que os valores para as intensidades no infravermelho e Raman sejam positivas. No nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ (tabela 15), o C1 F apresenta um alto valor de intensidade no infravermelho com 1261,1 km.mol<sup>-1</sup> (figura 27) enquanto o composto C1D mostra o menor valor para essa classe espectral com 1,3 km.mol<sup>-1</sup>. Essa consideração hierárquica se repete nos outros níveis de cálculos trabalhados.

Analisando os espectros Raman (figura 28), o maior valor também se verifica para o conformêro C1 F com intensidade de 229,6 Å<sup>4</sup>/u.m.a e o menor valor é mostrado para C1E e C1 G com 1,9 Å<sup>4</sup>/ u.m.a. Tais valores estão de acordo com a literatura estudada (VYAS et al, 2011) como também os valores

para as taxas de despolarização que estão compreendidos em um intervalo de 0,07 a 0,1 (RIVELINO, MASLAPINA e FILETTI, 2009).

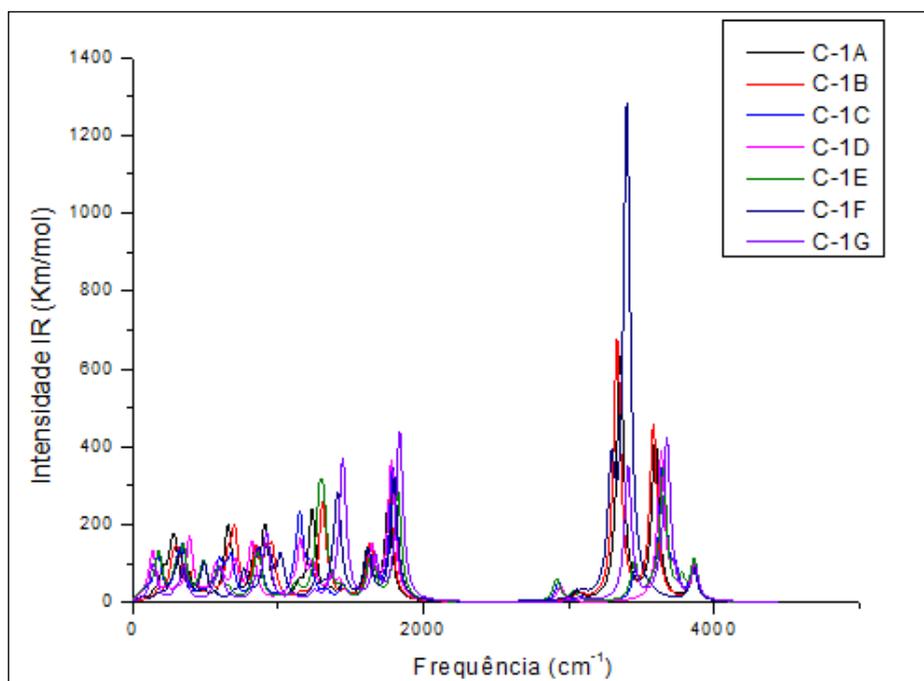


Figura 27: Gráficos de intensidade IR ( $\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) dos complexos de C1, B3LYP/aug-cc-pVDZ

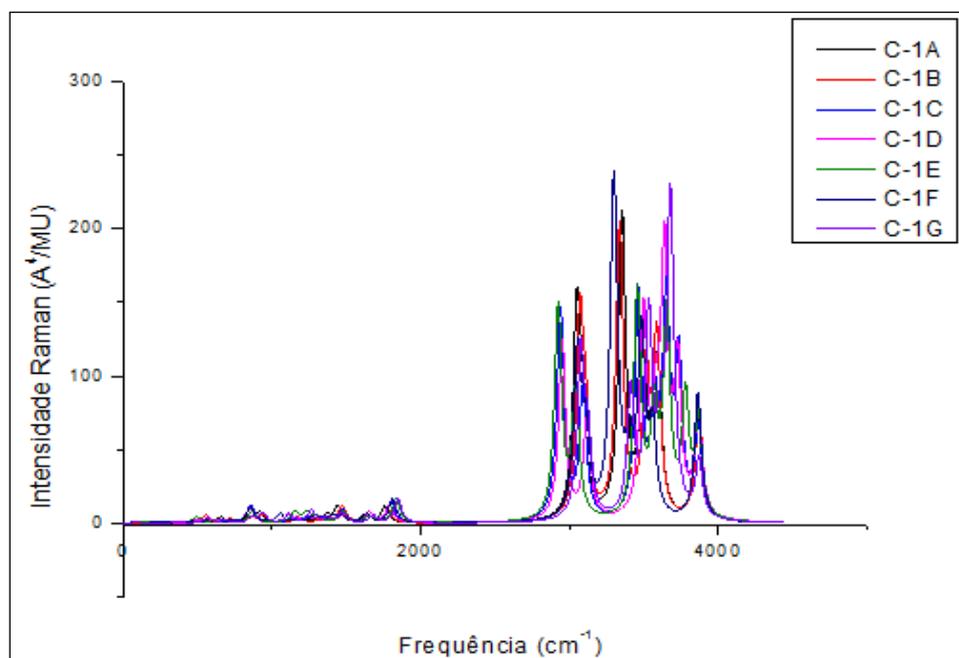


Figura 28: Gráficos de intensidade Raman ( $\text{Å}^4 \cdot \text{u.m.a}$ ) dos complexos de C1, B3LYP/aug-cc-pVDZ

Para os complexos C1 A e C 1B as intensidades VCD nos modos vibracionais  $\nu(\text{OH free})$ ,  $\nu(\text{OH}^{\text{HB}})$  mostram forças rotacionais negativas enquanto que as mesmas bandas vibracionais para os demais complexos não apresentam valores ou mostram valores positivos (como o C1 F, no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ, com  $1,8 \times 10^{-44} \text{ esu}^2\text{cm}^2$ ,  $367,5 \times 10^{-44} \text{ esu}^2\text{cm}^2$ ). Nesses complexos essa consideração é verificada também no modo vibracional e  $\beta(\text{H}_2\text{O})$ , em que para C1 A, por exemplo, temos  $3,7 \times 10^{-44} \text{ esu}^2\text{cm}^2$ .

Essas observações podem ser justificadas pelo arranjo da estrutura e onde a água está situada. Conforme já afirmado por Charalampos et al (2012) a ligação de hidrogênio intramolecular  $\text{NH} \cdots \text{O}$ , é muito provavelmente, desempenha um papel insignificante, porém em alguns casos como o complexo C1 F isso não se aplica pois este apresentou dados mais relevantes desse grupo.

Nos intervalos  $3400 \text{ cm}^{-1}$  à  $3800 \text{ cm}^{-1}$ , no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ o complexo C1 B mostrou os menores valores de intensidades VCD (em torno de  $133,0 \times 10^{-44} \text{ esu}^2\text{cm}^2$ , verificando essa observação nos outros níveis de cálculos trabalhados. Enquanto que os maiores valores de intensidade foi para o conformêro C1 E com intensidades de aproximadamente  $64,3 \times 10^{-44} \text{ esu}^2\text{cm}^2$ .

É saliente comentar que mesmo a glicina não apresentando atividade óptica, valores para intensidade VCD são verificadas quando este aminoácido interage com uma molécula de água, mas comparadas aos outros aminoácidos estudados (flúor-glicina e cisteína) são valores pequenos e insignificantes.

As intensidades VCD estão dispostas na tabela 15 e representadas graficamente nas figuras 29 e 30.

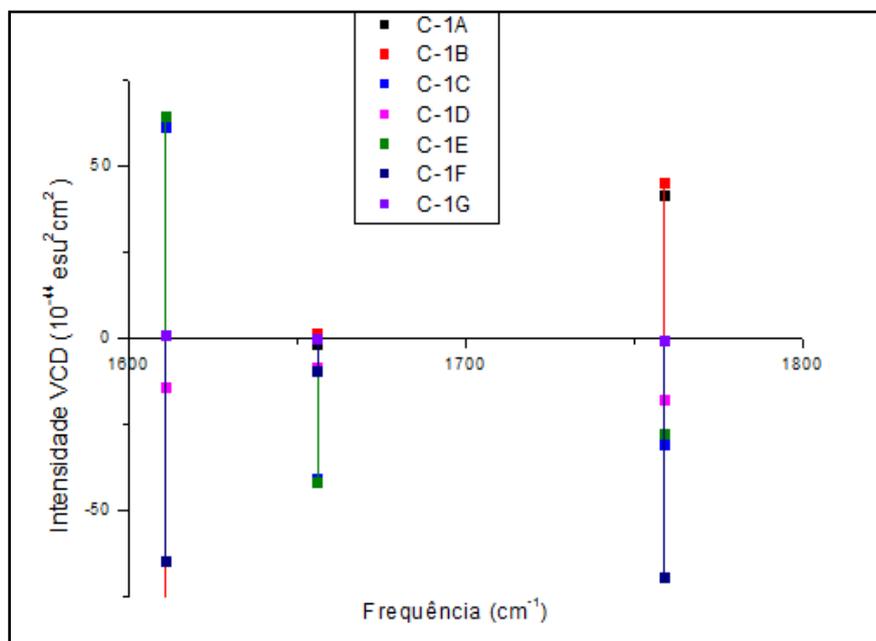


Figura 29: Intensidade VCD nos intervalos 1600  $\text{cm}^{-1}$  à 1800  $\text{cm}^{-1}$  no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ

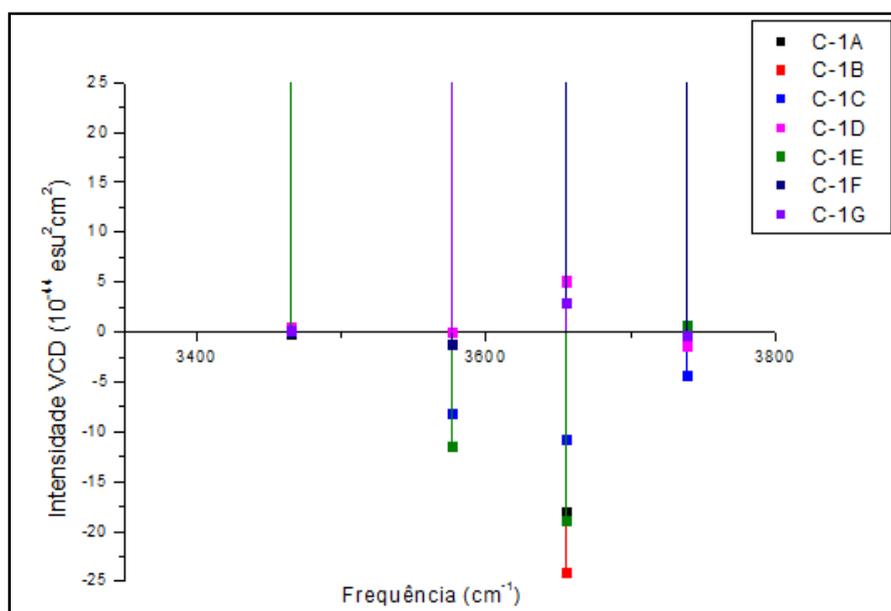


Figura 30: Intensidade VCD nos intervalos 3400  $\text{cm}^{-1}$  à 3800  $\text{cm}^{-1}$  no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ

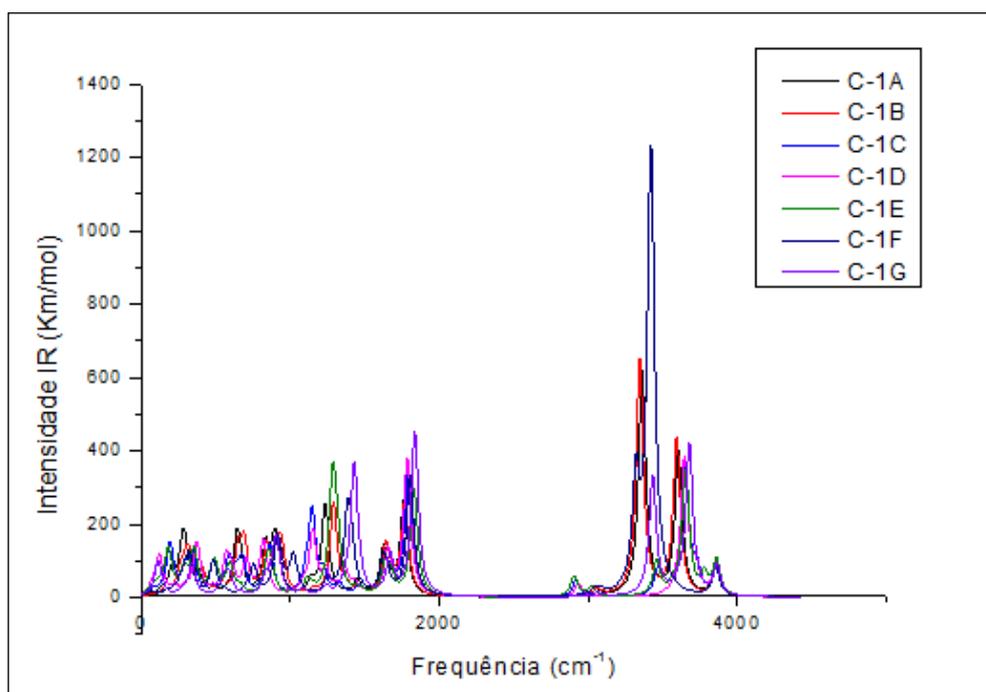
**Tabela 16: Propriedades espectroscópicas dos conformêros de C1 no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVTZ**

MODOS	C1-A					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> / u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu$ (OH <sub>free</sub> )	3861	91,1	-24,8	75,3	0,2	0,4
$\nu$ (OH <sub>HB</sub> )	3607	391,7	-18,5	83,6	0,1	0,2
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O)	-	-	-	-	-	-
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O)	-	-	-	-	-	-
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3575	6,0	-0,1	36,3	0,7	0,8
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3506	2,3	-0,1	98,4	0,06	0,1
$\nu$ (OH <sub>C<sub>HB</sub></sub> )	3362	611,5	28,3	201,6	0,2	0,4
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1762	261,3	44,9	11,2	0,07	0,1
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	1674	17,7	-1,5	2,8	0,6	0,7
$\beta$ (H <sub>2</sub> O)	1625	123,7	-121,2	3,4	0,4	0,6
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O)	-	-	-	-	-	-
MODOS	C1-B					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> / u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu$ (OH <sub>free</sub> )	3860	87,8	-27,2	77,2	0,2	0,4
$\nu$ (OH <sub>HB</sub> )	3589	420,7	-24,0	84,0	0,1	0,2
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O)	-	-	-	-	-	-
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O)	-	-	-	-	-	-
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3585	6,4	0,3	35,9	0,7	0,8
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3513	2,5	0,1	96,0	0,06	0,1
$\nu$ (OH <sub>C<sub>HB</sub></sub> )	3340	647,0	29,0	194,7	0,2	0,4
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1755	260,4	48,6	9,1	0,1	0,2
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	1674	26,8	0,5	2,4	0,6	0,7
$\beta$ (H <sub>2</sub> O)	1625	133,4	-135,7	3,3	0,4	0,6
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O)	-	-	-	-	-	-
MODOS	C1-C					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> / u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu$ (OH <sub>free</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\nu$ (OH <sub>HB</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O)	3868	96,8	18,3	60,7	0,2	0,4
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O)	3658	349,1	-7,2	141,3	0,1	0,3
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3579	23,5	-8,0	68,9	0,5	0,7
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3474	74,1	30,4	146,5	0,09	0,1
$\nu$ (OH <sub>C<sub>HB</sub></sub> )	3734	67,1	-5,2	105,4	0,2	0,4
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1795	346,2	-28,0	13,7	0,1	0,2
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> O)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O)	1678	45,7	-40,1	2,1	0,7	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O)	1639	79,1	60,7	2,5	0,6	0,7
-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	(Continua)	



**Tabela 16 (continuação da página 70): Propriedades espectroscópicas dos confôrmeros de C1 no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVTZ**

MODOS	C1-G					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> / u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu$ (OH <sub>free</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\nu$ (OH <sub>HB</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O)	3870	82,6	-0,4	40,2	0,4	0,5
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O)	3683	412,8	0,1	214,7	0,2	0,3
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3614	20,5	0,1	47,1	0,7	0,8
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3538	2,0	-0,1	130,7	0,08	0,2
$\nu$ (OH <sub>C<sup>c</sup>HB</sub> )	3435	326,8	-0,1	86,1	0,1	0,2
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1824	446,4	-1,0	16,7	0,3	0,4
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	1662	26,0	-0,0	3,7	0,5	0,7
$\beta$ (H <sub>2</sub> O)	1654	81,6	0,1	1,2	0,6	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O)	-	-	-	-	-	-



**Figura 31: Intensidade IR (km.mol<sup>-1</sup>) dos complexos de C1 no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVTZ**

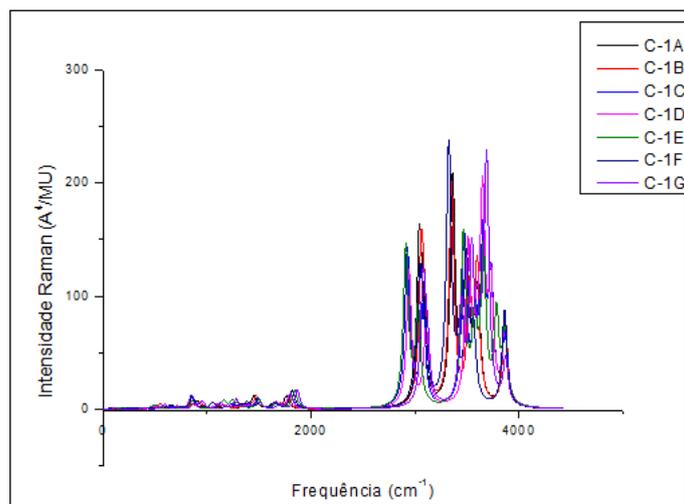


Figura 32: Intensidade Raman dos complexos de C1 no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVTZ

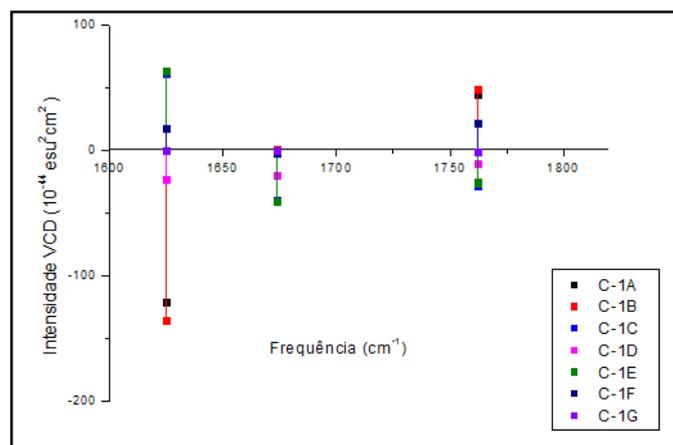


Figura 33: Intensidade VCD nos intervalos  $1600\text{ cm}^{-1}$  à  $1800\text{ cm}^{-1}$  dos complexos de C1 no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVTZ

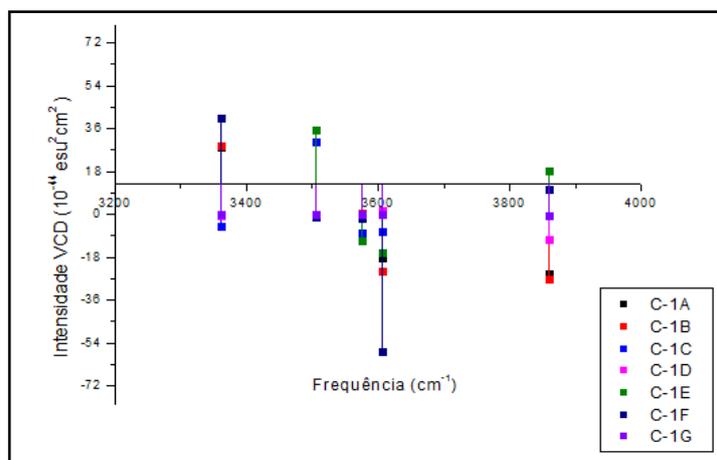


Figura 34: Intensidade VCD nos intervalos  $3400\text{ cm}^{-1}$  à  $3800\text{ cm}^{-1}$  dos complexos de C1 no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVTZ

**Tabela 17: Propriedades Espectroscópicas dos complexos de C1 no nível de cálculo B3LYP/6-311++G(3df,3pd)**

MODOS	C1-A					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> / u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu$ (OH <sub>free</sub> )	3875	89,0	-24,5	73,4	0,2	0,4
$\nu$ (OH <sub>HB</sub> )	3628	377,5	-18,3	79,7	0,1	0,2
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O)	-	-	-	-	-	-
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O)	-	-	-	-	-	-
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3576	6,0	-0,1	36,3	0,7	0,8
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3508	2,3	-0,1	96,0	0,06	0,1
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3385	603,7	25,0	201,2	0,2	0,4
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1770	265,2	40,7	11,3	0,07	0,1
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	1672	18,1	-1,3	2,4	0,6	0,7
$\beta$ (H <sub>2</sub> O)	1626	117,3	-115,8	3,2	0,6	0,7
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O)	-	-	-	-	-	-
MODOS	C1-B					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> / u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu$ (OH <sub>free</sub> )	3874	85,7	-27,0	75,4	0,2	0,4
$\nu$ (OH <sub>HB</sub> )	3610	407,2	-23,5	80,4	0,1	0,2
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O)	-	-	-	-	-	-
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O)	-	-	-	-	-	-
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3586	6,4	0,1	35,8	0,7	0,8
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3516	26,0	0,1	93,5	0,06	0,1
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3360	643,1	25,8	194,9	0,2	0,4
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1762	265,7	44,4	8,7	0,1	0,2
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	1672	27,1	0,4	2,1	0,6	0,8
$\beta$ (H <sub>2</sub> O)	1626	126,5	-130,2	3,1	0,6	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O)	-	-	-	-	-	-
MODOS	C1-C					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> / u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu$ (OH <sub>free</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\nu$ (OH <sub>HB</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O)	3883	93,9	19,7	58,2	0,2	0,4
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O)	3679	341,9	-3,9	136,0	0,1	0,3
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3580	23,9	-9,6	69,5	0,5	0,7
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3475	79,1	32,1	143,6	0,09	0,2
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3750	66,5	-4,9	103,6	0,2	0,4
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1802	351,3	-27,6	13,5	0,1	0,2
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> O)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O)	1677	43,0	-41,0	2,0	0,7	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O)	1641	72,5	61,3	2,4	0,7	0,8
-	-	-	-	-	(continua)	

**Tabela 17 (continuação da pág.73): Propriedades espectroscópicas dos complexos de C1 no nível de cálculo B3LYP/6-311++G(3df,3pd)**

MODOS	C1-D					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> / u.m.a.)	$\rho_n$	$\rho$
$\nu(\text{OH}_{\text{free}})$	-	-	-	-	-	-
$\nu(\text{OH}_{\text{HB}})$	-	-	-	-	-	-
$\nu^a(\text{H}_2\text{O})$	3887	87,6	-12,7	67,4	0,3	0,4
$\nu^s(\text{H}_2\text{O})$	3676	368,3	0,4	170,1	0,2	0,3
$\nu^a(\text{NH}_2)$	3595	7,6	-0,1	55,1	0,7	0,8
$\nu^s(\text{NH}_2)$	3516	1,65	-0,5	133,6	0,08	0,1
$\nu(\text{OH}_{\text{C}_{\text{HB}}})$	3750	68,4	-0,8	98,8	0,2	0,4
$\nu(\text{C}=\text{O}_{\text{HB}})$	1791	379,0	-10,9	12,6	0,2	0,3
$\beta(\text{NH}_2)$	-	-	-	-	-	-
$\beta(\text{H}_2\text{O})$	-	-	-	-	-	-
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O})$	1653	69,3	-26,4	3,5	0,6	0,7
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O})$	1648	47,8	-20,2	2,6	0,7	0,8
MODOS	C1-E					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> / u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu(\text{OH}_{\text{free}})$	-	-	-	-	-	-
$\nu(\text{OH}_{\text{HB}})$	-	-	-	-	-	-
$\nu^a(\text{H}_2\text{O})$	3883	95,0	20,2	62,0	0,3	0,4
$\nu^s(\text{H}_2\text{O})$	3681	334,0	-11,2	127,7	0,2	0,3
$\nu^a(\text{NH}_2)$	3577	26,0	-13,0	69,6	0,5	0,7
$\nu^s(\text{NH}_2)$	3468	102,8	37,7	147,3	0,1	0,2
$\nu(\text{OH}_{\text{C}_{\text{HB}}})$	3804	52,7	0,4	76,6	0,2	0,3
$\nu(\text{C}=\text{O}_{\text{HB}})$	1837	295,5	-24,7	16,6	0,1	0,3
$\beta(\text{NH}_2)$	-	-	-	-	-	-
$\beta(\text{H}_2\text{O})$	-	-	-	-	-	-
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O})$	1677	41,7	-42,0	1,7	0,7	0,8
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O})$	1640	76,6	65,0	2,8	0,7	0,8
MODOS	C1-F					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> / u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu(\text{OH}_{\text{free}})$	3870	75,8	10,1	83,7	0,2	0,3
$\nu(\text{OH}_{\text{HB}})$	3434	1201,5	-55,8	41,5	0,7	0,8
$\nu^a(\text{H}_2\text{O})$	3559	9,7	-1,5	57,1	0,7	0,8
$\nu^s(\text{H}_2\text{O})$	3490	3,5	-2,6	118,5	0,08	0,1
$\nu^a(\text{NH}_2)$	-	-	-	-	-	-
$\nu^s(\text{NH}_2)$	-	-	-	-	-	-
$\nu(\text{OH}_{\text{C}_{\text{HB}}})$	3335	296,9	44,6	226,3	0,1	0,3
$\nu(\text{C}=\text{O}_{\text{HB}})$	1818	327,6	22,6	15,7	0,3	0,5
$\beta(\text{NH}_2)$	1655	33,9	-3,1	3,4	0,7	0,8
$\beta(\text{H}_2\text{O})$	1635	85,8	18,5	2,7	0,5	0,7
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O})$	-	-	-	-	-	-
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O})$	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-

(continua)

Tabela 17 (continuação da pág.74): Propriedades espectroscópicas dos complexos de C1 no nível de cálculo B3LYP/6-311++G(3df,3pd)

MODOS	C1-G					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> / u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu$ (OH <sub>free</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\nu$ (OH <sub>HB</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O)	3885	78,8	-0,5	38,8	0,4	0,6
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O)	3705	397,9	-0,002	202,3	0,2	0,3
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3618	20,7	0,1	47,0	0,7	0,8
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3542	1,5	-0,1	126,2	0,08	0,2
$\nu$ (OH <sub>C<sub>HB</sub></sub> )	3450	328,0	0,3	86,4	0,1	0,2
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1831	441,5	-1,0	15,6	0,3	0,4
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> O)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O)	1660	21,4	-0,2	3,1	0,6	0,7
$\beta$ (NH <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O)	1657	89,6	0,2	2,0	0,5	0,7

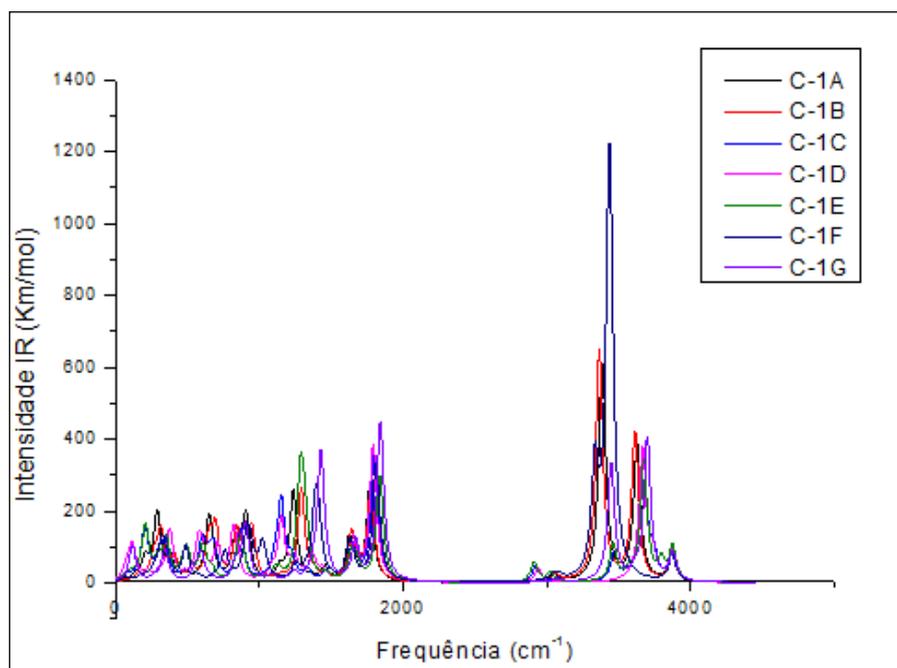


Figura 35: Intensidade IR (Km.mol<sup>-1</sup>) dos complexos de C1 no nível de cálculo B3LYP/6-311++G(3df,3pd)

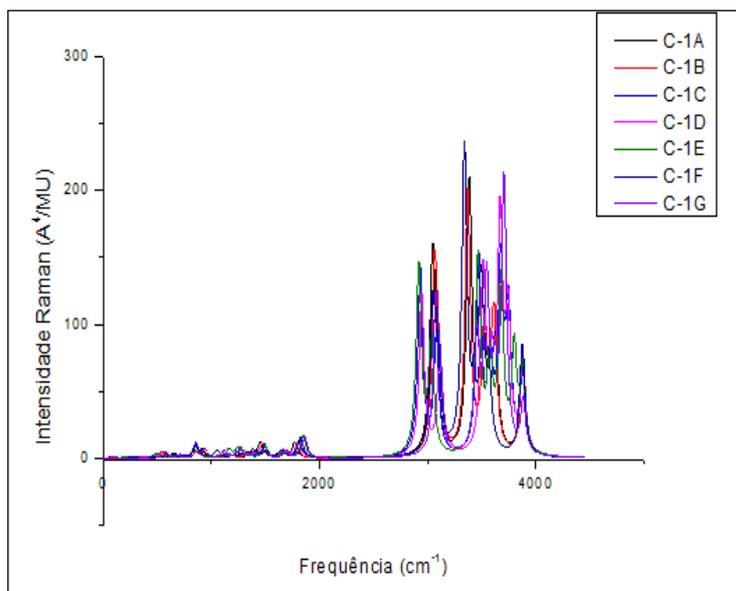


Figura 36: Intensidade Raman ( $\text{\AA}^4/\text{u.m.u}$ ) dos complexos de C1 no nível de cálculo B3LYP/6-311++G(3df,3pd)

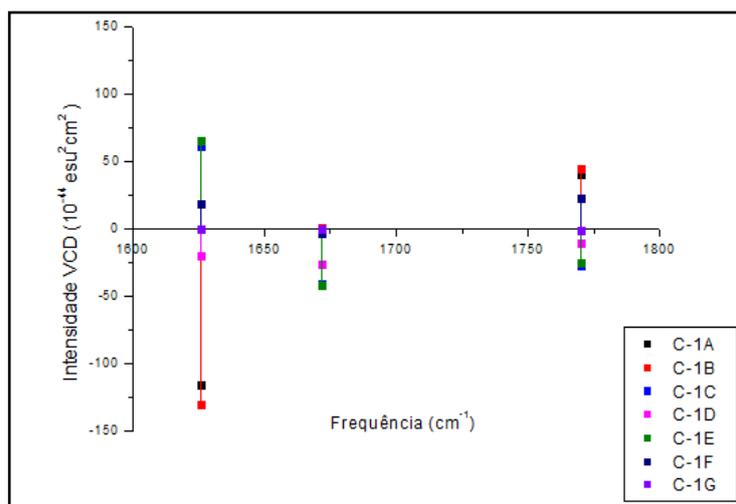


Figura 37: Intensidade VCD nos intervalos  $1600 \text{ cm}^{-1}$  à  $1800 \text{ cm}^{-1}$  dos complexos de C1, B3LYP/6-311++G(3df,3pd)

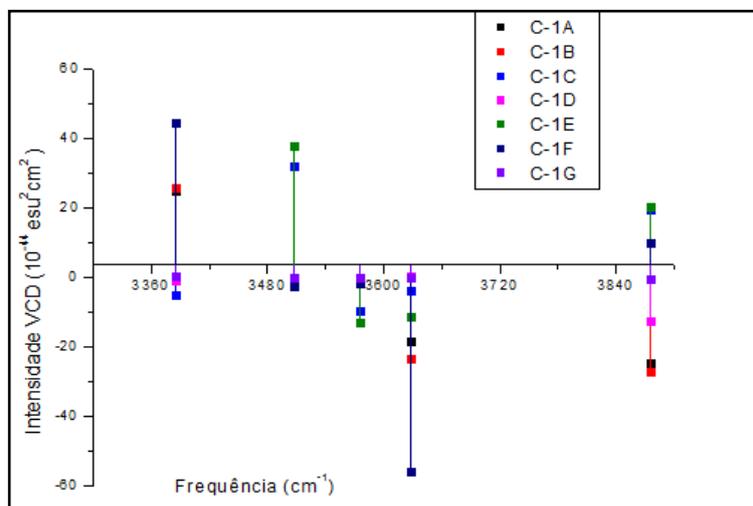


Figura 38: Intensidade VCD nos intervalos nos intervalos  $3400 \text{ cm}^{-1}$  à  $3800 \text{ cm}^{-1}$  dos complexos de C1, B3LYP/6-311++G(3df,3pd)

**Tabela 18: Propriedades espectroscópicas dos complexos de C1 no nível de cálculo B3LYP/6-311++G(d,p)**

MODOS	C1-A					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> / u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu(\text{OH}_{\text{free}})$	-	-	-	-	-	-
$\nu(\text{OH}_{\text{HB}})$	-	-	-	-	-	-
$\nu^a(\text{H}_2\text{O})$	3890	97,4	-27,1	75,9	0,3	0,4
$\nu^s(\text{H}_2\text{O})$	3664	289,8	-0,8	80,6	0,1	0,3
$\nu^a(\text{NH}_2)$	3583	5,7	0,1	38,5	0,7	0,8
$\nu^s(\text{NH}_2)$	3512	1,6	-0,2	93,8	0,07	0,1
$\nu(\text{OH}_{\text{C}_{\text{HB}}})$	3406	641,9	22,1	200,2	0,2	0,4
$\nu(\text{C}=\text{O}_{\text{HB}})$	1770	287,2	35,2	11,4	0,09	0,2
$\beta(\text{NH}_2)$	1678	22,3	-1,5	2,7	0,7	0,8
$\beta(\text{H}_2\text{O})$	1603	137,2	-106,08	7,5	0,7	0,8
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O})$	-	-	-	-	-	-
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O})$	-	-	-	-	-	-
MODOS	C1-B					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> / u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu(\text{OH}_{\text{free}})$	-	-	-	-	-	-
$\nu(\text{OH}_{\text{HB}})$	-	-	-	-	-	-
$\nu^a(\text{H}_2\text{O})$	3890	94,9	-29,7	77,4	0,3	0,4
$\nu^s(\text{H}_2\text{O})$	3651	311,5	-2,8	82,6	0,1	0,3
$\nu^a(\text{NH}_2)$	3592	6,1	0,2	38,4	0,7	0,8
$\nu^s(\text{NH}_2)$	3518	2,0	0,1	91,8	0,08	0,1
$\nu(\text{OH}_{\text{C}_{\text{HB}}})$	3388	679,1	22,2	191,9	0,2	0,4
$\nu(\text{C}=\text{O}_{\text{HB}})$	1764	286,9	37,0	7,9	0,2	0,3
$\beta(\text{NH}_2)$	1678	33,7	0,4	2,6	0,7	0,8
$\beta(\text{H}_2\text{O})$	1604	147,0	-119,2	7,5	0,7	0,8
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O})$	-	-	-	-	-	-
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O})$	-	-	-	-	-	-
MODOS	C1-C					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> / u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu(\text{OH}_{\text{free}})$	-	-	-	-	-	-
$\nu(\text{OH}_{\text{HB}})$	-	-	-	-	-	-
$\nu^a(\text{H}_2\text{O})$	3893	99,8	19,8	63,1	0,3	0,5
$\nu^s(\text{H}_2\text{O})$	3694	302,2	-10,1	130,7	0,2	0,3
$\nu^a(\text{NH}_2)$	3584	23,6	-9,2	71,3	0,5	0,7
$\nu^s(\text{NH}_2)$	3474	82,7	36,1	140,3	0,09	0,2
$\nu(\text{OH}_{\text{C}_{\text{HB}}})$	3754	67,7	-7,4	106,5	0,3	0,4
$\nu(\text{C}=\text{O}_{\text{HB}})$	1800	357,8	-21,9	12,2	0,1	0,2
$\beta(\text{NH}_2)$	-	-	-	-	-	-
$\beta(\text{H}_2\text{O})$	-	-	-	-	-	-
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O})$	1685	53,6	-48,1	3,7	0,5	0,7
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O})$	1618	89,3	54,0	7,9	0,7	0,8
-	-	-	-	-	-	-

(Continua)

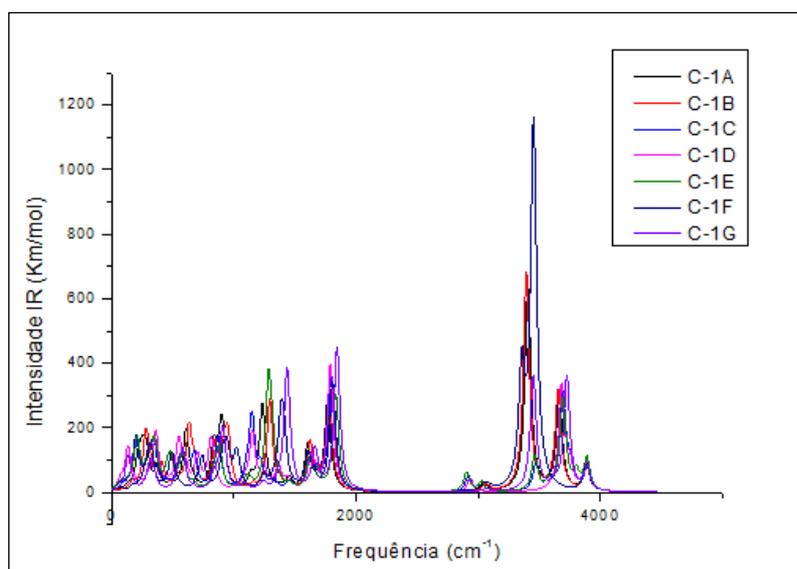
**Tabela 18 (Continuação da pág.77): Propriedades espectroscópicas dos complexos de C1 no nível de cálculo B3LYP/6-311++G(d,p)**

MODOS	C1-D					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> / u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu$ (OH <sub>free</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\nu$ (OH <sub>HB</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O)	3895	91,7	-12,9	70,7	0,3	0,5
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O)	3689	326,1	6,9	160,9	0,2	0,3
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3600	7,4	0,1	58,3	0,7	0,8
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3518	1,3	0,04	131,4	0,09	0,2
$\nu$ (OH <sub>C<sub>HB</sub></sub> )	3756	71,3	0,02	100,3	0,2	0,4
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1789	389,4	-11,0	11,5	0,2	0,3
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	1657	45,1	-19,2	3,7	0,7	0,8
$\beta$ (H <sub>2</sub> O)	1624	83,6	-25,0	9,2	0,7	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O)	-	-	-	-	-	-
MODOS	C1-E					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> / u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu$ (OH <sub>free</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\nu$ (OH <sub>HB</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O)	3894	101,4	20,6	67,4	0,3	0,5
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O)	3698	288,2	-17,8	122,0	0,2	0,3
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3579	25,7	-12,7	72,1	0,5	0,7
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3465	108,0	41,5	143,3	0,1	0,2
$\nu$ (OH <sub>C<sub>HB</sub></sub> )	3808	54,0	1,5	76,6	0,2	0,3
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1834	300,6	-17,8	16,8	0,2	0,3
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> O)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O)	1686	51,7	-49,4	3,1	0,6	0,7
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O)	1617	93,2	55,9	8,6	0,7	0,8
MODOS	C1-F					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> / u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu$ (OH <sub>free</sub> )	3882	83,7	10,7	88,9	0,2	0,4
$\nu$ (OH <sub>HB</sub> )	3450	1129,0	-75,5	48,9	0,6	0,7
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O)	-	-	-	-	-	-
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O)	3487*	7,8	-6,3	115,1	0,09	0,2
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3558	9,5	-1,8	-	-	-
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3487*	7,8	-6,3	115,1	0,09	0,2
$\nu$ (OH <sub>C<sub>HB</sub></sub> )	3355	355,5	54,9	60,1	0,7	0,8
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1814	338,7	23,9	15,7	0,3	0,5
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	1659	39,6	-2,7	4,3	0,7	0,8
$\beta$ (H <sub>2</sub> O)	1612	103,1	10,2	7,4	0,5	0,7
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O)	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-

(continua)

**Tabela 18 (continuação da pág.78): Propriedades espectroscópicas dos complexos de C1 no nível de cálculo B3LYP/6-311++G(d,p)**

MODOS	C1-G					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> / u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu(\text{OH}_{\text{free}})$	-	-	-	-	-	-
$\nu(\text{OH}_{\text{HB}})$	-	-	-	-	-	-
$\nu^a(\text{H}_2\text{O})$	3889	73,7	-0,2	40,3	0,5	0,7
$\nu^s(\text{H}_2\text{O})$	3720	356,2	0,1	186,2	0,2	0,3
$\nu^a(\text{NH}_2)$	3619	21,4	0,1	47,6	0,7	0,8
$\nu^s(\text{NH}_2)$	3543	1,2	-0,1	123,2	0,1	0,2
$\nu(\text{OH}_{\text{HB}}^{\text{C}})$	3444	357,3	0,1	86,9	0,1	0,2
$\nu(\text{C}=\text{O}_{\text{HB}})$	1828	444,3	-0,6	15,1	0,3	0,5
$\beta(\text{NH}_2)$	1664	34,1	0,1	4,1	0,7	0,8
$\beta(\text{H}_2\text{O})$	1643	99,5	0,02	7,1	0,4	0,5
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O})$	-	-	-	-	-	-
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O})$	-	-	-	-	-	-



**Figura 39: Intensidade infravermelha (km.mol<sup>-1</sup>) dos complexos de C1 no nível de cálculo B3LYP/6-311++G(d,p)**

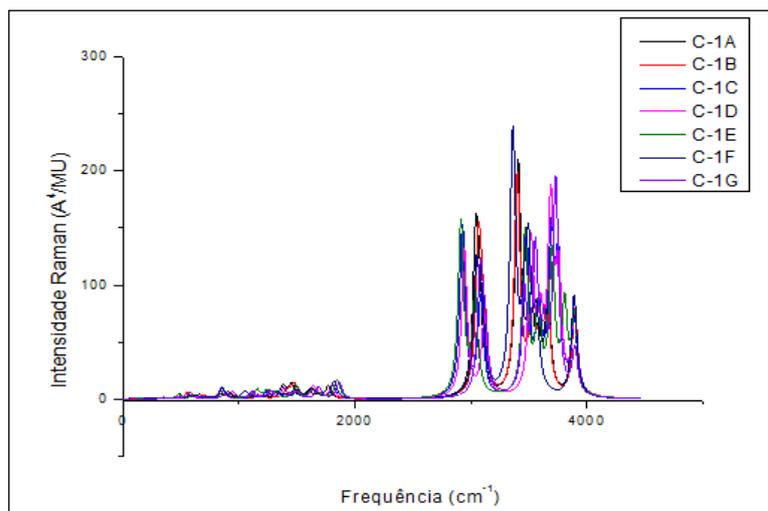


Figura 40: Intensidade Raman ( $\text{\AA}^4/\text{u.m.a.}$ ) dos complexos de C1 no nível de cálculo B3LYP/6-311++G(d,p)

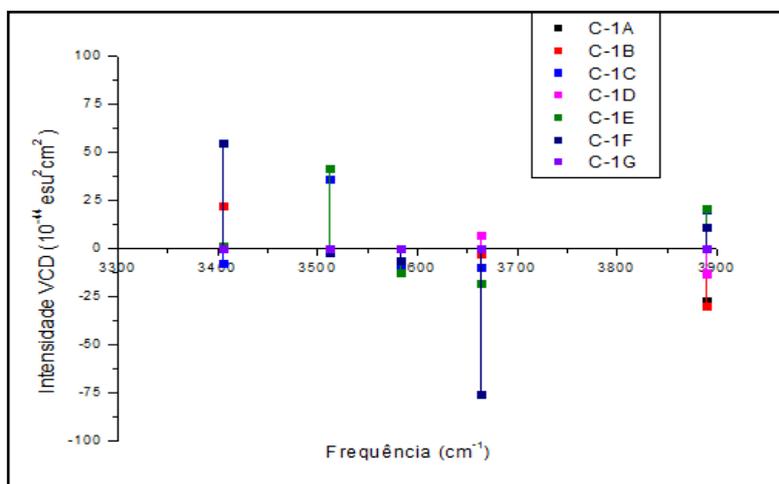


Figura 41: Intensidade VCD nos intervalos  $1600\text{ cm}^{-1}$  à  $1800\text{ cm}^{-1}$  dos complexos de C1 no nível de cálculo B3LYP/6-311++G(d,p)

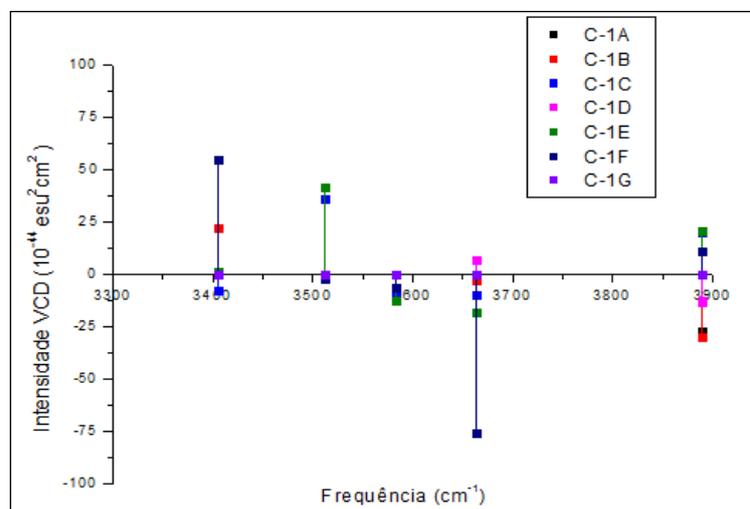
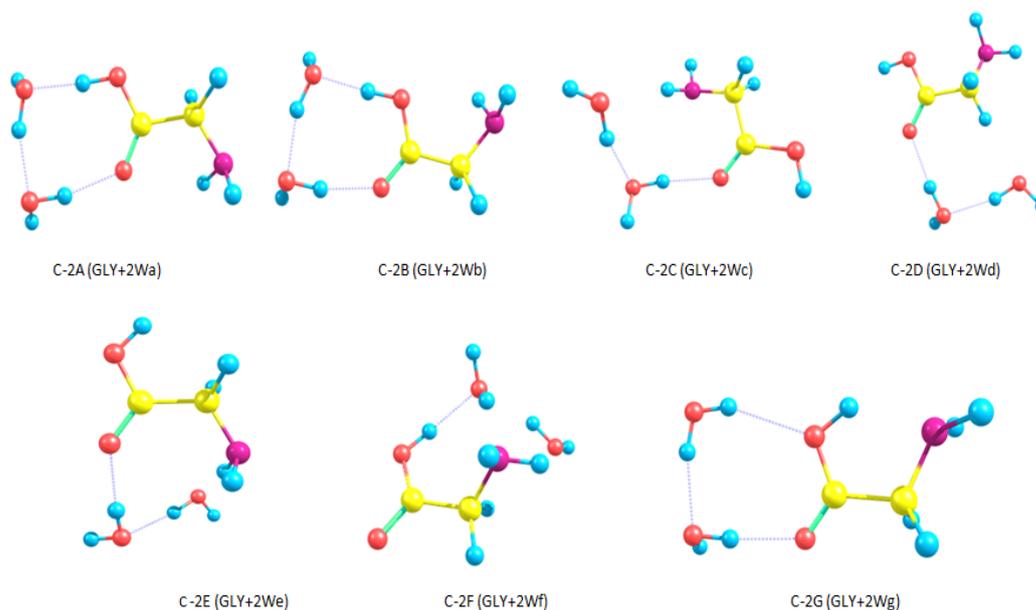


Figura 42: Intensidade VCD nos intervalos  $3400\text{ cm}^{-1}$  à  $3800\text{ cm}^{-1}$  dos complexos de C1 no nível de cálculo B3LYP/6-311++G(d,p)

- C2: compostos de uma molécula de glicina e duas moléculas de água



**Figura 43: conformêros otimizados de uma molécula de glicina e duas moléculas de água**

Obs: A partir deste grupo, os níveis de cálculo B3LYP/aug-cc-pVTZ, B3LYP/6-311++G(3df,3pd) e B3LYP/6-311++G(d,p) estão nos anexos 1, 2 e 3, respectivamente, com a média dos resultados dos compostos. Isto porque, como observado no conjunto 01 do grupo 01 (C1) os resultados das propriedades foram semelhantes.

#### A) Propriedades estruturais e eletrônicas

São destacados nesse item as distâncias (Å) entre ligações de C=O,  $O^{\text{COOH}} \dots H^{\text{W}}$ ,  $H^{\text{COOH}} \dots O^{\text{W}}$  e  $H^{\text{NH}} \dots O^{\text{W}}$ ; ângulos (°) das ligações  $H_2O$ , O-C=O, C=O...H<sup>W</sup> e CO-H, os momentos de dipolos (Debye - D) dos complexos otimizados de uma molécula de glicina e duas moléculas de água.

##### A1) Distâncias e Ângulos

**Tabela 19: propriedades geométricas dos complexos otimizados de C2 no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

Distância (Å)							
Ligações	C-2A	C-2B	C-2C	C-2D	C-2E	C-2F	C-2G
C=O	1,22	1,22	1,21	1,22	1,21	1,21	1,21
H <sup>OH</sup> ...O <sup>w</sup>	1,66	1,65	2,09	-	-	1,84	-
O...H <sup>w</sup>	1,79	1,78	1,88	1,84	1,84	-	1,91
O <sup>wA</sup> ...H <sup>wB</sup>	1,76	1,75	1,81	1,84	1,83	1,99	1,96
Ângulo (°)							
Ligações	C-2A	C-2B	C-2C	C-2D	C-2E	C-2F	C-2G
H <sub>2</sub> O A	106,2	106,3	104,7	105,3	105,1	106,0	105,1
H <sub>2</sub> O B	106,8	106,7	105,4	105,4	105,7	107,8	102,9
O-C=O	124,8	124,6	121,6	121,4	118,0	120,7	123,3
C=O...H <sup>w</sup>	134,0	134,5	168,0	128,7	138,2	-	104,6
CO-H	112,4	112,0	107,3	107,2	110,6	113,1	127,5

## A2) Momento de dipolo

**Tabela 20: Momento de dipolo (em debye, D) dos compostos otimizados de C2 no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

Níveis de cálculo	C-2 A	C-2B	C-2C	C-2D	C-2E	C-2F	C-2G
B3LYP/ aug-cc-pVDZ	2,50	2,49	1,68	1,86	1,78	5,57	9,10
B3LYP/ aug-cc-pVTZ	2,49	2,46	1,66	1,84	1,77	5,58	9,01
B3LYP/ 6-311++G(3df,3pd)	2,54	2,49	1,64	1,85	1,78	5,55	8,97
B3LYP/ 6-311++G(d,p)	2,64	2,54	1,67	1,87	1,76	5,58	9,12

Mesmo acrescentando molécula aos complexos de C1, é visto que a maioria dos valores de distância e ângulos não varia (tabela 19). Porém, ligações não vistas antes, como os dois valores de ângulos para a água (com valores acima ou semelhante a da molécula de água isolada, como, por exemplo, 107,8° para o C2 F) são observadas e esperadas; e isso se deve as novas formações moleculares.

O momento de dipolo, para alguns complexos como C2 A, C2 B, C2F e C2G, aumenta gradativamente de acordo com a adição da molécula de água nos compostos C1, o que também já é esperado devido as possíveis ligações

cíclicas. Os outros (C2 C, C2 D e C2 E) permanecem com valores semelhantes ao C1C, C1D C1E em torno de 1,61D à 1,82 D (tabela 20).

## B) Propriedades energéticas

Neste item é destacado a energia de interação calculada, energia zero *point*, energia de interação com counterpoise, energia de relaxação (respectivamente:  $\Delta E$ ,  $\Delta E_{cp}$ ,  $\Delta E_{ZPE}$ ,  $\Delta E_{rel}$ ) em kcal/mol; e termos de RELAXAÇÃO e BSSE dos complexos de 1Gly e 2H<sub>2</sub>O.

**Tabela 21: propriedades energéticas dos complexos otimizados de C2 no nível B3LYP/aug-cc-pVDZ**

	<b>C-2A</b>	<b>C-2B</b>	<b>C-2C</b>	<b>C-2D</b>	<b>C-2E</b>	<b>C-2F</b>	<b>C-2G</b>
$\Delta E$	-22,34	-22,43	-15,83	-13,92	-15,59	-18,23	-12,17
$\Delta E_{ZPE}$	4,69	4,54	4,35	3,94	4,33	4,71	3,80
$\Delta E_{cp}$	-21,37	-22,12	-14,91	-13,05	-14,74	-16,97	-11,54
$\Delta E_{rel}$	-20,05	-20,59	-13,83	-13,21	-14,79	-12,15	-11,79
RELAXAÇÃO	2,29	1,84	2,00	0,71	0,80	6,08	0,38
BSSE	-0,97	-0,31	-0,35	-0,87	-0,85	1,26	-0,63

De forma análoga as propriedades estruturais (tabela 19), os valores para as propriedades energéticas dos complexos do conjunto C2 do grupo 02 (tabela 21) aumentaram gradativamente, devido a adição de uma molécula de água aos complexos de C1. Porém, a configuração mais estável para o conjunto C2 é o complexo C2 A com energia de complexação -22,34kcal/mol e menos estável o complexo C2 G com  $\Delta E=-12,17$  kcal/mol, sendo este último apresentando uma ligação cíclica o que não era mostrado em C1 G.

Para esse conjunto também é verificada a anomalia em relação a relaxação para o complexo C2 F, em torno de 6,08 kcal/mol. E essa mesma estrutura mostra valores altos de BSSE e energia do ponto zero (1,26 kcal/mol e 4,71 kcal/mol, respectivamente) para esse conjunto de conformêros.

## C) Estudo vibracional dos espectros IR, Raman e VCD

Neste item também é destacado os modos normais de vibração dos complexos de 1Gly e 2H<sub>2</sub>O através dos dados de frequências (cm<sup>-1</sup>), intensidade

IR ( $\text{km.mol}^{-1}$ ) e intensidade VCD ( $10^{-44} \text{esu}^2\text{cm}^2$ ) dos modos normais selecionados de complexos de 1Gly e 2H<sub>2</sub>O.

**Tabela 22: Propriedades espectroscópicas dos complexos de C2 no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

MODOS	C2-A					
	Frequência ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensidade IR ( $\text{km.mol}^{-1}$ )	Intensidade VCD ( $10^{-44} \text{esu}^2\text{cm}^2$ )	Intensidade Raman ( $\text{Å}^4/\text{u.m.a.}$ )	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O A)	3871	88,6	22,5	81,4	0,1	0,2
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O B)	3867	78,7	-1,5	72,4	0,3	0,4
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O A)	3504	961,6	-15,8	95,4	0,5	0,6
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O B)	3415	665,1	51,4	111,9	0,1	0,2
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3571	4,2	0,08	35,6	0,7	0,8
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3497	16,0	-1,5	102,7	0,03	0,06
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3119	1259,7	-44,3	262,6	0,2	0,3
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1741	314,5	-94,7	15,0	0,09	0,2
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	1658	21,0	15,1	2,4	0,6	0,7
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B)	1650	94,3	112,7	2,6	0,3	0,4
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B)	1632	42,37	53,3	2,5	0,5	0,6
MODOS	C2-B					
	Frequência ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensidade IR ( $\text{km.mol}^{-1}$ )	Intensidade VCD ( $10^{-44} \text{esu}^2\text{cm}^2$ )	Intensidade Raman ( $\text{Å}^4/\text{u.m.a.}$ )	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O A)	3871	88,9	24,7	85,2	0,1	0,3
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O B)	3866	76,5	-1,2	70,5	0,3	0,4
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O A)	3492	1033,3	-22,0	118,2	0,3	0,4
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O B)	3397	667,8	70,0	115,9	0,1	0,2
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3577	4,7	-0,08	36,0	0,7	0,8
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3502	5,0	-0,8	87,3	0,1	0,2
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3094	1305,2	-34,2	238,4	0,2	0,4
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1734	301,0	-105,5	12,2	0,1	0,2
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	1655	25,1	-15,5	2,3	0,6	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B)	1651	113,4	161,0	2,7	0,3	0,5
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B)	1632	50,1	55,5	2,8	0,5	0,6
MODOS	C2-C					
	Frequência ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensidade IR ( $\text{km.mol}^{-1}$ )	Intensidade VCD ( $10^{-44} \text{esu}^2\text{cm}^2$ )	Intensidade Raman ( $\text{Å}^4/\text{u.m.a.}$ )	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O A)	3864	90,1	-28,9	58,4	0,3	0,4
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O B)	3868	62,1	12,4	84,6	0,2	0,3
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O A)	3607	563,6	-58,4	125,2	0,3	0,4
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O B)	3501	572,5	20,8	89,3	0,2	0,3
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3580	30,7	-20,0	85,1	0,4	0,6
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3438	127,8	38,5	214,6	0,09	0,2
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3745	69,0	-2,8	104,3	0,2	0,4
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1793	376,7	-3,6	15,3	0,1	0,2

(continua)

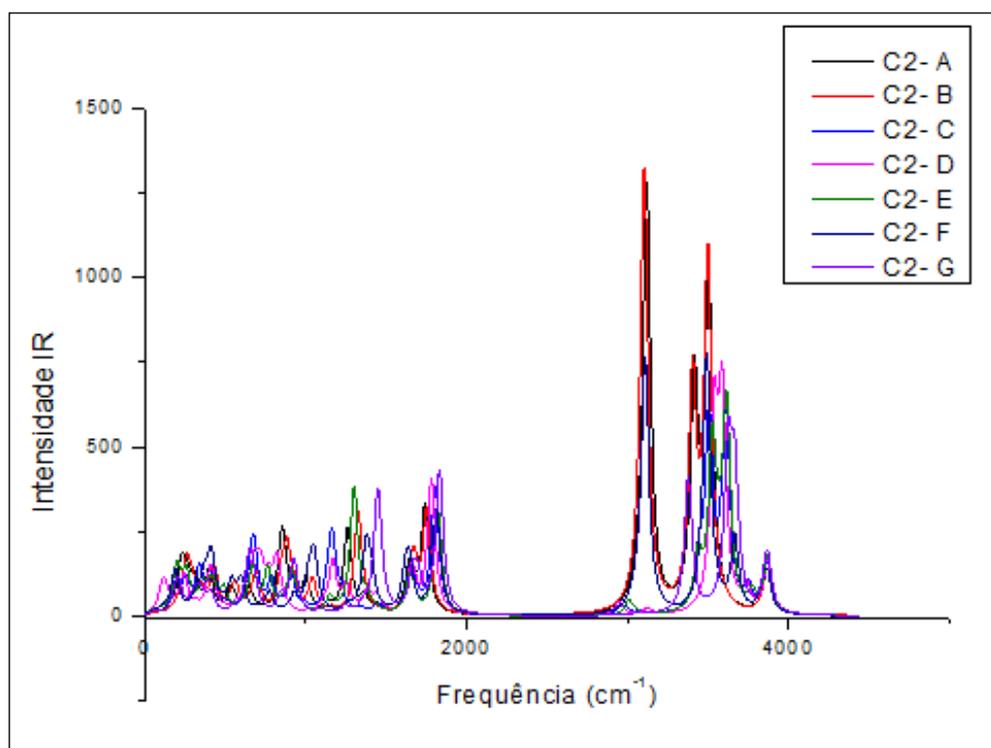
**Tabela 22 (continuação pág.84): Propriedades espectroscópicas dos complexos de C2 no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

$\beta(\text{NH}_2)$	-	-	-	-	-	-
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O A}/\text{H}_2\text{O B})$	1680	25,9	2,0	1,5	0,7	0,8
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{OA}/\text{H}_2\text{O B})$	1655	25,5	8,9	0,8	0,5	0,6
$\beta(\text{H}_2\text{O A}/\text{H}_2\text{O B})$	1637	112,3	-13,5	0,7	0,7	0,8
<b>C2-D</b>						
MODOS	Frequência ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensidade IR ( $\text{km.mol}^{-1}$ )	Intensidade VCD ( $10^{-44} \text{esu}^2\text{cm}^2$ )	Intensidade Raman ( $\text{\AA}^4/\text{u.m.a.}$ )	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a(\text{H}_2\text{O A})$	3865	95,7	-28,8	59,2	0,2	0,4
$\nu^a(\text{H}_2\text{O B})$	3871	62,1	10,6	89,9	0,2	0,3
$\nu^s(\text{H}_2\text{O A})$	3585	598,7	-57,7	91,3	0,5	0,7
$\nu^s(\text{H}_2\text{O B})$	3534	551,6	58,4	208,1	0,06	0,1
$\nu^a(\text{NH}_2)$	3595	6,6	1,2	55,2	0,7	0,8
$\nu^s(\text{NH}_2)$	3507	1,2	-1,7	138,8	0,08	0,1
$\nu(\text{OH}^{\text{C}}_{\text{HB}})$	3737	69,2	-0,8	104,9	0,2	0,4
$\nu(\text{C}=\text{O}_{\text{HB}})$	1768	397,9	-25,0	15,1	0,1	0,3
$\beta(\text{NH}_2)$	-	-	-	-	-	-
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O A}/\text{H}_2\text{O B})$	-	-	-	-	-	-
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{OA}/\text{H}_2\text{O B})$	1638	28,5	-14,1	1,0	0,7	0,8
$\beta(\text{H}_2\text{O A}/\text{H}_2\text{O B})$	1659	43,6	42,0	1,0	0,3	0,5
$\beta(\text{H}_2\text{O A}/\text{H}_2\text{O B})$	1640	74,5	-24,3	3,6	0,6	0,7
<b>C2-E</b>						
MODOS	Frequência ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensidade IR ( $\text{km.mol}^{-1}$ )	Intensidade VCD ( $10^{-44} \text{esu}^2\text{cm}^2$ )	Intensidade Raman ( $\text{\AA}^4/\text{u.m.a.}$ )	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a(\text{H}_2\text{O A})$	3867	102,8	-47,8	57,1	0,4	0,5
$\nu^a(\text{H}_2\text{O B})$	3868	65,8	27,2	91,0	0,1	0,2
$\nu^s(\text{H}_2\text{O A})$	3611	596,6	-92,3	119,8	0,3	0,5
$\nu^s(\text{H}_2\text{O B})$	3522	477,5	52,4	106,1	0,1	0,2
$\nu^a(\text{NH}_2)$	3565	69,1	-20,4	52,3	0,4	0,6
$\nu^s(\text{NH}_2)$	3434	150,5	-9,5	193,4	0,1	0,2
$\nu(\text{OH}^{\text{C}}_{\text{HB}})$	3771	50,0	1,6	89,2	0,2	0,3
$\nu(\text{C}=\text{O}_{\text{HB}})$	1810	315,1	-14,1	18,3	0,2	0,3
$\beta(\text{NH}_2)$	-	-	-	-	-	-
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O A}/\text{H}_2\text{O B})$	1675	5,3	4,6	1,4	0,5	0,6
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{OA}/\text{H}_2\text{O B})$	1653	45,4	36,2	0,8	0,5	0,6
$\beta(\text{H}_2\text{O A}/\text{H}_2\text{O B})$	1634	80,0	-35,0	1,3	0,7	0,8
$\beta(\text{H}_2\text{O A}/\text{H}_2\text{O B})$	-	-	-	-	-	-
<b>C2-F</b>						
MODOS	Frequência ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensidade IR ( $\text{km.mol}^{-1}$ )	Intensidade VCD ( $10^{-44} \text{esu}^2\text{cm}^2$ )	Intensidade Raman ( $\text{\AA}^4/\text{u.m.a.}$ )	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a(\text{H}_2\text{O A})$	3853	73,6	4,5	94,2	0,2	0,3
$\nu^a(\text{H}_2\text{O B})$	3881	89,1	6,6	74,2	0,3	0,4
$\nu^s(\text{H}_2\text{O A})$	3113	741,5	-145,1	174,8	0,2	0,3
$\nu^s(\text{H}_2\text{O B})$	3674	216,7	5,0	114,9	0,1	0,2
$\nu^a(\text{NH}_2)$	3559	20,2	5,0	47,5	0,8	0,8
$\nu^s(\text{NH}_2)$	3476	4,6	-13,7	119,1	0,07	0,1
$\nu(\text{OH}^{\text{C}}_{\text{HB}})$	3498	760,1	13,6	94,9	0,3	0,5
$\nu(\text{C}=\text{O}_{\text{HB}})$	1810	311,1	26,5	17,5	0,3	0,5
$\beta(\text{NH}_2)$	-	-	-	-	-	-

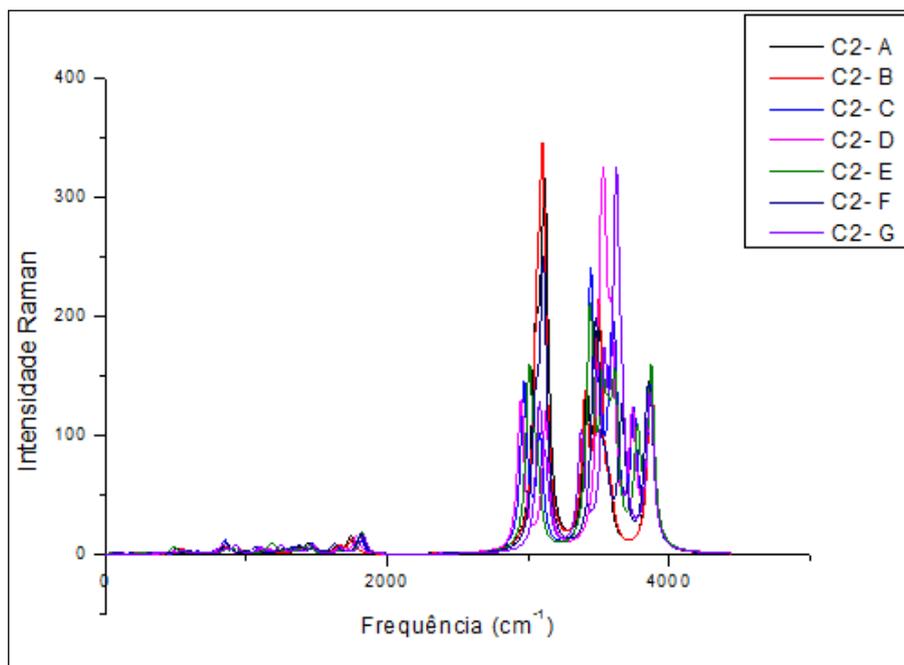
(continua)

**Tabela 22 (continuação pág.85): Propriedades espectroscópicas dos complexos de C2 no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O A}/\text{H}_2\text{O B})$	1625	47,0	2,5	4,2	0,7	0,8
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{OA}/\text{H}_2\text{O B})$	1614	69,0	-79,8	3,0	0,7	0,8
$\beta(\text{H}_2\text{O A}/\text{H}_2\text{O B})$	1643	112,4	66,9	1,6	0,7	0,8
$\beta(\text{H}_2\text{O A}/\text{H}_2\text{O B})$	-	-	-	-	-	-
	<b>C2-G</b>					
MODOS	Frequência ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensidade IR ( $\text{km.mol}^{-1}$ )	Intensidade VCD ( $10^{-44} \text{esu}^2\text{cm}^2$ )	Intensidade Raman ( $\text{Å}^4/\text{u.m.a.}$ )	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a(\text{H}_2\text{O A})$	3868	105,1	16,3	53,9	0,3	0,4
$\nu^a(\text{H}_2\text{O B})$	3851	91,2	-2,0	85,8	0,3	0,4
$\nu^s(\text{H}_2\text{O A})$	3658	379,8	-29,5	60,7	0,5	0,7
$\nu^s(\text{H}_2\text{O B})$	3617	426,1	36,4	239,8	0,1	0,2
$\nu^a(\text{NH}_2)$	3614	21,2	3,2	47,9	0,7	0,8
$\nu^s(\text{NH}_2)$	3531	4,1	0,5	136,2	0,08	0,2
$\nu(\text{OH}^{\text{C}}_{\text{HB}})$	3368	405,5	3,6	94,8	0,1	0,2
$\nu(\text{C}=\text{O}_{\text{HB}})$	1811	423,9	11,8	14,7	0,3	0,4
$\beta(\text{NH}_2)$	1648	33,1	0,5	-	-	-
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O A}/\text{H}_2\text{O B})$	-	-	-	3,9	0,5	0,7
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{OA}/\text{H}_2\text{O B})$	-	-	-	1,0	0,6	0,7
$\beta(\text{H}_2\text{O A}/\text{H}_2\text{O B})$	1677	96,8	-31,5	-	-	-
$\beta(\text{H}_2\text{O A}/\text{H}_2\text{O B})$	1641	70,4	51,2	0,8	0,7	0,8



**Figura 44: Intensidade no infravermelho ( $\text{km.mol}^{-1}$ ) dos complexos otimizados de C2 no nível B3LYP/aug-cc-pVDZ**



**Figura 45: Intensidade Raman ( $\text{Å}^4/\text{u.m.a.}$ ) dos complexos otimizados C2 no nível B3LYP/aug-cc-pVDZ**

De acordo com os dados da tabela 22 é verificado que os maiores valores para todas as propriedades espectroscópicas calculadas foi para o complexo C2 B: intensidade no infravermelho  $1305,2 \text{ km.mol}^{-1}$  (figura 44) no modo vibracional de estiramento simétrico da hidroxila do ácido carboxílico,  $\nu(\text{OH}^{\text{C}}_{\text{HB}})$ ; a intensidade Raman,  $238,4 \text{ Å}^4/\text{MU}$  também no modo  $\nu(\text{OH}^{\text{C}}_{\text{HB}})$ , disposta visualmente na figura 45; e a intensidade VCD com  $55 \times 10^{-44} \text{ esu}^2\text{cm}^2$  e  $161,0 \times 10^{-44} \text{ esu}^2\text{cm}^2$  ambos valores para o modo de dobramento da duas águas simultaneamente (representadas graficamente nas figuras 46 e 47).

Interessante comentar que nessa mesma perspectiva, os menores valores dessas propriedades espectroscópicas estão também para o C2 B ( $4,7 \text{ km.mol}^{-1}$ ,  $2,3 \text{ Å}^4/\text{u.m.a.}$  e  $-105,5 \times 10^{-44} \text{ esu}^2\text{cm}^2$  nos intervalos  $1600 \text{ cm}^{-1}$  à  $1800 \text{ cm}^{-1}$ ), exceto para a intensidade VCD nos intervalos  $3400 \text{ cm}^{-1}$  à  $3800 \text{ cm}^{-1}$  no nível de cálculo B3LY/aug-cc-pVDZ (sendo o C2 F com  $-145,1 \times 10^{-44} \text{ esu}^2\text{cm}^2$ ).

Esses valores, de forma aproximada, se repetem aos outros níveis de cálculos como dispostos nos anexos A1, A2 e A3.

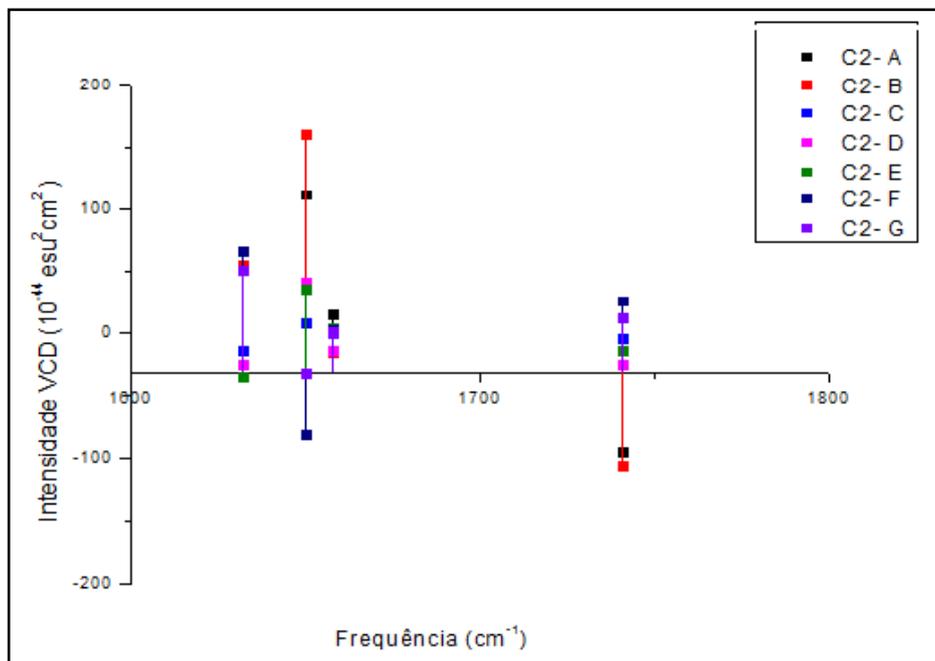


Figura 46: Intensidade VCD nos intervalos 1600 cm<sup>-1</sup> à 1800 cm<sup>-1</sup> dos complexos de C2 no nível de cálculo B3LY/aug-cc-pVDZ

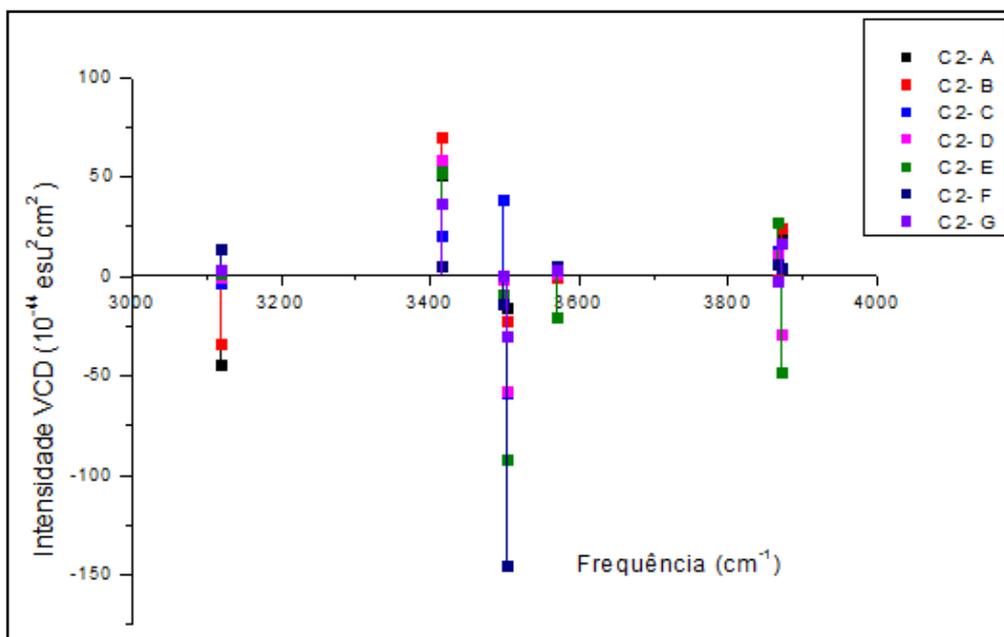
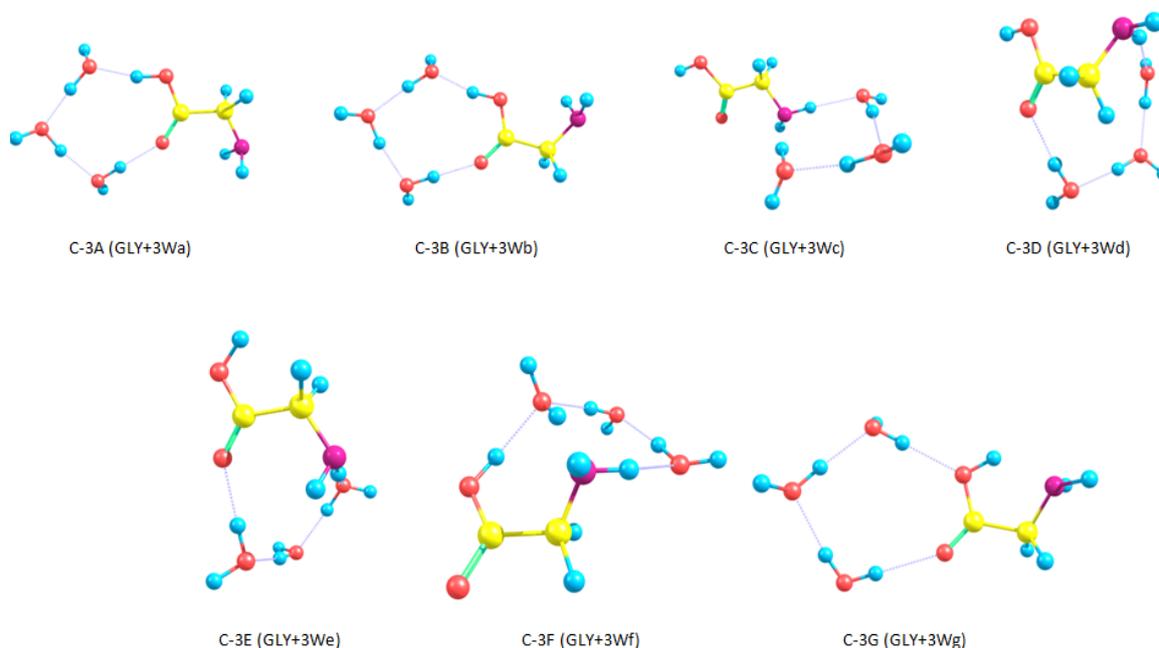


Figura 47: Intensidade VCD nos intervalos 3400cm<sup>-1</sup> à 3800 cm<sup>-1</sup> dos complexos de C2, no nível de cálculo B3LY/aug-cc-pVDZ

- C3- compostos otimizados de uma molécula de glicina e três moléculas de água.



**Figura 48: Compostos otimizados de C3 no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

#### A) Propriedades estruturais e eletrônicas

São destacados nesse item as distâncias (Å) entre ligações de C=O,  $O^{\text{COOH}} \dots H^W$ ,  $H^{\text{COOH}} \dots O^W$  e  $H^{\text{NH}} \dots O^W$ ; ângulos ( $^\circ$ ) das ligações  $H_2O$ , O-C=O, C=O...H<sup>W</sup> e CO-H, os momentos de dipolos (D) dos complexos otimizados de uma molécula de glicina e duas molécula de água (1Gly e 3H<sub>2</sub>O). Segue no nível B3LYP/aug-cc-pVDZ.

É visto nesse item que para o conjunto C3, os valores das distâncias e dos ângulos pressupostos permanecem semelhantes. Inclusive o ângulo C=O...H<sup>W</sup> para o composto C3 F continua não apresentando valor (tabela 29), e nesse novo conjunto, o conformêro C3 F se otimizou com uma ligação cíclica em que as águas adicionadas ficaram entre o grupo carboxílico da glicina e o grupo funcional NH<sub>2</sub>.

##### A1) Distâncias e Ângulos

**Tabela 23: Propriedades estruturais dos complexos de C3 no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

Distância (Å)							
Ligações	C-3A	C-3B	C-3C	C-3D	C-3E	C-3F	C-3G
C=O	1,22	1,22	1,21	1,22	1,21	1,21	1,21
H <sup>OH</sup> ...O <sup>w</sup>	1,64	1,64	-	-	-	1,87	-
O...H <sup>w</sup>	1,77	1,77	-	1,79	1,80	-	2,11
O <sup>WA</sup> ...H <sup>wC</sup>	1,72	1,71	1,75	1,76	1,78	1,81	1,96
O <sup>WB</sup> ...H <sup>wC</sup>	1,70	1,70	1,78	1,79	1,79	1,83	1,86
Ângulos (°) dos complexos de 1Gly e 2H <sub>2</sub> O							
Ligações	C-3A	C-3B	C-3C	C-3D	C-3E	C-3F	C-3G
H <sub>2</sub> O A	105,7	105,7	106,2	105,5	105,7	106,0	104,2
H <sub>2</sub> O B	106,1	105,9	105,6	105,5	105,2	107,5	105,0
H <sub>2</sub> O C	105,8	105,8	105,5	105,7	105,4	105,9	105,2
O-C=O	125,0	124,8	123,0	121,4	118,4	120,5	123,1
C=O...H <sup>w</sup>	150,0	151,2	-	124,6	138,3	-	150,4
CO-H	113,4	113,0	107,1	106,8	110,5	113,3	104,4

## A2) Momento de dipolo

**Tabela 24: Momento de dipolo, em debye-D, dos complexos otimizados de C3 no nível B3LYP/aug-cc-pVDZ**

Níveis de cálculos	C-3A	C-3B	C-3C	C-3D	C-3E	C-3F	C-3G
B3LYP/ aug-cc-pVDZ	1,50	1,36	1,08	1,40	2,10	5,14	1,8
B3LYP/ aug-cc-pVTZ	1,50	1,35	1,07	1,42	2,08	5,15	1,8
B3LYP/ 6-311++G(3df,3pd)	1,51	1,37	1,10	1,39	2,09	5,16	1,9
B3LYP/ 6-311++G(d,p)	1,67	1,48	1,09	1,43	2,08	5,14	1,0

Para os valores de momento de dipolo, dispostos na tabela 24, os valores foram semelhantes aos valores calculados para o conjunto C1. Conforme dados, o complexo C3 F mostrou o maior valor de momento de dipolo, com 5.14D.

## B) Propriedades energéticas

**Tabela 25: Propriedades energéticas dos complexos otimizados de C3 no nível de B3LYP/aug-cc-pVDZ**

	<b>C-3A</b>	<b>C-3B</b>	<b>C-3C</b>	<b>C-3D</b>	<b>C-3E</b>	<b>C-3F</b>	<b>C-3G</b>
$\Delta E$	-31,99	-30,48	-27,61	-24,71	-24,22	-28,92	-17,11
$\Delta E_{ZPE}$	6,84	6,86	7,08	6,63	6,66	6,99	5,99
$\Delta E_{cp}$	-30,59	-31,44	-26,15	-23,28	-22,94	-27,28	-16,16
$\Delta E_{rel}$	-29,06	-29,70	-26,08	-22,31	-22,94	-22,59	-16,78
RELAXAÇÃO	2,93	0,78	1,53	2,40	1,28	6,32	0,32
BSSE	-1,40	-0,96	-1,47	-1,44	-1,28	-1,64	0,95

Na tabela 25 os níveis de energia calculados para o conjunto C3 também são consideráveis. A configuração mais estável foi o complexo C3 A com energia de complexação -31,99 kcal/mol e menos estável foi o complexo C1 G com  $\Delta E = -17,11$  kcal/mol.

O C3 A é um novo conformêro advindo da adição de uma molécula de água do composto molecular C2 A, em que é perceptível uma formação cíclica em torno do ácido carboxílico.

Nesse conjunto, os complexos apresentam valores consideráveis de energia (JENSEN e GORDON, 2005) e o composto C3 F permanece com valor anômalo na relaxação com 6,32 kcal/mol, com BSSE de -1,64 kcal/mol. Logo, para glicina até três moléculas de água os valores são aceitos conforme os efeitos da microsolvatação de acordo com a literatura estudada (BALABIN, 2010).

## C) Estudo vibracional dos espectros IR, Raman e VCD

Neste item também é destacado os modos normais de vibração dos complexos de 1Gly e 2H<sub>2</sub>O através dos dados de frequências (cm<sup>-1</sup>), intensidade IR (km.mol<sup>-1</sup>) e intensidade VCD (10<sup>-44</sup> esu<sup>2</sup>cm<sup>2</sup>) dos modos normais selecionados de complexos de 1Gly e 2H<sub>2</sub>O.

**Tabela 26: Propriedades espectroscópicas dos complexos otimizados de C3 no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

MODOS	C3-A					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> / u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O A)	3870	93,3	3,1	64,8	0,2	0,3
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O B)	3865	67,9	20,6	83,8	0,1	0,2
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O C)	3862	72,5	-23,1	59,6	0,2	0,4
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O A)	3533	879,3	-1,3	132,3	0,3	0,5
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O B)	3399	1008,7	-191,0	60,5	0,4	0,6
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O C)	3313	947,8	226,0	147,1	0,1	0,2
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3569	3,9	0,1	35,0	0,7	0,8
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3495	1,0	-0,08	96,5	0,05	0,1
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3087	1541,3	-44,6	67,9	0,6	0,8
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1741	381,5	-25,5	18,9	0,1	0,2
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	1657	9,8	1,8	2,7	0,6	0,7
$\beta$ (NH <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B / H <sub>2</sub> O C)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B / H <sub>2</sub> O C)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B / H <sub>2</sub> O C)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B / H <sub>2</sub> O C)	1670	45,7	-61,0	3,0	0,2	0,3
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B / H <sub>2</sub> O C)	1648	54,8	126,6	0,4	0,7	0,8
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B / H <sub>2</sub> O C)	1629	58,7	-45,6	0,7	0,7	0,8
MODOS	C3-B					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> / u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O A)	3870	96,0	5,8	68,3	0,2	0,3
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O B)	3865	64,6	26,1	82,7	0,1	0,2
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O C)	3862	73,0	-29,4	57,9	0,3	0,4
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O A)	3526	943,9	-6,8	145,4	0,3	0,5
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O B)	3388	1019,8	-220,1	59,9	0,4	0,6
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O C)	3299	947,6	278,6	154,0	0,1	0,2
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3576	4,5	-0,3	35,9	0,7	0,8
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3501	6,6	-0,1	97,7	0,06	0,1
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3058	1626,3	-83,5	257,2	0,2	0,4
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1733	371,7	-24,0	16,3	0,2	0,3
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	1657	30,2	-1,7	2,5	0,6	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B / H <sub>2</sub> O C)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B / H <sub>2</sub> O C)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B / H <sub>2</sub> O C)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B / H <sub>2</sub> O C)	1671	58,2	-65,5	3,7	0,2	0,3
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B / H <sub>2</sub> O C)	1649	51,0	112,5	0,5	0,7	0,8
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B / H <sub>2</sub> O C)	1629	56,6	-29,1	0,8	0,7	0,8
MODOS	C3-C					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> / u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O A)	3861	61,4	3,2	67,1	0,2	0,3
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O B)	3864	62,0	66,0	72,9	0,1	0,3
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O C)	3872	60,6	5,2	95,2	0,2	0,3

(continua)

**Tabela 26 (continuação da pág.92): propriedades espectroscópicas dos complexos otimizados de C3 no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O A)	3127	1204,9	-172,7	278,9	0,1	0,3
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O B)	3465	598,2	71,6	71,5	0,6	0,8
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O C)	3380	490,2	218,8	263,7	0,1	0,2
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3539	67,0	20,1	43,1	0,4	0,6
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3405	775,3	-285,9	34,8	0,2	0,4
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3744	72,1	3,3	118,3	0,2	0,4
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1807	282,0	-133,7	11,2	0,1	0,2
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1676	12,1	47,3	1,0	0,5	0,7
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1653	42,0	-102,8	0,6	0,6	0,7
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1637	89,3	93,9	0,5	0,7	0,8
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	-	-	-	-	-	-
<b>C3-D</b>						
MODOS	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> / u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O A)	3866	79,5	70,0	99,3	0,08	0,1
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O B)	3876	61,0	-75,1	80,1	0,2	0,3
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O C)	3865	79,9	-103,1	38,8	0,7	0,8
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O A)	3507	255,6	-108,3	136,3	0,4	0,6
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O B)	3498	1104,5	270,7	17,7	0,7	0,8
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O C)	3410	687,0	60,6	300,6	0,06	0,1
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3575	31,4	-9,4	82,5	0,4	0,6
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3460	248,4	-326,2	95,4	0,09	0,2
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3735	65,0	44,0	99,4	0,2	0,4
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1747	400,2	-36,4	10,7	0,1	0,2
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1671	50,9	110,3	2,0	0,3	0,5
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1661	5,3	-25,1	3,0	0,7	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1651	42,0	-77,1	0,09	0,4	0,6
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1634	56,0	14,9	0,9	0,7	0,8
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	-	-	-	-	-	-
<b>C3-E</b>						
MODOS	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> / u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O A)	3868	95,0	-34,8	92,3	0,1	0,3
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O B)	3866	71,4	59,7	57,3	0,2	0,3
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O C)	3865	61,5	-35,7	59,3	0,3	0,5
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O A)	3558	603,2	82,0	126,9	0,3	0,5
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O B)	3450	797,7	152,6	49,6	0,1	0,2
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O C)	3419	130,5	50,4	351,5	0,08	0,1
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3569	57,0	45,4	39,8	0,5	0,7
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3450	797,7	152,6	49,6	0,1	0,2
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3772	51,0	-0,5	91,3	0,2	0,3
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1805	340,0	9,6	17,2	0,8	0,3
						(continua)

**Tabela 26 (continuação da pág.93): propriedades espectroscópicas dos complexos otimizados de C3 no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

$\beta(\text{NH}_2)$	-	-	-	-	-	-
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O A}/\text{H}_2\text{O B}/\text{H}_2\text{O C})$	1674	1,8	10,0	1,6	0,7	0,8
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{OA}/\text{H}_2\text{O B}/\text{H}_2\text{O C})$	1660	17,3	-36,9	0,4	0,4	0,6
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{OA}/\text{H}_2\text{O B}/\text{H}_2\text{O C})$	1647	26,3	63,6	1,1	0,3	0,5
$\beta(\text{H}_2\text{O A}/\text{H}_2\text{O B}/\text{H}_2\text{O C})$	1631	120,0	-42,0	0,7	0,7	0,8
$\beta(\text{H}_2\text{O A}/\text{H}_2\text{O B}/\text{H}_2\text{O C})$	-	-	-	-	-	-
$\beta(\text{H}_2\text{O A}/\text{H}_2\text{O B}/\text{H}_2\text{O C})$	-	-	-	-	-	-
<b>C3-F</b>						
MODOS	Frequência ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensidade IR ( $\text{km.mol}^{-1}$ )	Intensidade VCD ( $10^{-44}$ $\text{esu}^2\text{cm}^2$ )	Intensidade Raman ( $\text{\AA}^4/\text{u.m.a.}$ )	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a(\text{H}_2\text{O A})$	3876	71,1	-4,6	100,5	0,2	0,4
$\nu^a(\text{H}_2\text{O B})$	3844	70,1	18,8	84,2	0,2	0,3
$\nu^a(\text{H}_2\text{O C})$	3865	79,9	25,0	60,3	0,2	0,3
$\nu^s(\text{H}_2\text{O A})$	3550	216,9	-441,7	131,0	0,2	0,4
$\nu^s(\text{H}_2\text{O B})$	3523	1063,4	1014,3	87,6	0,3	0,5
$\nu^s(\text{H}_2\text{O C})$	3480	666,7	-533,0	78,9	0,2	0,4
$\nu^a(\text{NH}_2)$	3535	46,0	10,3	75,3	0,2	0,5
$\nu^s(\text{NH}_2)$	3396	153,4	-2,7	184,2	0,1	0,2
$\nu(\text{OH}_{\text{HB}}^{\text{C}})$	3550	216,9	-441,7	131,0	0,2	0,4
$\nu(\text{C}=\text{O}_{\text{HB}})$	1810	314,2	29,9	17,8	0,3	0,5
$\beta(\text{NH}_2)$	-	-	-	-	-	-
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O A}/\text{H}_2\text{O B}/\text{H}_2\text{O C})$	1647	32,3	0,7	4,6	0,7	0,8
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{OA}/\text{H}_2\text{O B}/\text{H}_2\text{O C})$	1634	53,3	0,9	0,6	0,7	0,8
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{OA}/\text{H}_2\text{O B}/\text{H}_2\text{O C})$	1628	69,8	39,2	1,6	0,7	0,8
$\beta(\text{H}_2\text{O A}/\text{H}_2\text{O B}/\text{H}_2\text{O C})$	1658	39,6	29,3			
$\beta(\text{H}_2\text{O A}/\text{H}_2\text{O B}/\text{H}_2\text{O C})$	-	-	-	-	-	-
$\beta(\text{H}_2\text{O A}/\text{H}_2\text{O B}/\text{H}_2\text{O C})$	-	-	-	-	-	-
<b>C3-G</b>						
MODOS	Frequência ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensidade IR ( $\text{km.mol}^{-1}$ )	Intensidade VCD ( $10^{-44}$ $\text{esu}^2\text{cm}^2$ )	Intensidade Raman ( $\text{\AA}^4/\text{u.m.a.}$ )	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a(\text{H}_2\text{O A})$	3814	312,9	-42,7	129,6	0,3	0,5
$\nu^a(\text{H}_2\text{O B})$	3864	144,9	-9,2	38,3	0,5	0,6
$\nu^a(\text{H}_2\text{O C})$	3868	76,9	22,0	58,1	0,2	0,3
$\nu^s(\text{H}_2\text{O A})$	3667	266,3	5,7	109,1	0,1	0,3
$\nu^s(\text{H}_2\text{O B})$	3708	288,5	1,1	139,4	0,2	0,4
$\nu^s(\text{H}_2\text{O C})$	3584	502,0	39,5	192,8	0,08	0,2
$\nu^a(\text{NH}_2)$	3611	21,1	-3,7	48,4	0,7	0,8
$\nu^s(\text{NH}_2)$	3528	4,0	-0,1	139,4	0,08	0,2
$\nu(\text{OH}_{\text{HB}}^{\text{C}})$	3345	465,5	8,1	109,7	0,1	0,2
$\nu(\text{C}=\text{O}_{\text{HB}})$	1841	382,7	2,8	16,3	0,4	0,5
$\beta(\text{NH}_2)$	-	-	-	-	-	-
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O A}/\text{H}_2\text{O B}/\text{H}_2\text{O C})$	1648	25,9	16,6	1,7	0,6	0,7
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{OA}/\text{H}_2\text{O B}/\text{H}_2\text{O C})$	1647	67,1	-39,9	2,8	0,6	0,7
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{OA}/\text{H}_2\text{O B}/\text{H}_2\text{O C})$	-	-	-	-	-	-
$\beta(\text{H}_2\text{O A}/\text{H}_2\text{O B}/\text{H}_2\text{O C})$	1670	39,7	-19,7	0,7	0,2	0,4
$\beta(\text{H}_2\text{O A}/\text{H}_2\text{O B}/\text{H}_2\text{O C})$	1633	69,3	42,4	0,5	0,7	0,8
$\beta(\text{H}_2\text{O A}/\text{H}_2\text{O B}/\text{H}_2\text{O C})$	-	-	-	-	-	-

De acordo com os dados da tabela 26 é verificado que os maiores valores para intensidade no infravermelho e Raman calculadas foi para o complexo C3 B:  $1623,3 \text{ km.mol}^{-1}$  (figura 49) no modo vibracional de estiramento simétrico da hidroxila do grupo carboxílico  $\nu(\text{OH}^{\text{C}}_{\text{HB}})$  e  $257,2 \text{ A}^4/\text{u.m.a.}$  também no modo  $\nu(\text{OH}^{\text{C}}_{\text{HB}})$ , disposta visualmente na figura 50.

O complexo C3 F mostra o maior valor de intensidade VCD com  $1014,3 \times 10^{-44} \text{ esu}^2\text{cm}^2$  nos intervalos  $3400\text{cm}^{-1}$  à  $3800 \text{ cm}^{-1}$  no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ. Enquanto que o complexo C3 G tantos nos intervalos  $1600 \text{ cm}^{-1}$  à  $1800 \text{ cm}^{-1}$  quanto nos intervalos  $3400\text{cm}^{-1}$  à  $3800 \text{ cm}^{-1}$  no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ, apresentou os menores valores de intensidades VCD é:  $-42,7 \times 10^{-44} \text{ esu}^2\text{cm}^2$  e  $-39,9 \times 10^{-44} \text{ esu}^2\text{cm}^2$ , respectivamente (figuras 51 e 52).

Esses valores, de forma aproximada, também se repetem nos outros níveis de cálculos como dispostos nos anexos A1, A2 e A3.

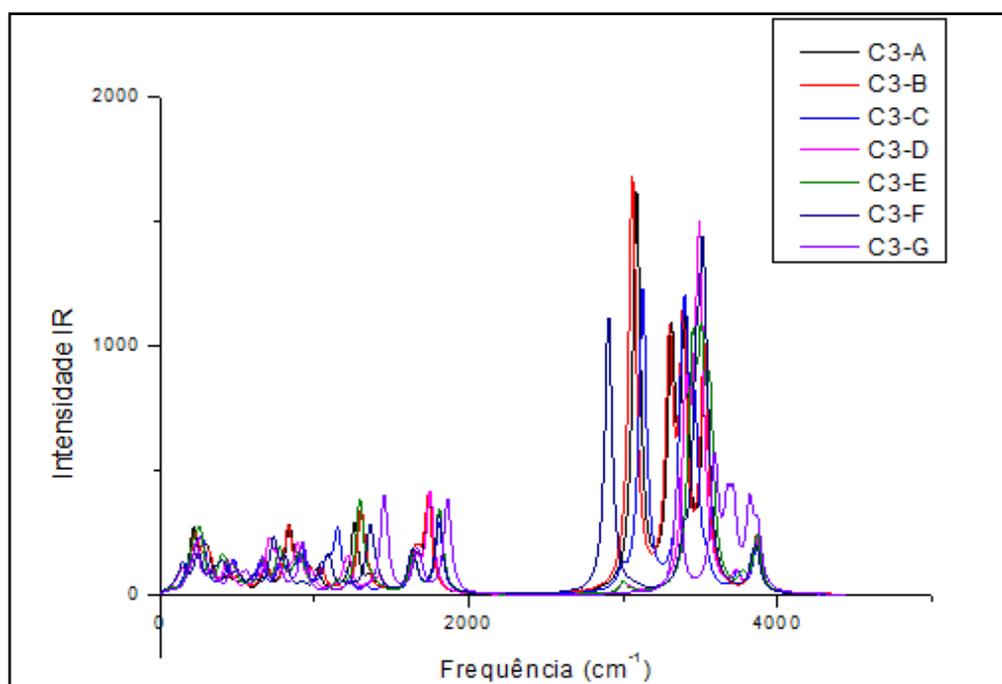


Figura 49: Intensidade infravermelha ( $\text{kcal.mol}^{-1}$ ) dos complexos otimizados de C3 no nível B3LYP/aug-cc-pVDZ

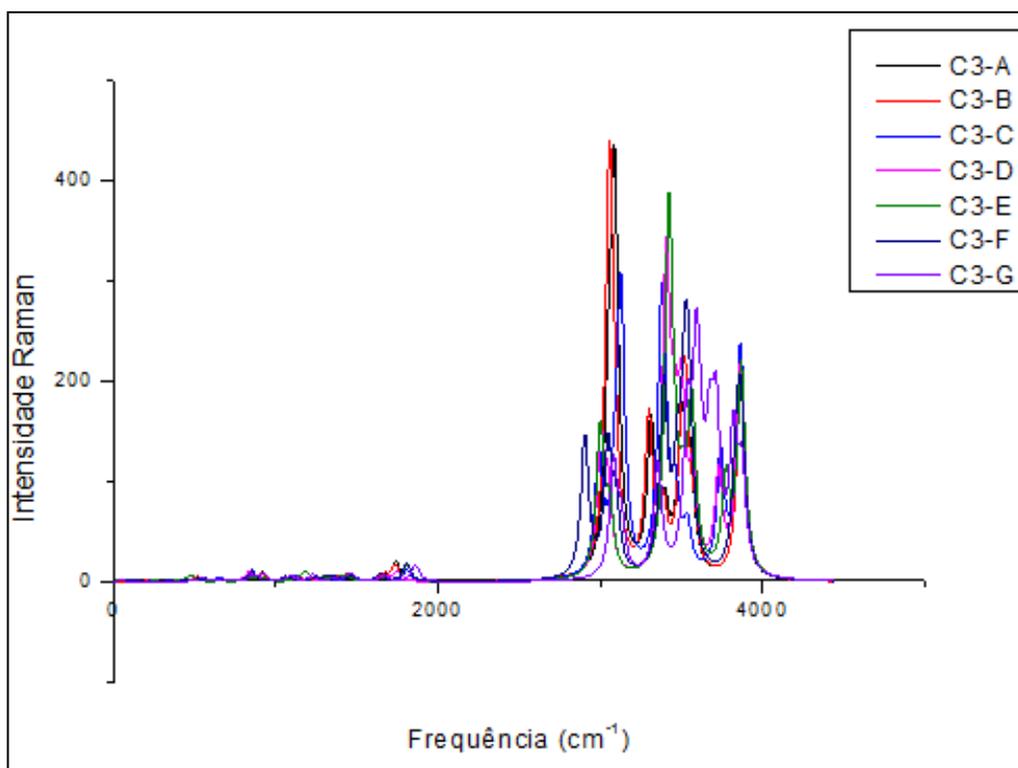


Figura 50: Intensidade Raman ( $\text{\AA}^4/\text{u.m.a}$ ) dos complexos otimizados de C3 no nível B3LYP/aug-cc-pVDZ

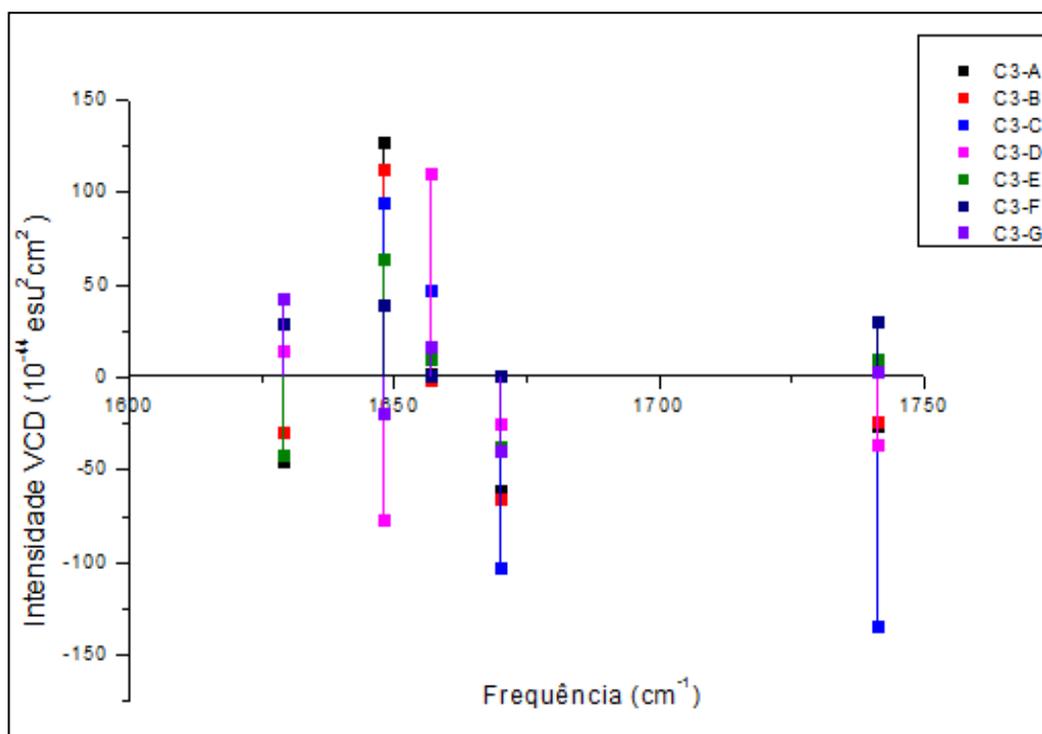


Figura 51: Intensidade VCD nos intervalos  $1600 \text{ cm}^{-1}$  à  $1800 \text{ cm}^{-1}$  dos complexos de C3 no nível B3LY/aug-cc-pVDZ

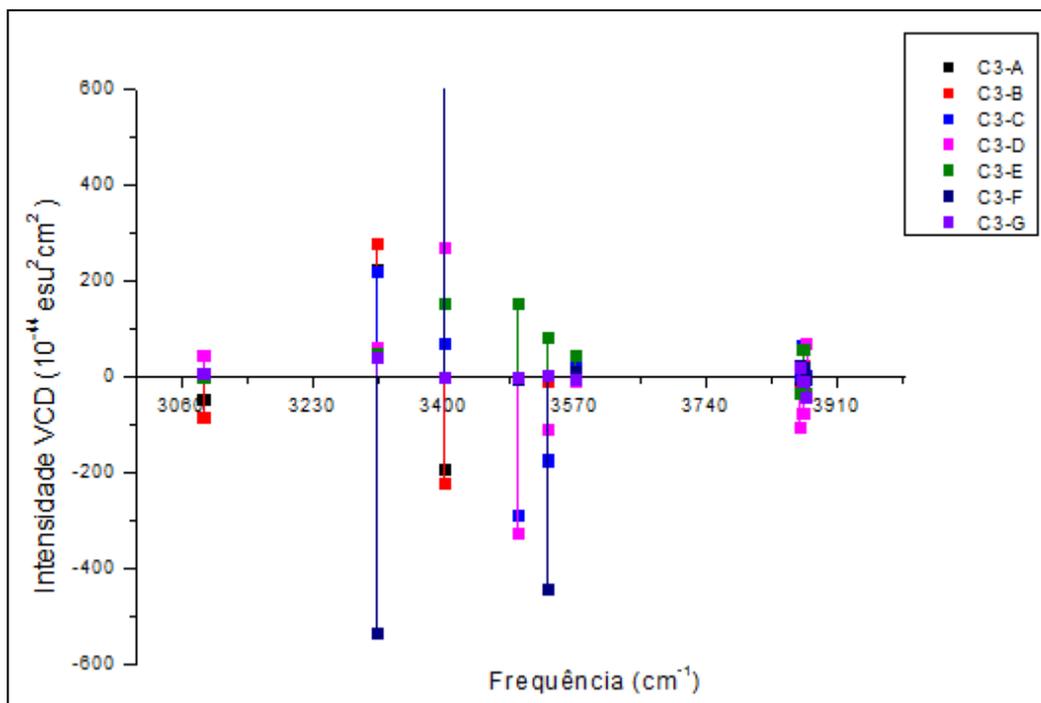


Figura 52: Intensidade VCD nos intervalos  $3400\text{ cm}^{-1}$  à  $3800\text{ cm}^{-1}$  dos complexos de C3 no nível de cálculo B3LY/aug-cc-pVDZ

### 5.1.1.1 Conclusões parciais dos complexos otimizados de glicina e água

São considerações relevantes dos conjuntos C1, C2 e C3:

A estrutura C1 F, com a água ligada ao nitrogênio (grupo amino) e o hidrogênio (hidroxila do grupo carboxílico) possibilitou um termo muito alto de relaxação ( $6,2\text{kcal/mol}$ ), que de acordo com as demais estruturas deveria estar compreendido no intervalo  $0,2\text{kcal/mol}$  a  $0,95\text{ kcal/mol}$ . Esta anomalia ocorreu porque houve a formação de uma ligação de hidrogênio intramolecular ao observar a glicina relaxada a partir da estrutura C1 F. Mesmo acrescentando moléculas de água ao complexo, novas estruturas C2 F e C3 F, o termo de relaxação permaneceu alto,  $6,08\text{kcal/mol}$  e  $6,32\text{kcal/mol}$  respectivamente.

A intensidade VCD desse composto, C1 F, para o estiramento simétrico da hidroxila do grupo carboxílico  $\nu(\text{OH}^{\text{HB}})$  é  $-57,8 \times 10^{-44}\text{ esu}^2\text{cm}^2$ , sendo considerada a menor, neste modo vibracional, entre os compostos do grupo C1 (glicina e uma molécula de água).

Para as taxas de despolarização (figura 53 e 54) tirada uma média para este grupo e podemos observar que o intervalo é de 0,1 a 0,8.

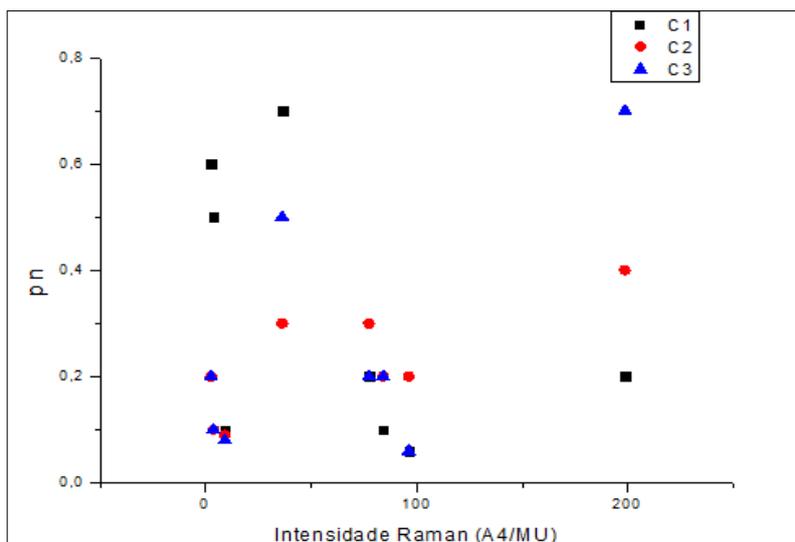


Figura 53: Média das taxas de despolarização natural dos complexos otimizados do grupo 01 no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ

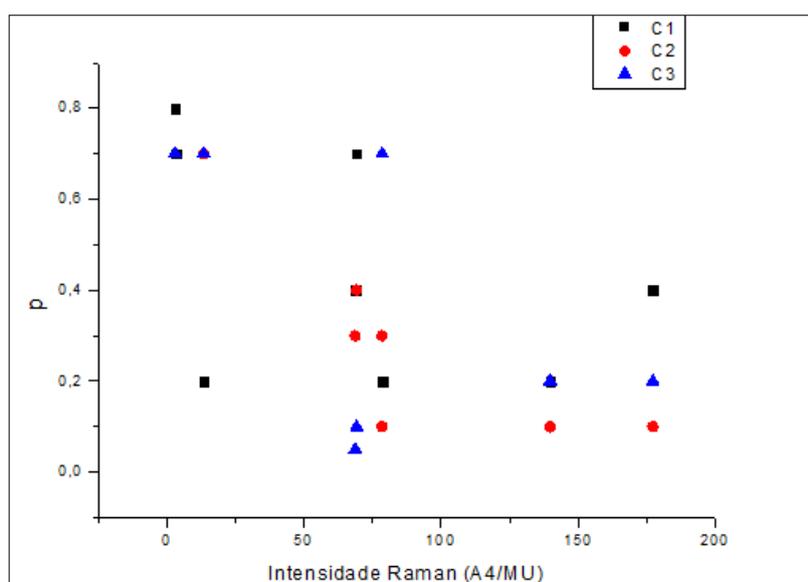


Figura 54: Média das taxas de despolarização polarizada dos complexos otimizados do grupo 01 no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ

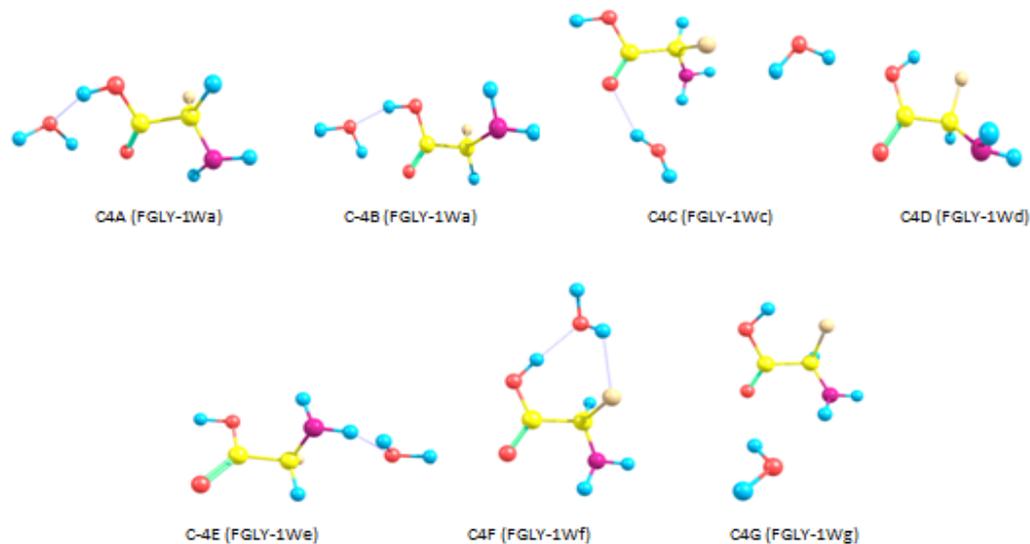
### 5.1.2 – grupo 02: compostos de flúor-glicina e água

Sob a mesma linha de raciocínio e análise dos complexos formados de glicina e água, de acordo com os sete confôrmeros de flúor-glicina otimizados foi adicionado uma molécula de água em sítios diferentes desses confôrmeros, e, posteriormente duas moléculas de água e após três moléculas de água.

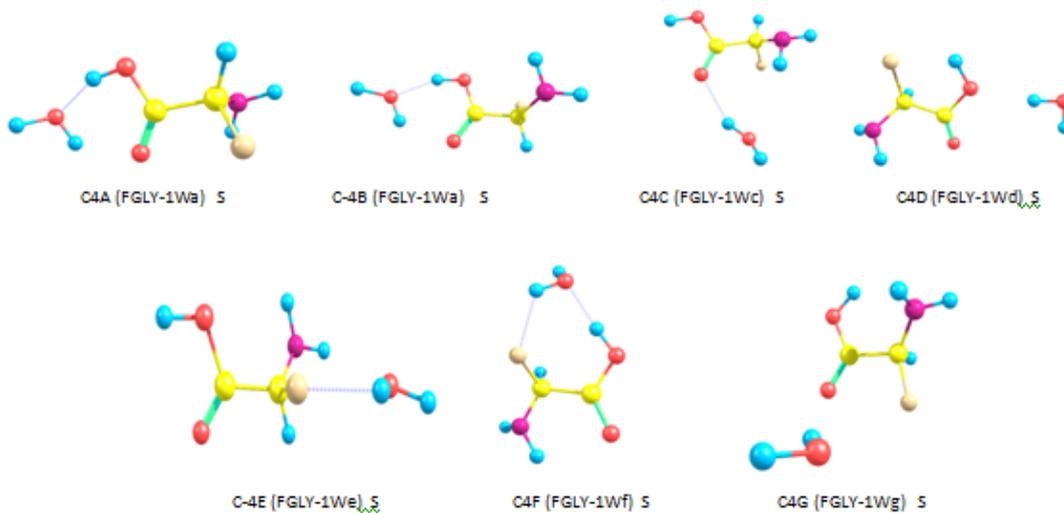
Para este grupo, vale ressaltar que considerados a distinção dos enantiômeros do composto quiral pelas letras R e S. E os compostos S só foram analisados no nível B3LYP/aug-cc-pVDZ.

Além disso, em conformêros em qual o OH do grupo carboxílico está perto do flúor eletronegativo, uma ligação de hidrogênio F...H intramolecular é observada.

- **C4** - compostos otimizados de uma molécula de flúor-glicina e uma molécula de água (e o seu composto quiral)



**Figura 55: compostos otimizados C4 R no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**



**Figura 56: compostos otimizados C4 S no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

A) Propriedades Estruturais, elétricas e energéticas

A1) Distâncias e Ângulos

**Tabela 27: Propriedades geométricas dos complexos otimizados de C4R e C4S no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

Distância (Å) dos complexos de 1FGly e 1H <sub>2</sub> O							
Ligações	C-4A	C-4B	C-4C	C-4D	C-4E	C-4F	C-4G
C=O	R=1,22 S=1,22	R=1,22 S=1,21	R=1,21 S=1,21	R=1,20 S=1,20	R=1,21 S=1,21	R=1,21 S=1,21	R=1,21 S=1,21
O...H <sup>w</sup>	R=2,01 S=2,01	R=2,00 S=2,00	R=1,95 S=1,96	R=3,87 S=3,93	-	-	R=2,06 S=2,03
H...O <sup>w</sup>	R=1,75 S=1,75	R=1,74 S=1,74	-	-	-	R=1,76 S=1,74	R=2,05 S=2,08
H <sup>N</sup> ...O <sup>w</sup>	-	-	R=2,04 S=2,06	-	R=2,05 S=2,25	-	-
C-F	R=1,44 S=1,44	R=1,44 S=1,44	R=1,45 S=1,45	R=1,47 S=1,45	R=1,45 S=1,47	R=1,49 S=1,48	R=1,49 S=1,48
F...H <sup>w</sup>	-	-	-	-	R=- S=2,08	R=1,99 S=2,03	-
Ângulos (°) dos complexos de 1FGly e 1H <sub>2</sub> O							
Ligações	C-4 <sup>a</sup>	C-4B	C-4C	C-4D	C-4E	C-4F	C-4G
H <sub>2</sub> O	R=106,4 S=106,5	R=106,4 S=106,4	R=105,3 S=105,6	R=104,3 S=104,5	R=105,4 S=106,0	R=106,6 S=107,1	R=105,6 S=105,8
O-C=O	R=124,8 S=125,0	R=124,8 S=124,9	R=123,0 S=123,1	R=122,2 S=122,3	R=123,6 S=123,9	R=122,4 S=122,2	R=122,0 S=122,0
CF...H <sup>w</sup>	-	-	-	-	R=80,3 S=100,8	R=106,3 S=115,4	-
C=O...H <sup>w</sup>	R=106,4 S=106,4	R=106,4 S=106,3	R=126,0 S=127,1	R=105,2 S=93,8	-	-	R=112,5 S=112,9
CO-H	R=108,3 S=108,3	R=108,3 S=108,5	R=107,6 S=107,6	R=108,7 S=108,7	R=107,1 S=107,3	R=112,6 S=113,8	R=107,7 S=107,6

## A2) Momento de dipolo

**Tabela 28: Momento de dipolo, em debye-D, dos complexos otimizados de C4R e C4S nos quatro níveis de cálculos trabalhados**

Níveis de cálculo	C-4A	C-4B	C-4C	C-4D	C-4E	C-4F	C-4G
B3LYP/ aug-cc-pVDZ	R= 0,4 S=2,5	R= 2,6 S= 0,7	R= 1,5 S=2,7	R=4,9 S= 4,5	R=3,6 S= 1,9	R=4,3 S= 5,2	R= 1,6 S= 1,8
B3LYP/ aug-cc-pVTZ	R= 0,6	R= 2,8	R= 1,7	R=5,1	R= 3,9	R= 4,6	R= 2,0
B3LYP/ 6-311++G(3df,3pd)	R= 0,4	R= 2,7	R= 1,6	R=4,8	R= 3,8	R=4,2	R=1,8
B3LYP/ 6-311++G(d,p)	R=0,7	R= 2,6	R=1,5	R=4,7	R=3,5	R=4,1	R=1,5

Nas tabelas 27 e 28 é verificado que os compostos quirais podem possuírem propriedades físicas semelhantes, como também essa característica pode ser observada na tabela 29.

Contudo, o composto C4 E mostra uma distância de 2,08 Å no seu composto S na ligação de hidrogênio F...H<sup>w</sup>, enquanto que em seu composto R não há valor de distancia nessa ligação (tabela 27): isso se deve que o oxigênio da molécula de água do composto C4E R faz ligação de hidrogênio com o hidrogênio do grupo funcional NH<sub>2</sub>, enquanto que no seu composto quiral a ligação de hidrogênio é através do flúor da flúor-glicina e do hidrogênio da molécula de água.

Logo, o conformêro C4E S é mais estável que o conformêro C4E R, tabela 29 (com energia de complexação de -5,73 kcal/mol e -4,33kcal/mol, respectivamente).

Nesse conjunto, C4, para os compostos R o mais estável é C4F R com 10,91kcal/mol, sendo o C4D R o menos estável desses conformêros. Para os compostos quirais, S, o mais estável é o C4B R, com -10,89kcal/mol e o menos estável continua sendo o conformêro C4D S com -3,07kcal/mol.

**Tabela 29: Propriedades energéticas dos compostos otimizados de C4 R e C4 S no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

	C-4A R	C-4B R	C-4C R	C-4D R	C-4E R	C-4F R	C-4G R
$\Delta E$	-10,61	-10,75	-7,02	-3,32	-4,33	-10,91	-7,38
$\Delta E_{ZPE}$	2,32	2,32	2,07	1,21	0,89	2,16	1,82
$\Delta E_{cp}$	-10,25	-10,30	-6,65	-3,02	-3,99	-10,40	-6,88
$\Delta E_{rel}$	-9,90	-9,91	-6,38	-3,14	4,14	-8,39	-6,81
RELAXAÇÃO	0,72	0,84	0,64	0,18	0,18	2,51	0,57
BSSE	-0,36	-0,45	-0,38	-0,29	-0,34	-0,51	-0,50
	C-4A S	C-4B S	C-4C S	C-4D S	C-4E S	C-4F S	C-4G S
$\Delta E$	-10,48	-10,89	-6,64	-3,07	-5,73	-9,82	-7,39
$\Delta E_{ZPE}$	2,30	2,33	1,97	1,16	1,62	1,68	1,84
$\Delta E_{cp}$	-10,11	-10,44	-6,27	-2,78	-5,23	-9,27	-6,84
$\Delta E_{rel}$	-9,76	-10,04	-6,11	-2,91	-5,30	-7,00	-6,83
RELAXAÇÃO	0,72	0,85	0,53	0,17	0,43	2,82	0,56
BSSE	-0,37	-0,45	-0,37	-0,30	-0,50	1,68	-0,55

## B) Propriedades Espectroscópicas

**Tabela 30: Propriedades espectroscópicas dos complexos otimizados de C4 R no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

MODOS	C4-A R					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> / u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu(\text{OH}_{\text{free}})$	-	-	-	-	-	-
$\nu(\text{OH}_{\text{HB}})$	3634	293,4	1,1	111,8	0,1	0,3
$\nu^a(\text{H}_2\text{O})$	3861	101,4	-29,1	66,4	0,2	0,4
$\nu^s(\text{H}_2\text{O})$	3634	293,4	1,1	111,8	0,1	0,3
$\nu^a(\text{NH}_2)$	3635	13,8	-0,9	36,1	0,7	0,8
$\nu^s(\text{NH}_2)$	3527	12,8	5,1	120,7	0,08	0,1
$\nu(\text{OH}_{\text{HB}}^{\text{C}})$	3292	795,9	20,5	174,3	0,2	0,4
$\nu(\text{C}=\text{O}_{\text{HB}})$	1777	230,9	39,6	11,4	0,07	0,1
$\beta(\text{NH}_2)$	1627	78,6	37,0	2,1	0,7	0,8
$\beta(\text{H}_2\text{O})$	1609	116,4	-145,4	3,8	0,5	0,6
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O})$	-	-	-	-	-	-
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O})$	-	-	-	-	-	-
MODOS	C4-B R					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> / u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu(\text{OH}_{\text{free}})$	-	-	-	-	-	-
$\nu(\text{OH}_{\text{HB}})$	3625	270,5	-31,4	78,5	0,1	0,2
$\nu^a(\text{H}_2\text{O})$	3863	97,5	31,9	68,7	0,2	0,4
$\nu^s(\text{H}_2\text{O})$	3625	270,5	-31,4	78,5	0,1	0,2
$\nu^a(\text{NH}_2)$	3627	42,2	10,2	69,2	0,6	0,7
$\nu^s(\text{NH}_2)$	3527	11,6	-3,4	139,8	0,09	0,2
$\nu(\text{OH}_{\text{HB}}^{\text{C}})$	3292	831,3	27,6	177,3	0,2	0,4
$\nu(\text{C}=\text{O}_{\text{HB}})$	1781	268,1	69,0	13,4	0,1	0,2
$\beta(\text{NH}_2)$	1640	48,4	-40,6	3,0	0,7	0,8
$\beta(\text{H}_2\text{O})$	1610	115,4	-277,8	3,5	0,5	0,7
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O})$	-	-	-	-	-	-
MODOS	C4-C R					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> / u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu(\text{OH}_{\text{free}})$	-	-	-	-	-	-
$\nu(\text{OH}_{\text{HB}})$	-	-	-	-	-	-
$\nu^a(\text{H}_2\text{O})$	3868	102,0	20,3	48,9	0,3	0,4
$\nu^s(\text{H}_2\text{O})$	3674	291,6	8,4	132,3	0,3	0,4
$\nu^a(\text{NH}_2)$	3617	49,1	3,7	78,7	0,1	0,2
$\nu^s(\text{NH}_2)$	3431	210,7	26,2	149,6	0,4	0,6
$\nu(\text{OH}_{\text{HB}}^{\text{C}})$	3727	70,4	-4,8	106,4	0,1	0,2
$\nu(\text{C}=\text{O}_{\text{HB}})$	1803	318,9	4,1	13,5	0,1	0,4
$\beta(\text{NH}_2)$	-	-	-	-	-	-
$\beta(\text{H}_2\text{O})$	-	-	-	-	-	-
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O})$	1670	50,7	-8,0	2,1	0,7	0,8
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O})$	1628	65,5	81,5	1,7	0,6	0,8

(continua)

**Tabela 30: (continuação da pág.102): propriedades espectroscópicas dos complexos otimizados de C4 R no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

MODOS	C4-D R					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu(\text{OH}_{\text{free}})$	-	-	-	-	-	-
$\nu(\text{OH}_{\text{HB}})$	-	-	-	-	-	-
$\nu^a(\text{H}_2\text{O})$	3884	130,5	6,2	38,1	0,7	0,8
$\nu^s(\text{H}_2\text{O})$	3770	129,1	2,9	162,5	0,1	0,2
$\nu^a(\text{NH}_2)$	3653	28,3	-0,1	52,9	0,7	0,8
$\nu^s(\text{NH}_2)$	3548	19,8	-1,7	126,6	0,07	0,1
$\nu(\text{OH}_{\text{C}_{\text{HB}}})$	3679					
$\nu(\text{C}=\text{O}_{\text{HB}})$	1850	251,8	-29,6	10,5	0,2	0,4
$\beta(\text{NH}_2)$	1650	46,9	14,9	3,7	0,6	0,8
$\beta(\text{H}_2\text{O})$	1635	56,7	7,8	0,5	0,6	0,7
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O})$	-	-	-	-	-	-
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O})$	-	-	-	-	-	-
MODOS	C4-E R					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu(\text{OH}_{\text{free}})$	-	-	-	-	-	-
$\nu(\text{OH}_{\text{HB}})$	-	-	-	-	-	-
$\nu^a(\text{H}_2\text{O})$	3907	79,7	-254,8	33,2	0,7	0,8
$\nu^s(\text{H}_2\text{O})$	3798	11,7	26,0	113,0	0,05	0,09
$\nu^a(\text{NH}_2)$	3613	98,0	10,0	53,4	0,7	0,8
$\nu^s(\text{NH}_2)$	3494	180,5	-22,1	219,7	0,1	0,3
$\nu(\text{OH}_{\text{C}_{\text{HB}}})$	3743	73,4	-5,9	113,3	0,2	0,4
$\nu(\text{C}=\text{O}_{\text{HB}})$	1822	900,3	-81,3	25,2	0,2	0,3
$\beta(\text{NH}_2)$	1652	29,3	70,8	3,0	0,7	0,8
$\beta(\text{H}_2\text{O})$	1615	70,4	99,8	1,0	0,7	0,8
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O})$	-	-	-	-	-	-
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O})$	-	-	-	-	-	-
MODOS	C4-F R					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu(\text{OH}_{\text{free}})$	-	-	-	-	-	-
$\nu(\text{OH}_{\text{HB}})$	-	-	-	-	-	-
$\nu^a(\text{H}_2\text{O})$	3873	128,7	17,9	58,1	0,3	0,5
$\nu^s(\text{H}_2\text{O})$	3714	116,0	-15,2	92,9	0,1	0,2
$\nu^a(\text{NH}_2)$	3669	41,4	1,8	47,9	0,6	0,7
$\nu^s(\text{NH}_2)$	3547	27,8	12,0	118,4	0,07	0,1
$\nu(\text{OH}_{\text{C}_{\text{HB}}})$	3388	846,2	23,8	141,7	0,2	0,3
$\nu(\text{C}=\text{O}_{\text{HB}})$	1827	267,2	12,4	15,9	0,2	0,4
$\beta(\text{NH}_2)$	-	-	-	-	-	-
$\beta(\text{H}_2\text{O})$	-	-	-	-	-	-
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O})$	1619	80,8	42,2	2,0	0,7	0,8
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O})$	1605	122,0	-22,1	3,6	0,7	0,8
-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	(continua)

**Tabela 30 (continuação da pág.103): Propriedades espectroscópicas dos complexos otimizados de C4 R no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

MODOS	C4-G R					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /MU)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu$ (OH <sub>free</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\nu$ (OH <sub>HB</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O)	3877	98,5	30,5	54,8	0,3	0,5
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O)	3711	146,5	-12,9	106,5	0,1	0,2
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3668	79,9	2,5	69,2	0,4	0,6
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3497	167,8	31,3	137,1	0,09	0,2
$\nu$ (OH <sub>C<sub>HB</sub></sub> )	3665	141,1	30,6	47,7	0,1	0,2
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1824	289,1	-16,4	13,7	0,2	0,3
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> O)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O)	1666	39,9	-0,7	4,1	0,7	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O)	1622	82,3	53,8	2,1	0,6	0,8

**Tabela 31: propriedades espectroscópicas dos complexos otimizados de C4 S no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

MODOS	C4-A S					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu$ (OH <sub>free</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\nu$ (OH <sub>HB</sub> )	3634	229,8	6,6	65,2	0,07	0,1
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O)	3863	101,3	-127,1	68,7	0,2	0,4
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O)	3634	229,8	6,6	65,2	0,07	0,1
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3632	79,1	-20,2	83,9	0,4	0,6
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3525	12,5	-9,5	120,8	0,08	0,1
$\nu$ (OH <sub>C<sub>HB</sub></sub> )	3296	786,7	48,4	174,3	0,2	0,4
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1778	229,3	63,0	11,4	0,07	0,1
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	1627	78,2	-17,9	2,1	0,7	0,8
$\beta$ (H <sub>2</sub> O)	1608	120,9	-227,3	3,9	0,5	0,7
MODOS	C4-B S					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu$ (OH <sub>free</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\nu$ (OH <sub>HB</sub> )	3623	285,7	11,0	82,9	0,1	0,2
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O)	3861	98,5	11,1	68,9	0,2	0,4
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O)	3623	285,7	11,0	82,9	0,1	0,2
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3630	30,3	-10,6	64,1	0,6	0,7
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3529	12,1	-4,4	140,2	0,09	0,2
$\nu$ (OH <sub>C<sub>HB</sub></sub> )	3288	837,1	33,7	177,5	0,2	0,4
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1781	268,3	43,8	13,5	0,1	0,2
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	1641	50,7	-8,3	3,1	0,7	0,8
$\beta$ (H <sub>2</sub> O)	1611	114,1	-134,9	3,4	0,5	0,6
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O)	-	-	-	-	-	-

(continua)

**Tabela 31 (continuação pág.104): propriedades espectroscópicas dos complexos otimizados de C4 S no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

MODOS	C4-C S					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> / u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu$ (OH <sub>free</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\nu$ (OH <sub>HB</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O)	3872	105,1	66,9	59,8	0,3	0,4
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O)	3679	289,1	2,6	138,3	0,1	0,2
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3616	50,0	-2,7	77,1	0,5	0,6
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3442	196,3	-45,6	150,6	0,1	0,2
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3728	69,2	3,4	105,7	0,2	0,4
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1803	315,8	-18,1	13,4	0,1	0,2
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> O)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O)	1670	63,0	-14,8	1,9	0,7	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O)	1627	70,3	67,9	2,7	0,7	0,8
MODOS	C4-D S					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> / u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu$ (OH <sub>free</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\nu$ (OH <sub>HB</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O)	3885	132,3	1,5	38,6	0,7	0,8
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O)	3771	123,4	23,5	164,5	0,1	0,8
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3682*	30,5	122,2	32,6	0,7	0,8
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3574	27,0	-35,2	105,7	0,06	0,1
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3684*	179,8	-87,3	64,1	0,09	0,2
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1840	236,1	46,7	10,7	0,2	0,3
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	1658	65,1	-91,1	3,0	0,7	0,8
$\beta$ (H <sub>2</sub> O)	1634	55,2	41,0	0,5	0,6	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O)	-	-	-	-	-	-
MODOS	C4-E S					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> / u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu$ (OH <sub>free</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\nu$ (OH <sub>HB</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O)	3888	104,8	-17,5	60,7	0,4	0,5
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O)	3745	64,0	-3,9	95,6	0,1	0,2
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3620	59,3	16,4	42,2	0,7	0,8
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3516	45,9	-2,2	137,9	0,08	0,1
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3742	100,1	-7,2	138,7	0,2	0,3
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1827	298,4	1,3	15,5	0,2	0,3
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	1649	44,6	13,0	2,8	0,7	0,8
$\beta$ (H <sub>2</sub> O)	1619	90,6	-20,8	3,2	0,7	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O)	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-

(continua)

**Tabela 31 (continuação pág.105): Propriedades espectroscópicas dos complexos otimizados de C4 S no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

MODOS	C4-F S					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu(\text{OH}_{\text{free}})$	-	-	-	-	-	-
$\nu(\text{OH}_{\text{HB}})$	-	-	-	-	-	-
$\nu^a(\text{H}_2\text{O})$	3885	126,7	36,2	49,7	0,3	0,5
$\nu^s(\text{H}_2\text{O})$	3741	87,8	-12,3	97,3	0,07	0,1
$\nu^a(\text{NH}_2)$	3695	56,2	29,5	46,2	0,4	0,6
$\nu^s(\text{NH}_2)$	3556	44,0	-28,2	99,6	0,06	0,1
$\nu(\text{OH}_{\text{C}_{\text{HB}}})$	3393	925,2	146,2			
$\nu(\text{C}=\text{O}_{\text{HB}})$	1813	253,6	-16,7	16,3	0,2	0,4
$\beta(\text{NH}_2)$	1629	94,3	54,5	2,3	0,7	0,8
$\beta(\text{H}_2\text{O})$	1597	86,8	38,4	2,4	0,7	0,8
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O})$	-	-	-	-	-	-
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O})$	-	-	-	-	-	-
MODOS	C4-G S					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu(\text{OH}_{\text{free}})$	-	-	-	-	-	-
$\nu(\text{OH}_{\text{HB}})$	-	-	-	-	-	-
$\nu^a(\text{H}_2\text{O})$	3877	99,5	30,9	54,4	0,2	0,4
$\nu^s(\text{H}_2\text{O})$	3711	146,8	-12,6	106,1	0,1	0,2
$\nu^a(\text{NH}_2)$	3667	80,0	2,8	69,5	0,4	0,6
$\nu^s(\text{NH}_2)$	3498	168,5	31,5	137,6	0,1	0,2
$\nu(\text{OH}_{\text{C}_{\text{HB}}})$	3665	143,0	30,6	46,7	0,1	0,2
$\nu(\text{C}=\text{O}_{\text{HB}})$	1823	285	-16,4	12,4	0,3	0,4
$\beta(\text{NH}_2)$	-	-	-	-	-	-
$\beta(\text{H}_2\text{O})$	-	-	-	-	-	-
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O})$	1666	36,7	-0,5	4,3	0,7	0,8
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O})$	1621	82,6	54,3	2,5	0,7	0,8

É visto nas tabelas 30 e 31 que os espectros infravermelho e Raman apresentam valores positivos, conforme já esperado. Ao analisar os compostos e seus quirais, com fórmula molecular igual, é perceptível que as propriedades físicas, nesse caso espectroscópicas, possuem também valores semelhantes.

Exemplo a citar o composto C4A R e C4A S nos quais os valores da intensidade Raman do modo de estiramento assimétrico da água,  $\nu^a(\text{H}_2\text{O})$ , são bem próximos (66,4 Å<sup>4</sup>/MU e 68,7 Å<sup>4</sup>/u.m.a.), respectivamente) ou a intensidade no infravermelho nesse mesmo modo vibracional com 101,4 km.mol<sup>-1</sup> e 101,3 km.mol<sup>-1</sup>, respectivamente.

Para esses mesmos conformêros, também obtivemos valores iguais, como o modo de dobramento do grupo funcional  $\text{NH}_2$  com  $11,4 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a.}$ ; como também valores espectroscopicos não semelhantes, mas consideráveis como a intensidade Raman no modo de estiramento assimétrico do grupo  $\text{N}_2\text{O}$  ( $36,1 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a.}$  e  $83,9 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a.}$ , respectivamente C4A R e C4A S).

Para os compostos C4 R, os dados da tabela 30 foram representados graficamente nas figuras 57, 58, 59 e 60.

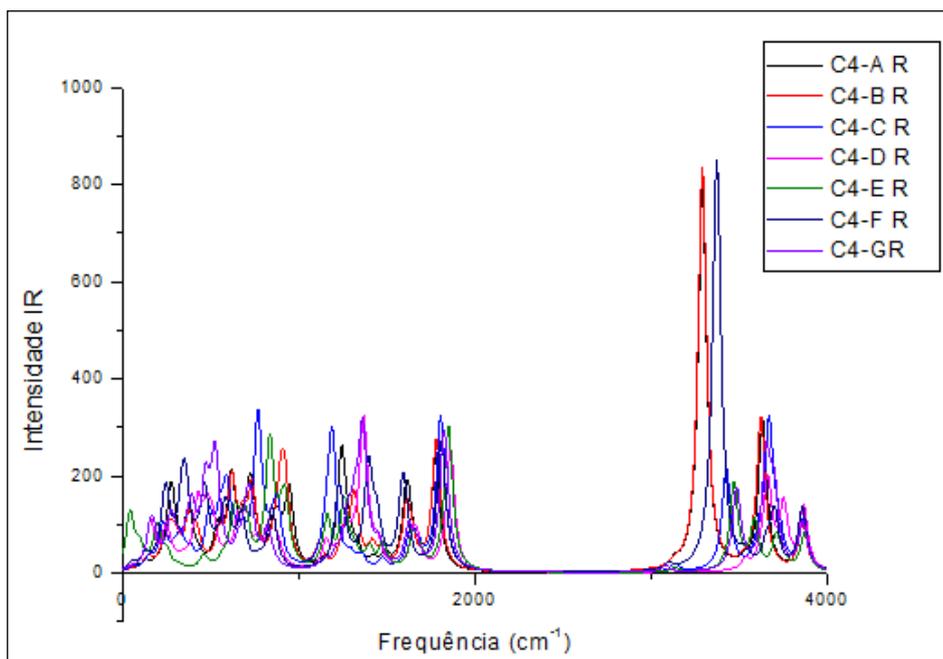


Figura 57: Intensidade infravermelho ( $\text{kcal.mol}^{-1}$ ) dos complexos otimizados de C4 R no nível B3LYP/aug-cc-pVDZ

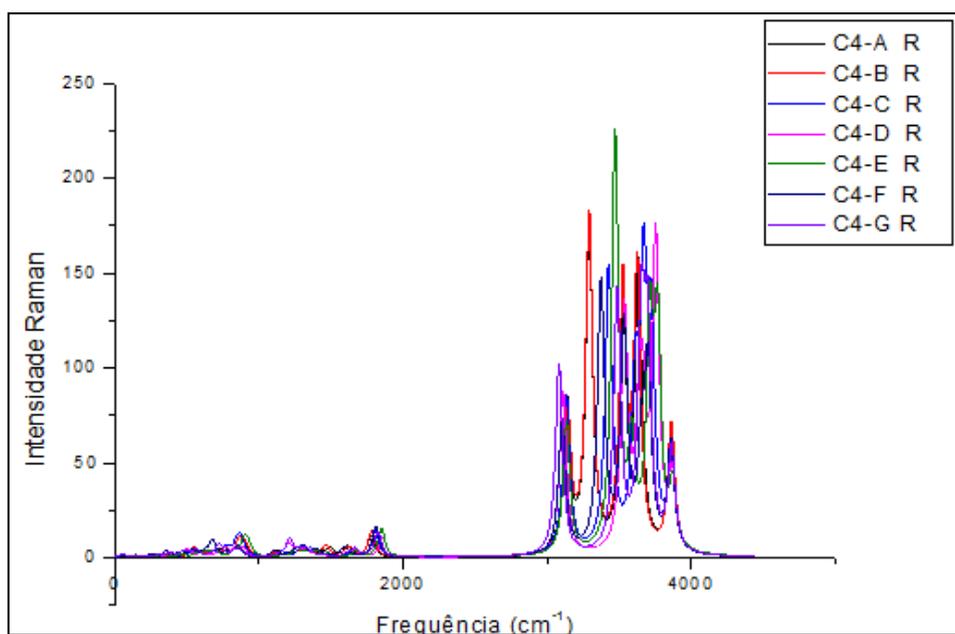


Figura 58: Intensidade Raman ( $\text{\AA}^4/\text{u.m.a.}$ ) dos complexos otimizados de C4 R no nível B3LYP/aug-cc-pVDZ

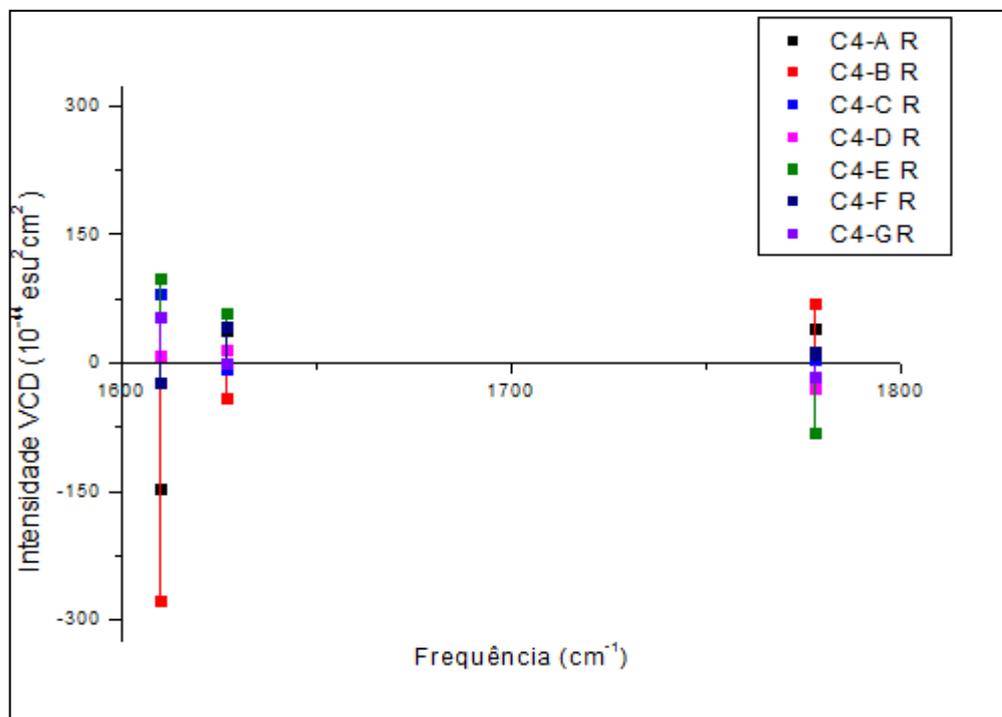


Figura 59: Intensidade VCD nos intervalos  $1600 \text{ cm}^{-1}$  à  $1800 \text{ cm}^{-1}$  e  $^{-1}$  dos complexos de C4 R no nível B3LY/aug-cc-pVDZ

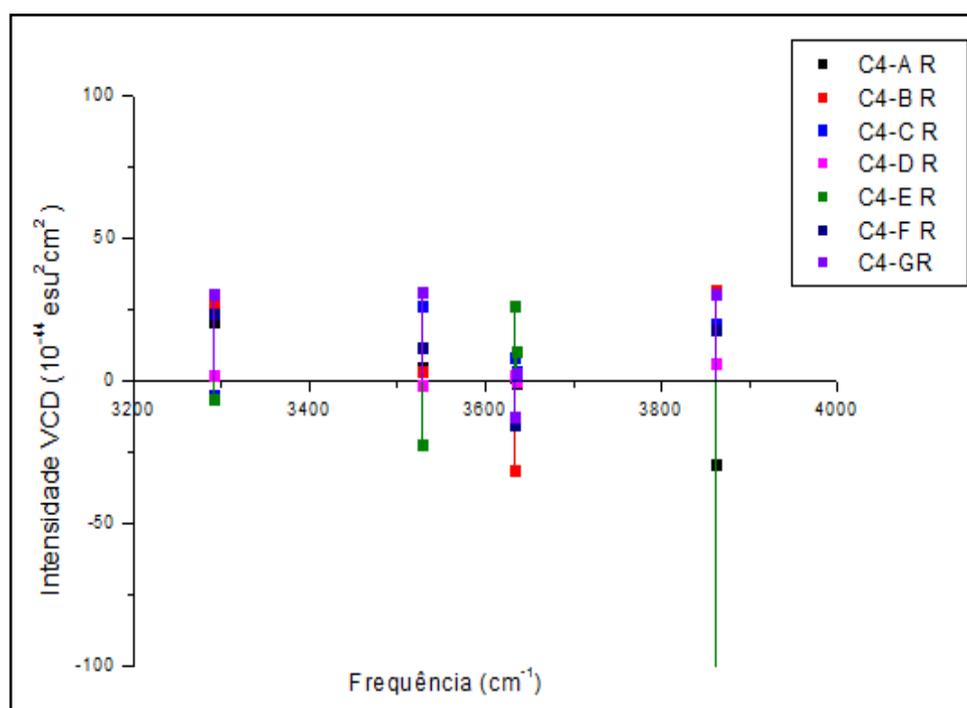


Figura 60: Intensidade VCD nos intervalos  $3400 \text{ cm}^{-1}$  à  $3800 \text{ cm}^{-1}$  e  $^{-1}$  dos complexos de C4 R no nível de cálculo B3LY/aug-cc-pVDZ

Para os compostos C4 S, os dados da tabela 32 foram representados graficamente nas figuras 61, 62, 63 e 64.

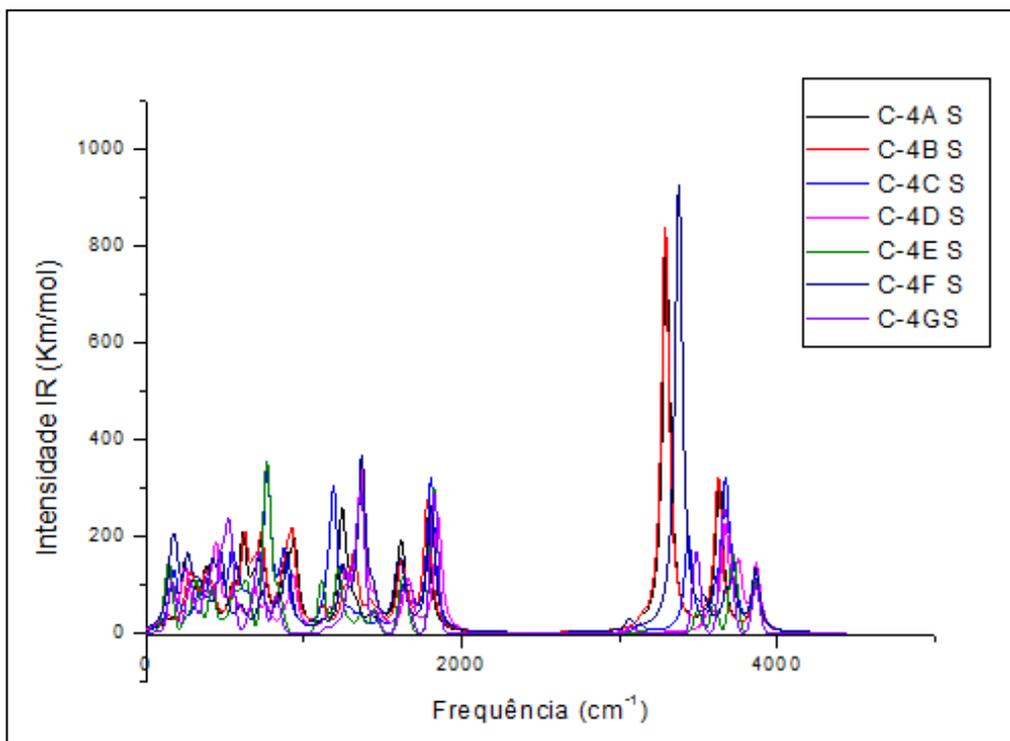


Figura 61: Intensidade infravermelho ( $\text{kcal.mol}^{-1}$ ) dos complexos otimizados de C4 S no nível B3LYP/aug-cc-pVDZ

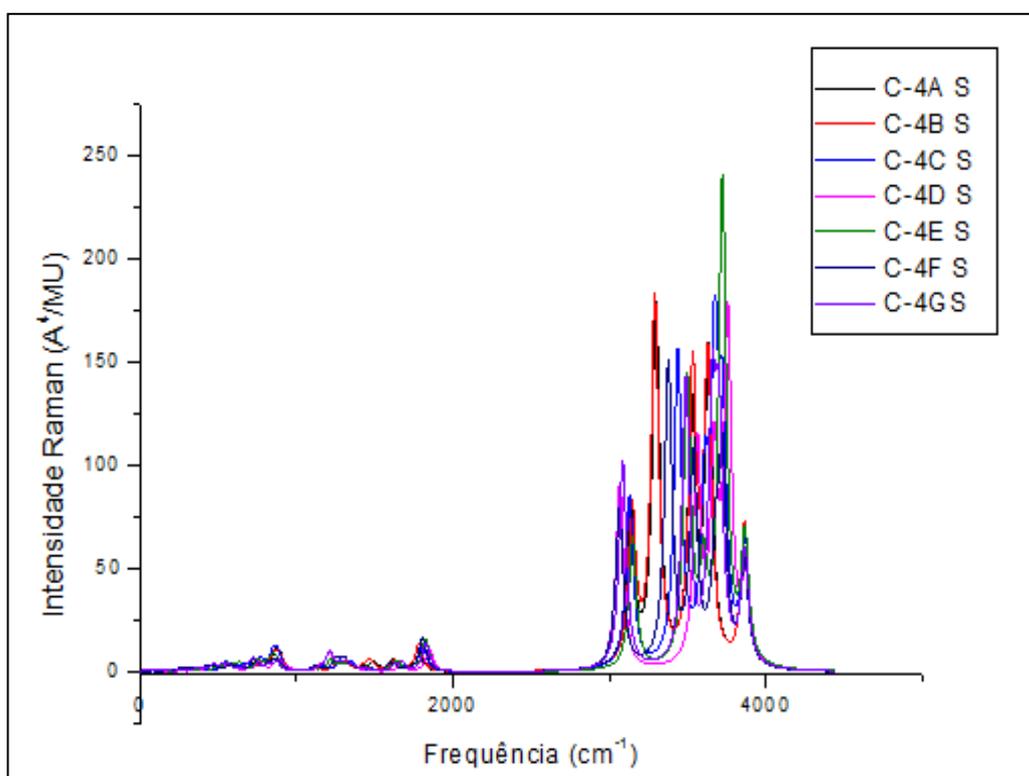


Figura 62: Intensidade Raman ( $\text{Å}^4/\text{u.m.a.}$ ) dos complexos otimizados de C4 S no nível B3LYP/aug-cc-pVDZ

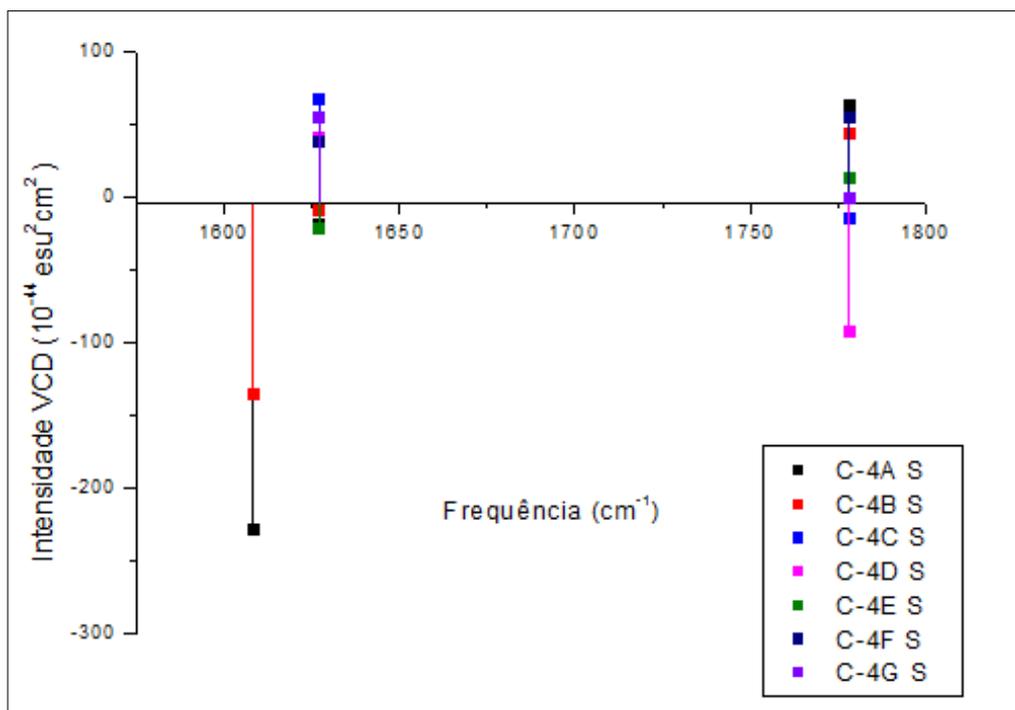


Figura 63: Intensidade VCD nos intervalos 1600  $\text{cm}^{-1}$  à 1800  $\text{cm}^{-1}$  e  $^{-1}$  dos complexos de C4 S no nível B3LY/aug-cc-pVDZ

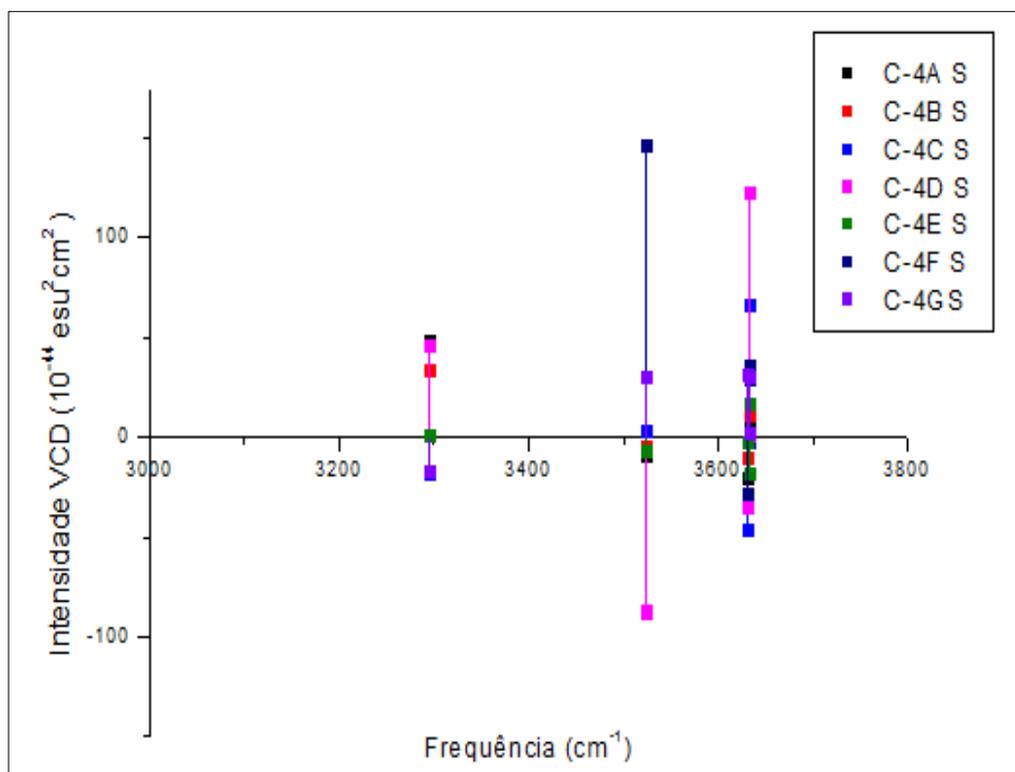


Figura 64: Intensidade VCD nos intervalos 3400  $\text{cm}^{-1}$  à 3800  $\text{cm}^{-1}$  dos complexos de C4 R no nível de cálculo B3LY/aug-cc-pVDZ

Os gráficos 57 a 64 mostram que os espectros infravermelho e Raman são bem semelhantes, e os espectros VCD com considerações relevantes.

Tanto para os conformêros C4 R como para o C4 S, o C4 F é o que mostra o maior valor de intensidade no infravermelho (846,2 km.mol<sup>-1</sup> e 925,2 km.mol<sup>-1</sup>, respectivamente), enquanto que no espectro Raman o C4E apresenta os maiores valores de intensidade Raman (219,7 A<sup>4</sup>/u.m.a. para o complexo R e 138,7 A<sup>4</sup>/u.m.a. para o complexo S).

Muitos casos nesse conjunto de conformêros mostraram valores semelhantes de intensidades VCD bem semelhantes, mas consideráveis. Exemplo é o conformêro C4C R, uma estrutura que apresenta pela ligação cíclica da água com o grupo carboxílico e no modo vibracional  $\beta(\text{H}_2\text{O})$  e  $\beta(\text{N}_2\text{O})$ , (ambos com frequência 1670 cm<sup>-1</sup>) mostrou força rotacional de  $-8,0 \times 10^{-44}$  esu<sup>2</sup>cm<sup>2</sup>; enquanto que na sua estrutura quiral C4C S a força rotacional é de  $-14,8 \times 10^{-44}$  esu<sup>2</sup>cm<sup>2</sup>.

Porém o comportamento mais aceito (STEPHENS et al, SADJEJ et al 2010) são os compostos quirais apresentarem valores opostos de intensidade VCD, como foi o caso para o conformêro C4D R no modo vibracional  $\nu(\text{OH}^{\text{C}}_{\text{HB}})$  que mostra uma força rotacional  $2,1 \times 10^{-44}$  esu<sup>2</sup>cm<sup>2</sup>, enquanto que seu composto quiral, o C4D S, mostra uma força rotacional de  $-87,3 \times 10^{-44}$  esu<sup>2</sup>cm<sup>2</sup>.

Outro exemplo é o complexo C4E que no modo vibracional de dobramento da molécula de água,  $\beta(\text{H}_2\text{O})$ , mostra valor de intensidade VCD  $99,8 \times 10^{-44}$  esu<sup>2</sup>cm<sup>2</sup> para o R e  $-20,8 \times 10^{-44}$  esu<sup>2</sup>cm<sup>2</sup> para o seu quiral S. Tem-se também o complexo C4F R, uma estrutura em que um dos hidrogênios da água está ligada ao flúor da flúor-glicina que comparada ao seu composto quiral observamos valores opostos de intensidade VCD: o modo  $\nu^{\text{s}}(\text{NH}_2)$  em R, por exemplo, mostra força rotacional de  $12,0 \times 10^{-44}$  esu<sup>2</sup>cm<sup>2</sup>, e em S força rotacional de  $-28,1 \times 10^{-44}$  esu<sup>2</sup>cm<sup>2</sup>.

- **C5** - Compostos otimizados de uma molécula de glicina e duas moléculas de água (e o seu composto quiral):

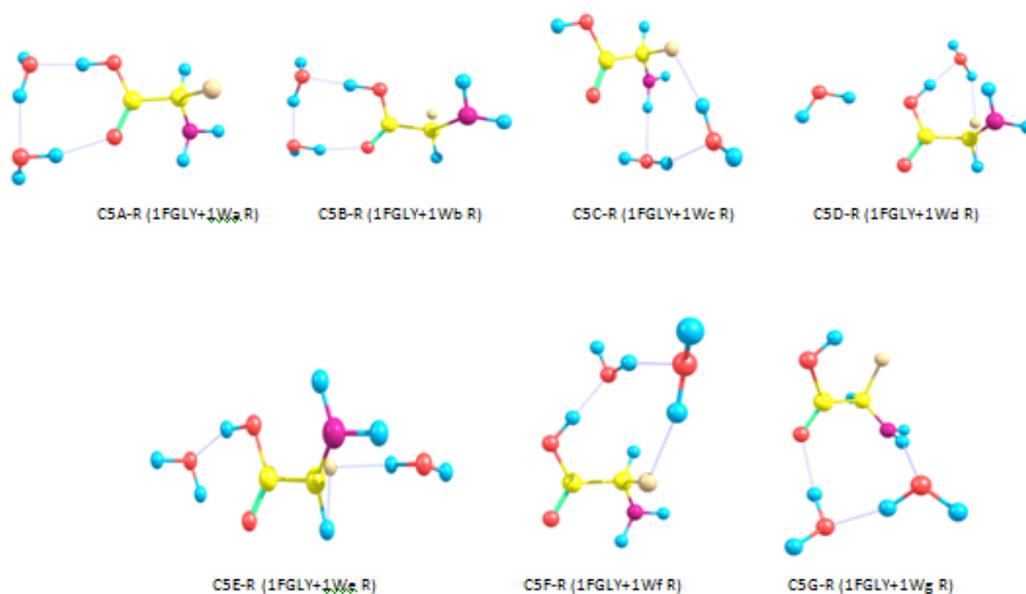


Figura 65: Compostos otimizados de C5 R no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ

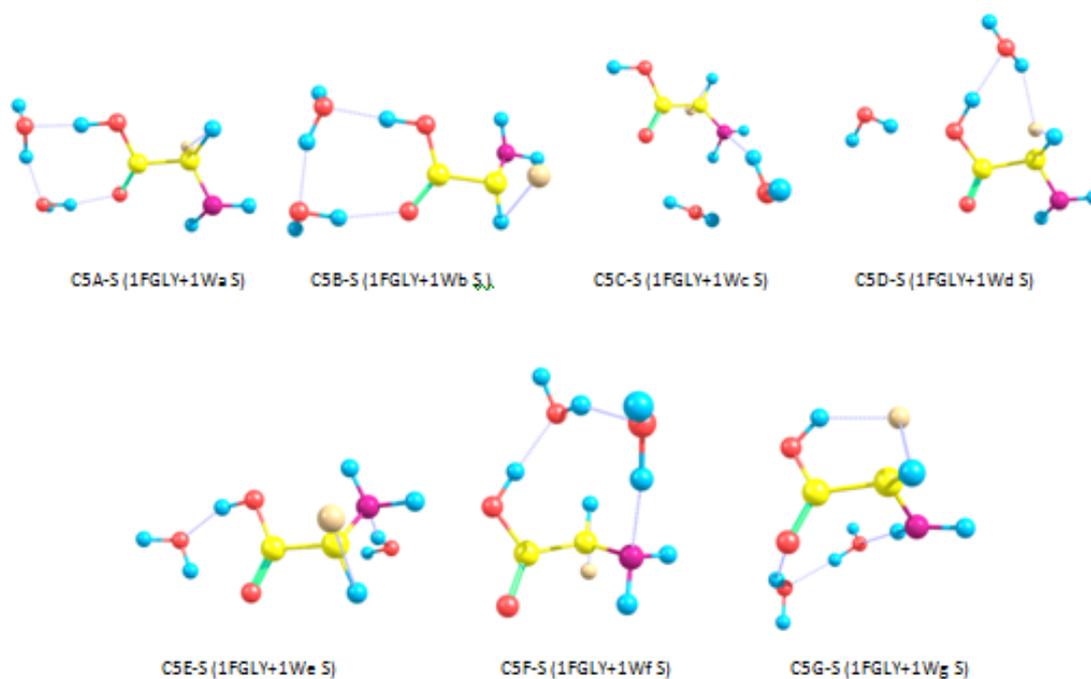


Figura 66: Compostos otimizados de C5 S no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ

A) Propriedades estruturais e eletrônicas

A1) Distâncias e ângulos

**Tabela 32: propriedades geométricas dos complexos otimizados de C5 no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

Distâncias (Å) dos complexos de 1FGly e 2H <sub>2</sub> O							
Ligações	C-5A	C-5B	C-5C	C-5D	C-5E	C-5F	C-5G
C=O	R=1,22 S=1,22	R=1,22 S=1,22	R=1,21 S=1,21	R=1,21 S=1,21	R=1,22 S=1,22	R=1,20 S=1,20	R=1,21 S=1,21
H <sup>OH</sup> ...O <sup>w</sup>	R=1,63 S=1,63	R=1,63 S=1,63	-	R=1,72 S=1,71	R=1,74 S=1,73	R=1,69 S=1,71	-
O...H <sup>w</sup>	R=1,81 S=1,81	R=1,81 S=1,81	R=2,33 S=2,34	R=2,01 S=2,04	R=2,00 S=2,04	-	R=1,89 S=1,90
O <sup>wA</sup> ...H <sup>wB</sup>	R=1,75 S=1,75	R=1,75 S=1,75	-	-	-	-	R=1,81 S=1,81
H <sup>wA</sup> ...O <sup>wB</sup>	-	-	R=1,90 S=2,03	-	-	R=1,76 S=1,78	-
H <sup>N</sup> ...O <sup>w</sup>	-	-	R=1,93 S=2,09	-	R=2,26 S=-	-	R=1,93 S=1,93
C-F	R=1,44 S=1,44	R=1,44 S=1,44	R=1,50 S=1,43	R=1,47 S=1,49	R=1,47 S=1,43	R=1,51 S=1,41	R=1,49 S=1,49
F...H <sup>w</sup>	-	-	R=1,91 S=-	R=2,06 S=2,06	R=2,04 S=-	R=1,83 S=-	-
Ângulos (°) dos complexos de 1FGly e 2H <sub>2</sub> O							
Ligações	C-5A	C-5B	C-5C	C-5D	C-5E	C-5F	C-5G
H <sub>2</sub> O A	R=106,3 S=106,1	R=106,2 S=106,3	R=104,1 S=103,9	R=104,0 S=104,6	R=106,5 S=106,5	R=107,2 S=107,2	R=104,7 S=105,3
H <sub>2</sub> O B	R=106,9 S=106,9	R=106,8 S=106,8	R=105,8 S=106,2	R=107,1 S=106,7	R=106,5 S=105,5	R=105,7 S=106,1	R=106,3 S=105,8
O-C=O	R=126,2 S=126,2	R=126,0 S=126,0	R=123,7 S=123,8	R=121,7 S=122,1	R=124,8 S=125,0	R=122,7 S=122,8	-
C=O...H <sup>w</sup>	R=133,4 S=133,5	R=133,5 S=133,5	R=126,3 S=131,1	R=97,8 S=126,0	R=106,4 S=106,2	-	R=131,3 S=122,5
CO-H	R=112,4 S=112,3	R=112,5 S=112,5	R=107,5 S=106,7	R=114,1 S=113,2	R=108,3 S=108,3	R=113,4 S=112,8	R=107,3 S=107,2
C-F..H <sup>w</sup>	-	-	R=120,9 S=-	R=115,4 S=108,3	R=101,4 S=-	R=126,1 S=-	-

A2) Momento de dipolo

**Tabela 33: momento de dipolo dos complexos otimizados de C5 nos quatro níveis de cálculos**

Níveis de cálculos	C5 A	C5 B	C5 C	C5 D	C5 E	C5 F	C5 G
B3LYP/ aug-cc-pVDZ	R=3,5 S=1,2	R=1,0 S= 3,5	R= 3,1 S=4,4	R=6,1 S=4,5	R=1,1 S=2,8	R=4,1 S=4,9	R= 1,4 S= 1,5
B3LYP/ aug-cc-pVTZ	R= 3,6	R=1,2	R=3,2	R=6,2	R=1,5	R=4,2	R=1,5
B3LYP/ 6-311++G(3df,3pd)	R=3,8	R=1,1	R=3,4	R=6,3	R=1,4	R=4,2	R=1,4
B3LYP/ 6-311++G(d,p)	R=3,4	R=0,9	R=3,1	R=6,0	R=1,1	R=4,0	R=1,4

B) Propriedades energéticas

**Tabela 34: propriedades energéticas dos complexos otimizados de C5 no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

	C-5A R	C-5B R	C-5C R	C-5D R	C-5E R	C-5F R	C-5G R
$\Delta E$	-22,80	-23,44	-15,06	-15,00	-16,40	-22,37	-17,35
$\Delta E_{ZPE}$	4,54	4,53	4,26	3,50	3,95	4,51	4,27
$\Delta E_{cp}$	-21,93	-22,49	-14,17	-14,16	-15,53	-21,40	-16,42
$\Delta E_{rel}$	-20,46	-20,91	-13,59	-11,31	-15,27	-18,17	-16,45
RELAXAÇÃO	2,34	2,53	1,47	3,68	1,14	4,19	0,90
BSSE	-0,87	-0,95	-0,88	-0,83	-0,87	-0,97	-0,93
	C-5A S	C-5B S	C-5C S	C-5D S	C-5E S	C-5F S	C-5G S
$\Delta E$	-23,03	-23,18	-12,07	-14,90	-15,06	-23,02	-17,60
$\Delta E_{ZPE}$	4,54	4,53	4,33	3,48	3,95	5,24	4,25
$\Delta E_{cp}$	-22,18	-22,22	-11,14	-14,09	-14,20	-21,79	-16,66
$\Delta E_{rel}$	-20,68	-20,67	-11,60	-12,41	-14,03	-17,15	-16,74
RELAXAÇÃO	2,35	2,50	0,47	2,48	1,03	5,87	0,86
BSSE	-0,85	-0,95	-0,93	-0,81	-0,87	-1,23	-0,84

É visto nas tabelas 32, 33 e 34 que os valores calculados também foram consideráveis. O complexo mais estável do conjunto C5 R é o C5B R com -23,44kcal/mol e o menos estável é C5D R com -15,0kcal/mol. No conjunto C5 S o mais estável continua sendo o C5B S com energia de complexação de -23,18kcal/mol e o menos estável o C5C S -12,07kcal/mol.

Na tabela 33 é verificado que o momento de dipolo para alguns complexos possuem uma diferença quando comparados com seus complexos quirais. Exemplo é o C5B R e C5B S com os valores de momento de dipolo de 1,0D e 3,5D. Isto pode ser explicado pela nova distribuição de carga formada em torno da molécula quando o composto R modifica sua estereoquímica para S, pois há uma mudança no eixo do carbono quiral da molécula (figura 67 e 68).

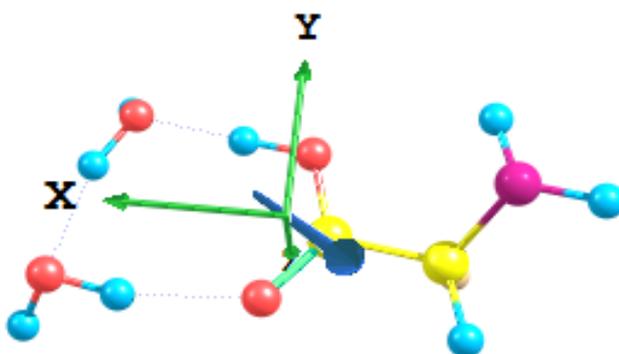


Figura 67: o composto C5B R

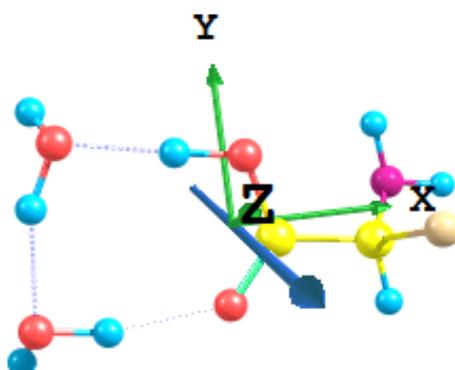


Figura 68: o composto C5B S

Esse comportamento na mudança do dipolo também é verificado para os complexos do conjunto C4 R e S, tabela 28: C4A, C4B e C4C, por exemplo.

### C) Propriedades espectroscópicas:

Tabela 35: propriedades espectroscópicas dos complexos otimizados de C5 R no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ

MODOS	C5-A R					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O A)	3871	96,7	20,7	75,4	0,2	0,3
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O B)	3866	81,0	4,4	73,9	0,2	0,4
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O A)	3535	869,3	-4,3	119,1	0,3	0,4
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O B)	3407	650,0	43,5	130,4	0,1	0,2
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3631	26,4	1,0	56,3	0,6	0,7
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3525	10,6	1,3	129,1	0,08	0,1
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3027	1491,3	-63,8	213,1	0,2	0,4
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1760	283,6	-60,5	15,2	0,08	0,1
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	1625	108,7	42,3	2,8	0,7	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B)	1650	78,3	89,7	2,0	0,3	0,5
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	1631	41,5	45,6	2,4	0,4	0,6
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B)	-	-	-	-	-	-
MODOS	C5-B R					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O A)	3870	97,9	23,4	76,8	0,2	0,3
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O B)	3863	79,3	6,6	71,0	0,2	0,3
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O A)	3530	651,8	43,6	33,0	0,6	0,7
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O B)	3397	6506	42,3	103,7	0,1	0,2
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3630	23,4	1,4	63,8	0,6	0,8
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3529	253,2	-37,3	234,0	0,1	0,2
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3018	1556,0	-60,5	215,0	0,2	0,4
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1763	324,9	-78,9	17,6	0,1	0,2
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B)	1652	71,5	102,8	1,9	0,3	0,5
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	1638	68,9	24,6	3,4	0,7	0,8
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B)	1631	47,7	53,7	2,7	0,5	0,6
MODOS	C5-C R					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O A)	3816	115,1	65,1	41,5	0,2	0,3
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O B)	3877	119,6	16,3	53,7	0,3	0,4
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O A)	3697	271,0	-29,4	87,2	0,2	0,3
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O B)	3627	89,4	-147,4	109,3	0,1	0,3
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3614	261,3	1,6	85,6	0,2	0,4
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3322	416,2	-15,8	145,7	0,1	0,2
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3730	79,6	18,6	115,1	0,2	0,4

(continua)

**Tabela 35 (continuação da pág.116): propriedades espectroscópicas dos complexos otimizados de C5 R no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

$\nu(\text{C}=\text{O}_{\text{HB}})$	1816	269,6	22,8	11,6	0,1	0,2
$\beta(\text{NH}_2)$	1674	65,6	19,5	1,6	0,7	0,8
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O A}/\text{H}_2\text{O B})$	-	-	-	-	-	-
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{OA}/\text{H}_2\text{O B})$	-	-	-	-	-	-
$\beta(\text{H}_2\text{O A}/\text{H}_2\text{O B})$	1657	25,3	-44,7	0,2	1,4	0,6
$\beta(\text{H}_2\text{O A}/\text{H}_2\text{O B})$	1629	81,52	-31,0	0,7	0,7	0,8
<b>C5-D R</b>						
MODOS	Frequência ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensidade IR ( $\text{km.mol}^{-1}$ )	Intensidade VCD ( $10^{-44} \text{esu}^2\text{cm}^2$ )	Intensidade Raman ( $\text{\AA}^4/\text{u.m.a.}$ )	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a(\text{H}_2\text{O A})$	3876	125,1	-12,5	41,9	0,6	0,7
$\nu^a(\text{H}_2\text{O B})$	3873	129,4	-21,2	43,5	0,4	0,5
$\nu^s(\text{H}_2\text{O A})$	3751	192,0	2,1	171,9	0,1	0,3
$\nu^s(\text{H}_2\text{O B})$	3744	52,0	-21,8	91,6	0,07	0,1
$\nu^a(\text{NH}_2)$	3643	31,1	6,5	55,1	0,6	0,7
$\nu^s(\text{NH}_2)$	3540	19,6	-4,9	127,6	0,07	0,1
$\nu(\text{OH}_{\text{HB}}^{\text{C}})$	3342	993,1	40,3	147,2	0,2	0,3
$\nu(\text{C}=\text{O}_{\text{HB}})$	1829	279,3	-31,2	14,5	0,3	0,4
$\beta(\text{NH}_2)$	1658	45,3	35,2	3,4	0,6	0,7
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O A}/\text{H}_2\text{O B})$	1642	64,6	9,1	0,4	0,6	0,7
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{OA}/\text{H}_2\text{O B})$	-	-	-	-	-	-
$\beta(\text{H}_2\text{O A}/\text{H}_2\text{O B})$	1596	110,2	-51,1	2,4	0,7	0,8
$\beta(\text{H}_2\text{O A}/\text{H}_2\text{O B})$	-	-	-	-	-	-
<b>C5-E R</b>						
MODOS	Frequência ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensidade IR ( $\text{km.mol}^{-1}$ )	Intensidade VCD ( $10^{-44} \text{esu}^2\text{cm}^2$ )	Intensidade Raman ( $\text{\AA}^4/\text{u.m.a.}$ )	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a(\text{H}_2\text{O A})$	3862	100,4	-13,9	69,8	0,2	0,4
$\nu^a(\text{H}_2\text{O B})$	3887	103,7	32,4	65,4	0,3	0,5
$\nu^s(\text{H}_2\text{O A})$	3627	291,8	-164,6	87,9	0,1	0,2
$\nu^s(\text{H}_2\text{O B})$	3739	96,3	-6,2	128,9	0,1	0,2
$\nu^a(\text{NH}_2)$	3620	60,6	7,9	44,2	0,7	0,8
$\nu^s(\text{NH}_2)$	3516	41,2	2,4	149,9	0,09	0,2
$\nu(\text{OH}_{\text{HB}}^{\text{C}})$	3290	870,3	40,9	184,7	0,2	0,4
$\nu(\text{C}=\text{O}_{\text{HB}})$	1781	266,9	-30,2	15,4	0,1	0,2
$\beta(\text{NH}_2)$	1646	47,9	23,6	3,1	0,7	0,8
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O A}/\text{H}_2\text{O B})$	-	-	-	-	-	-
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{OA}/\text{H}_2\text{O B})$	-	-	-	-	-	-
$\beta(\text{H}_2\text{O A}/\text{H}_2\text{O B})$	1621	83,7	-123,3	3,5	0,7	0,8
$\beta(\text{H}_2\text{O A}/\text{H}_2\text{O B})$	1610	124,3	-127,2	3,5	0,5	0,6
<b>C5-F R</b>						
MODOS	Frequência ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensidade IR ( $\text{km.mol}^{-1}$ )	Intensidade VCD ( $10^{-44} \text{esu}^2\text{cm}^2$ )	Intensidade Raman ( $\text{\AA}^4/\text{u.m.a.}$ )	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a(\text{H}_2\text{O A})$	3871	87,5	2,9	100,5	0,2	0,3
$\nu^a(\text{H}_2\text{O B})$	3866	121,0	27,3	51,0	0,3	0,5
$\nu^s(\text{H}_2\text{O A})$	3643	453,3	-35,2	120,3	0,2	0,3
$\nu^s(\text{H}_2\text{O B})$	3437	624,7	81,2	90,4	0,2	0,3
$\nu^a(\text{NH}_2)$	3663	44,5	-1,8	50,0	0,6	0,7
(continua)						

**Tabela 35 (continuação da pág.117): propriedades espectroscópicas dos complexos otimizados de C5 R no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

$\nu^s(\text{NH}_2)$	3538	34,3	18,4	120,7	0,07	0,1
$\nu(\text{OH}^{\text{C}}_{\text{HB}})$	3258	1138,0	-76,5	173,3	0,2	0,4
$\nu(\text{C}=\text{O}_{\text{HB}})$	1821	277,3	11,8	16,1	0,2	0,4
$\beta(\text{NH}_2)$	1616	98,6	-17,1	2,5	0,7	0,8
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O A}/\text{H}_2\text{O B})$	1627	85,8	79,6	1,2	0,7	0,8
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{OA}/\text{H}_2\text{O B})$	-	-	-	-	-	-
$\beta(\text{H}_2\text{O A}/\text{H}_2\text{O B})$	1654	37,1	-28,3	0,4	0,5	0,7
$\beta(\text{H}_2\text{O A}/\text{H}_2\text{O B})$	-	-	-	-	-	-
	<b>C5-G R</b>					
MODOS	Frequência ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensidade IR ( $\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	Intensidade VCD ( $10^{-44}\text{esu}^2\text{cm}^2$ )	Intensidade Raman ( $\text{\AA}^4/\text{u.m.a.}$ )	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a(\text{H}_2\text{O A})$	3862	102,4	46,7	55,3	0,3	0,4
$\nu^a(\text{H}_2\text{O B})$	3875	69,5	-11,2	92,6	0,2	0,3
$\nu^s(\text{H}_2\text{O A})$	3638	546,7	379,6	151,4	0,1	0,3
$\nu^s(\text{H}_2\text{O B})$	3492	554,6	-105,3	87,9	0,2	0,3
$\nu^a(\text{NH}_2)$	3647	76,3	-11,8	58,9	0,3	0,4
$\nu^s(\text{NH}_2)$	3399	351,3	87,7	191,9	0,09	0,2
$\nu(\text{OH}^{\text{C}}_{\text{HB}})$	3646	59,6	-172,1	49,6	0,5	0,7
$\nu(\text{C}=\text{O}_{\text{HB}})$	1817	334,1	-13,2	16,6	0,2	0,3
$\beta(\text{NH}_2)$	1687	35,7	0,3	2,6	0,7	0,8
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O A}/\text{H}_2\text{O B})$	-	-	-	-	-	-
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{OA}/\text{H}_2\text{O B})$	-	-	-	-	-	-
$\beta(\text{H}_2\text{O A}/\text{H}_2\text{O B})$	1655	29,7	-35,7	0,6	0,3	0,5
$\beta(\text{H}_2\text{O A}/\text{H}_2\text{O B})$	1634	92,5	46,9	0,8	0,7	0,8

### Conjunto C5 S

**Tabela 36: propriedades espectroscópicas dos complexos otimizados de C5 S no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

MODOS	C5-A S					
	Frequência ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensidade IR ( $\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	Intensidade VCD ( $10^{-44}\text{esu}^2\text{cm}^2$ )	Intensidade Raman ( $\text{\AA}^4/\text{u.m.a.}$ )	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a(\text{H}_2\text{O A})$	3868	95,3	24,3	76,7	0,1	0,2
$\nu^a(\text{H}_2\text{O B})$	3864	81,1	3,9	69,9	0,3	0,4
$\nu^s(\text{H}_2\text{O A})$	3533	869,6	2,5	116,4	0,3	0,4
$\nu^s(\text{H}_2\text{O B})$	3402	659,5	5,7	102,3	0,1	0,2
$\nu^a(\text{NH}_2)$	3634	27,4	-1,0	56,2	0,6	0,7
$\nu^s(\text{NH}_2)$	3527	11,1	132,2	-2,0	0,08	0,1
$\nu(\text{OH}^{\text{C}}_{\text{HB}})$	3027	1495,5	-31,8	212,4	0,2	0,4
$\nu(\text{C}=\text{O}_{\text{HB}})$	1759	287,6	-90,8	15,4	0,08	0,1
$\beta(\text{NH}_2)$	1624	110,7	14,7	2,9	0,6	0,8
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O A}/\text{H}_2\text{O B})$	1652	76,5	84,5	2,1	0,3	0,5
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{OA}/\text{H}_2\text{O B})$	1631	34,5	42,2	1,8	0,5	0,7

(continua)

**Tabela 36 (continuação da pág.118): propriedades espectroscópicas dos complexos otimizados de C5 S no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

MODOS	C5-B S					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O A)	3871	97,7	58,1	78,3	0,2	0,3
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O B)	3865	79,1	-89,7	70,8	0,2	0,4
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O A)	3532	878,7	-19,2	110,8	0,3	0,4
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O B)	3401	644,9	3,4	104,4	0,1	0,2
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3626	22,8	-4,7	64,2	0,6	0,8
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3526	19,6	155,2	0,09	0,09	0,2
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3026	1541,9	-27,4	215,9	0,2	0,8
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1763	323,8	-116,2	0,1	0,1	0,2
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B)	1638	60,6	37,7	3,2	0,7	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	1631	50,6	37,8	2,9	0,5	0,6
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B)	-	-	-	-	-	-
MODOS	C5-C S					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O A)	3821	124,5	22,2	37,2	0,3	0,5
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O B)	3871	97,2	131,2	55,5	0,2	0,4
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O A)	3681	234,6	-93,2	55,8	0,1	0,2
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O B)	3622	304,2	-13,9	218,9	0,2	0,3
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3578	36,2	15,3	76,5	0,3	0,5
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3346	251,4	-173,2	140,5	0,1	0,2
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3731	81,4	-77,7	112,0	0,2	0,4
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1815	279,8	77,4	11,1	0,1	0,3
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B)	1664	98,2	76,9	0,9	0,7	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	1650	25,5	42,8	0,2	0,6	0,8
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B)	-	-	-	-	-	-
MODOS	C5-D S					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O A)	3880	129,5	0,9	38,7	0,5	0,6
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O B)	3870	133,4	-8,6	43,6	0,3	0,5
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O A)	3742	224,4	-5,2	187,4	0,2	0,3
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O B)	3731	71,0	25,3	91,1	0,09	0,2
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3668	42,1	5,0	50,5	0,6	0,7
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3548	26,8	-6,1	123,0	0,08	0,1
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3287	1066,5	-57,2	138,5	0,2	0,3
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1830	257,8	-20,6	13,8	0,3	0,4
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	1625	84,3	-25,1	2,2	0,7	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B)	1639	50,0	7,7	0,8	0,7	0,8
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B)	1600	110,6	-14,8	3,2	0,7	0,8

(continua)

**Tabela 36 (continuação da pág.119): propriedades espectroscópicas dos complexos otimizados de C5 S no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

MODOS	C5-E S					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O A)	3861	106,4	-40,5	67,8	0,2	0,4
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O B)	3871	92,2	15,3	43,5	0,3	0,4
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O A)	3645	391,8	-785,1	98,7	0,6	0,8
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O B)	3648	249,9	746,7	223,6	0,07	0,1
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3597	26,7	-9,8	48,6	0,7	0,8
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3504	13,1	-3,7	130,7	0,06	0,1
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3262	925,7	68,9	175,7	0,2	0,4
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1785	259,4	37,2	12,7	0,1	0,2
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B)	1606	118,9	-121,5	3,5	0,5	0,7
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B)	1636	18,8	90,0	1,4	0,7	0,8
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B)	1635	66,7	-88,2	2,2	0,7	0,8
MODOS	C5-F S					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O A)	3870	87,3	3,3	105,3	0,2	0,3
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O B)	3857	84,7	17,4	59,8	0,2	0,3
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O A)	3461	612,2	195,4	60,4	0,6	0,7
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O B)	3408	932,9	-543,2	142,1	0,1	0,2
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3564	24,2	-3,3	49,1	0,6	0,8
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3477	51,0	-16,0	97,3	0,1	0,3
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3289	698,8	321,3	189,9	0,1	0,2
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1826	285,1	7,5	15,6	0,2	0,4
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B)	1652	36,4	-14,6	0,3	0,5	0,6
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	1637	74,5	71,5	1,79	0,7	0,8
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B)	-	-	-	-	-	-
MODOS	C5-G S					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O A)	3865	67,4	-21,3	71,4	0,2	0,3
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O B)	3871	113,4	56,9	51,6	0,2	0,4
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O A)	3648	283,7	114,1	97,9	0,1	0,8
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O B)	3492	535,6	119,2	88,4	0,2	0,3
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3647	28,3	88,6	81,9	0,6	0,7
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3412	338,9	-128,3	174,5	0,08	0,2
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3636	321,4	-202,3	81,4	0,07	0,1
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1817	316,2	55,6	15,5	0,2	0,3
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	1671	28,8	-2,9	3,8	0,7	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B)	1648	46,8	-17,4	1,7	0,3	0,5
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B)	1630	69,2	5,9	1,5	0,7	0,8
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B)	-	-	-	-	-	-

Para os compostos otimizados de C5 R e C5 S, os dados dipostos nas tabelas 35 e 36 são representados graficamente nas figuras 69 a 76.

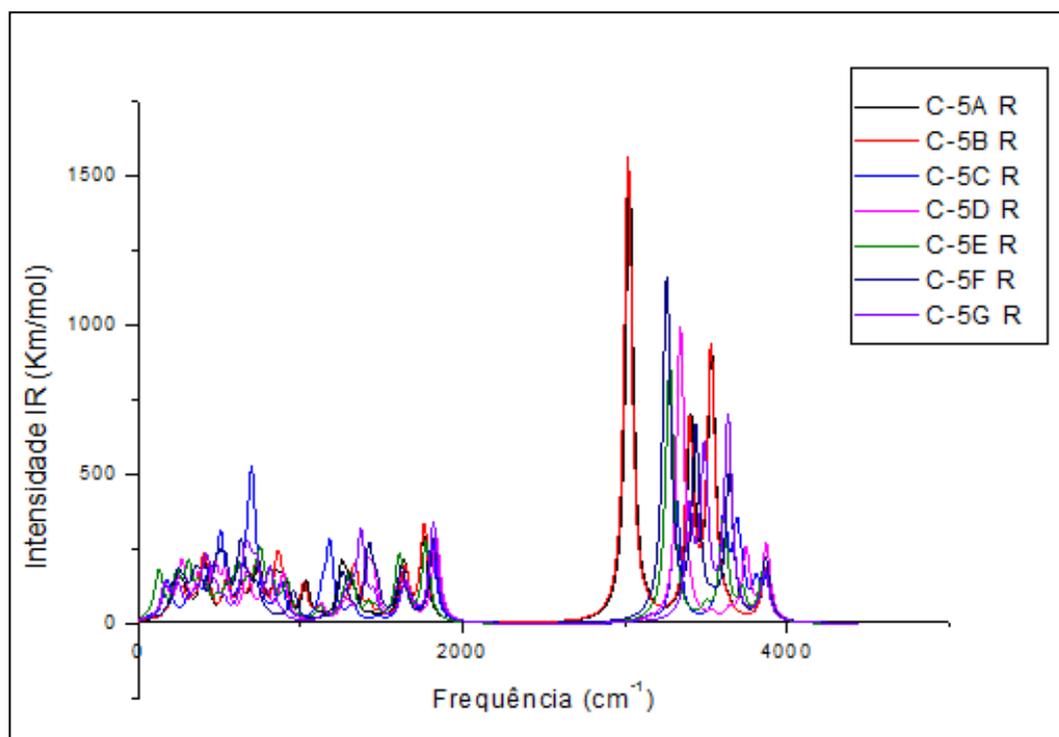


Figura 69: Intensidade infravermelho ( $\text{kcal.mol}^{-1}$ ) dos complexos otimizados de C5 R no nível B3LYP/aug-cc-pVDZ

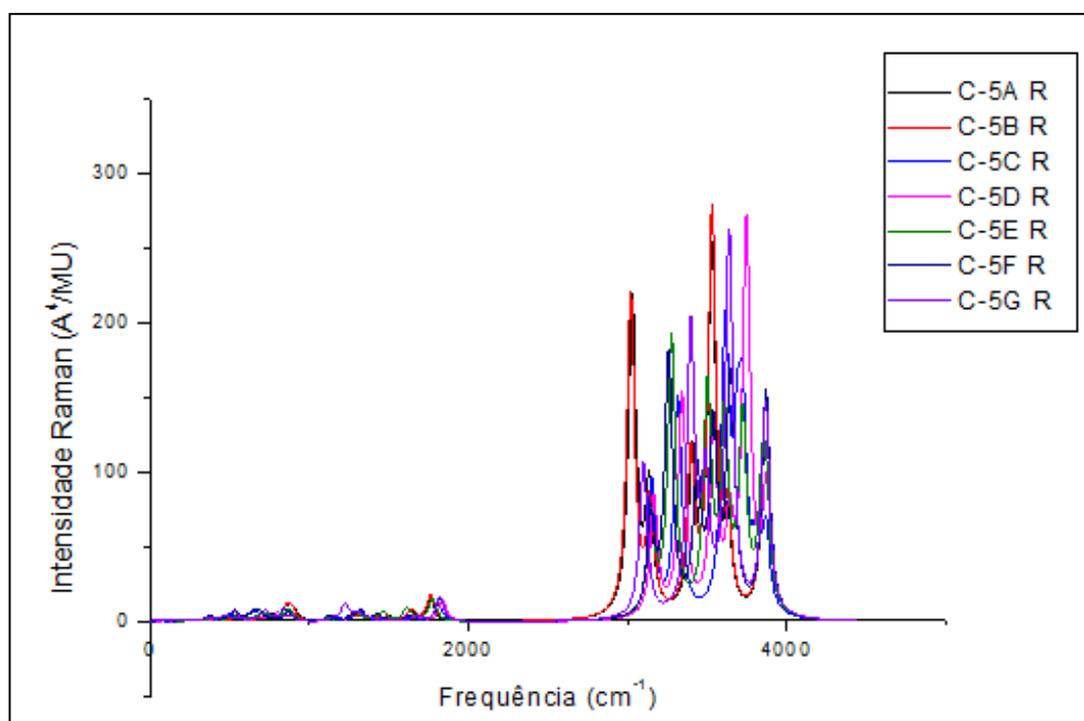


Figura 70: Intensidade Raman ( $\text{Å}^4/\text{u.m.a.}$ ) dos complexos otimizados de C5 R no nível B3LYP/aug-cc-pVDZ

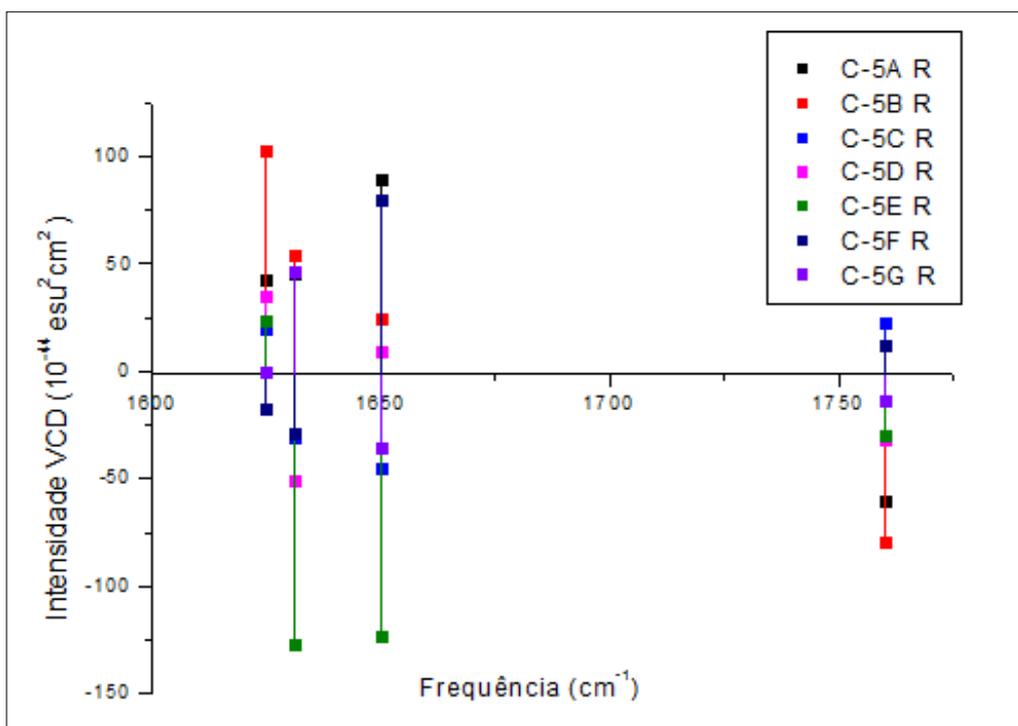


Figura 71: Intensidade VCD nos intervalos 1600  $\text{cm}^{-1}$  à 1800  $\text{cm}^{-1}$  e  $^{-1}$  dos complexos de C3 no nível B3LY/aug-cc-pVDZ

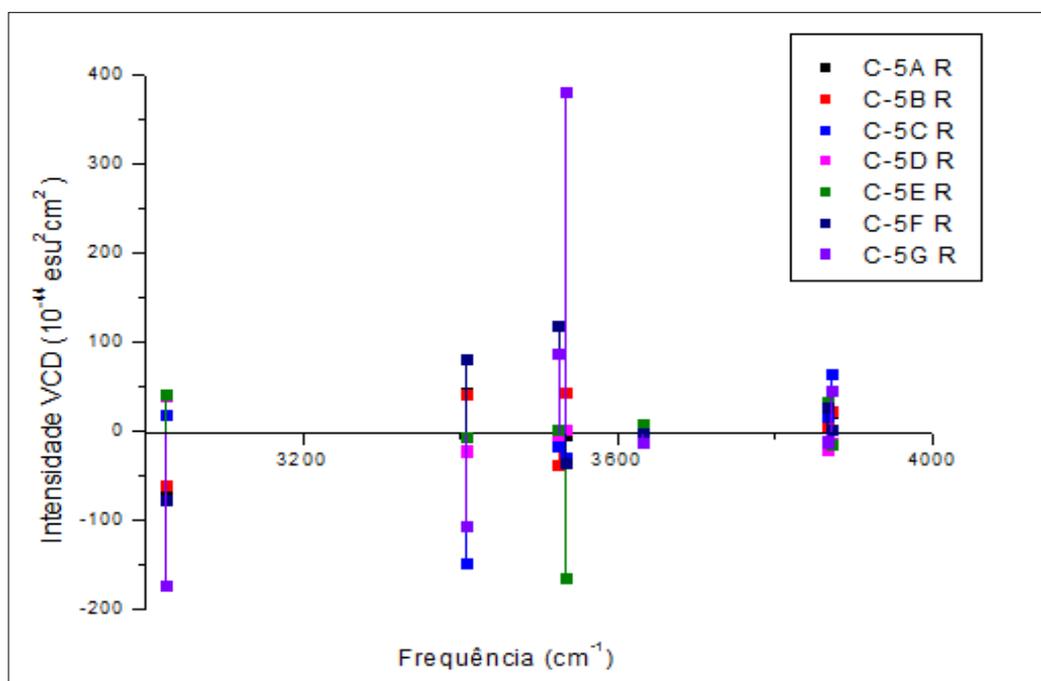


Figura 72: Intensidade VCD nos intervalos 3400  $\text{cm}^{-1}$  à 3800  $\text{cm}^{-1}$  dos complexos de C5 R no nível de cálculo B3LY/aug-cc-pVDZ

De acordo com as figuras 69, 70, 73 e 74, o C5B R e C5B S possuem considerações interessantes: eles possuem os maiores valores de intensidade no espectro infravermelho ( $1556,0 \text{ km}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  e  $1541,9 \text{ km}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , respectivamente). Além disso, o conformêro C5B R mostra também o maior valor de intensidade Raman com  $234,0 \text{ (\AA}^4/\text{u.m.a.)}$ , porém para o conjunto C5 S é o complexo C5E S no qual mostra o maior valor de intensidade Raman,  $223,6 \text{ A}^4/\text{u.m.a.}$ .

Tanto o C5B R e C5B S são complexos em que as moléculas de água estão situadas em torno do ácido carboxílico da flúor-glicina. Enquanto que C5E R é uma estrutura que tem uma molécula de água ligada com o grupo carboxílico e outra molécula de água ligada ao grupo funcional C-H-F da flúor-glicina; e o C5E S tem uma molécula de água ligada com o grupo carboxílico e outra molécula de água ligada ao grupo funcional  $\text{NH}_2$  da flúor-glicina.

Esses últimos, os conformêros C5E R e C5E S, mostram os menores valores de intensidade VCD e são valores negativos ( $-164,6 \times 10^{-44} \text{ esu}^2\text{cm}^2$  e  $-785,1 \times 10^{-44} \text{ esu}^2\text{cm}^2$ , respectivamente), de acordo com as tabelas 35 e 36 e com as figuras 71, 72, 75 e 76. Os complexos de maiores valores para a intensidade VCD, no intervalo de frequência  $1600 \text{ cm}^{-1}$  à  $1800 \text{ cm}^{-1}$ , são o conformêros C5B R ( $102,8 \times 10^{-44} \text{ esu}^2\text{cm}^2$ ) e C5E S ( $746,7 \times 10^{-44} \text{ esu}^2\text{cm}^2$ ); enquanto que para no intervalo de frequência  $3400 \text{ cm}^{-1}$  à  $3800 \text{ cm}^{-1}$  são os complexos C5E S ( $90,0 \times 10^{-44} \text{ esu}^2\text{cm}^2$ ) e C5G R ( $379,6 \times 10^{-44} \text{ esu}^2\text{cm}^2$ ).

No complexo C5A R as moléculas de água estão situadas em torno do ácido carboxílico da flúor-glicina, formando uma ligação cíclica, e o C5G R tem uma molécula de água ligada ao oxigênio do grupo carboxílico e outra molécula de água ligada ao hidrogênio do grupo funcional  $\text{NH}_2$  da flúor-glicina, também formando uma ligação cíclica.

Exceto os complexos C5D R, C5E R, C5C S, C5D S, C5E S, os demais complexos possuem ligações cíclicas quando adicionadas as duas moléculas de água na flúor-glicina. É verificado também que ligações de hidrogênio F-H influenciaram bastante na interação das moléculas envolvidas na formação do agregado, o que já é esperado. O composto 5G S, por exemplo, formou uma ligação de hidrogênio intramolecular entre o hidrogênio da hidroxila do grupo carboxílico com o flúor do grupo funcional C-H-F da flúor-glicina.

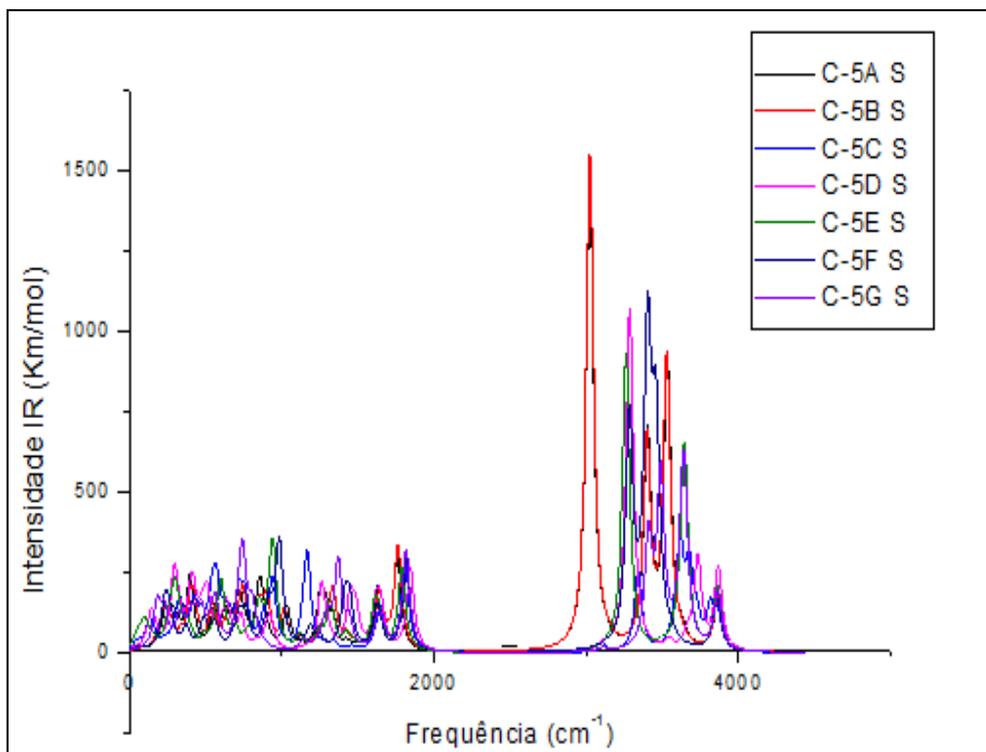


Figura 73: Intensidade infravermelho ( $\text{kcal.mol}^{-1}$ ) dos complexos otimizados de C5 S no nível B3LYP/aug-cc-pVDZ

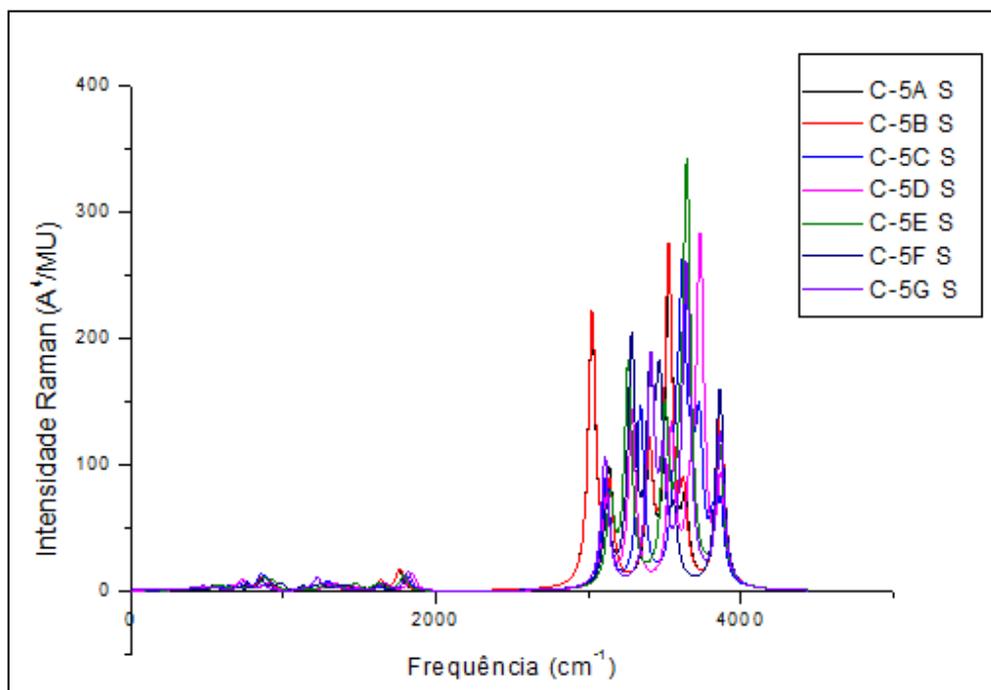


Figura 74: Intensidade Raman ( $\text{Å}^4/\text{u.m.a.}$ ) dos complexos otimizados de C5 S no nível B3LYP/aug-cc-pVDZ

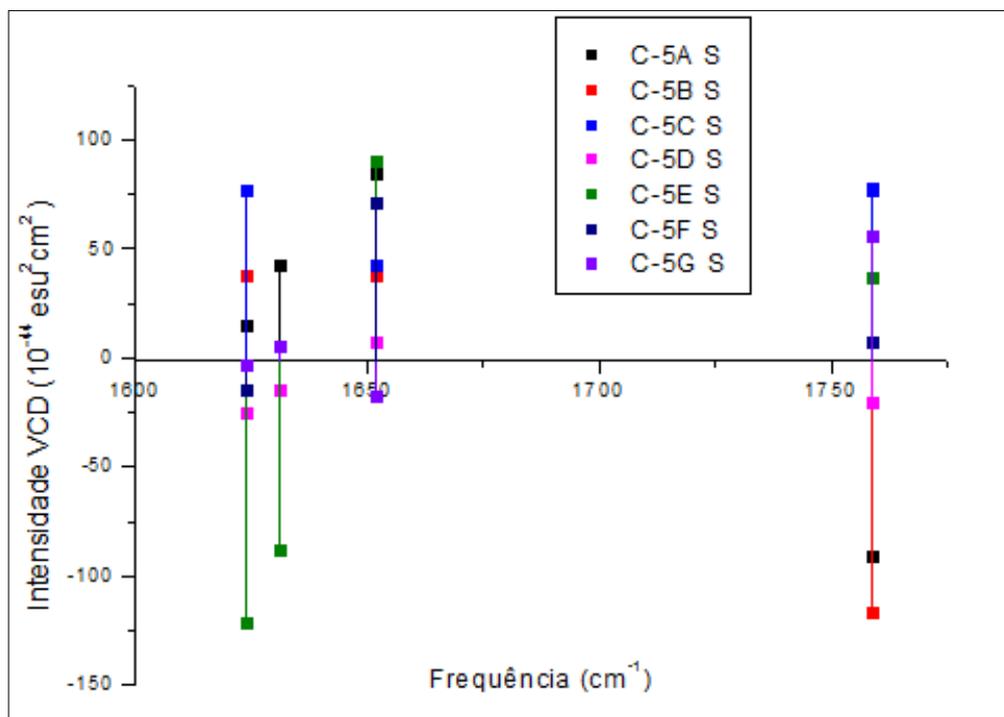


Figura 75: Intensidade VCD nos intervalos  $1600 \text{ cm}^{-1}$  à  $1800 \text{ cm}^{-1}$  e  $^{-1}$  dos complexos de C5 S no nível B3LY/aug-cc-pVDZ

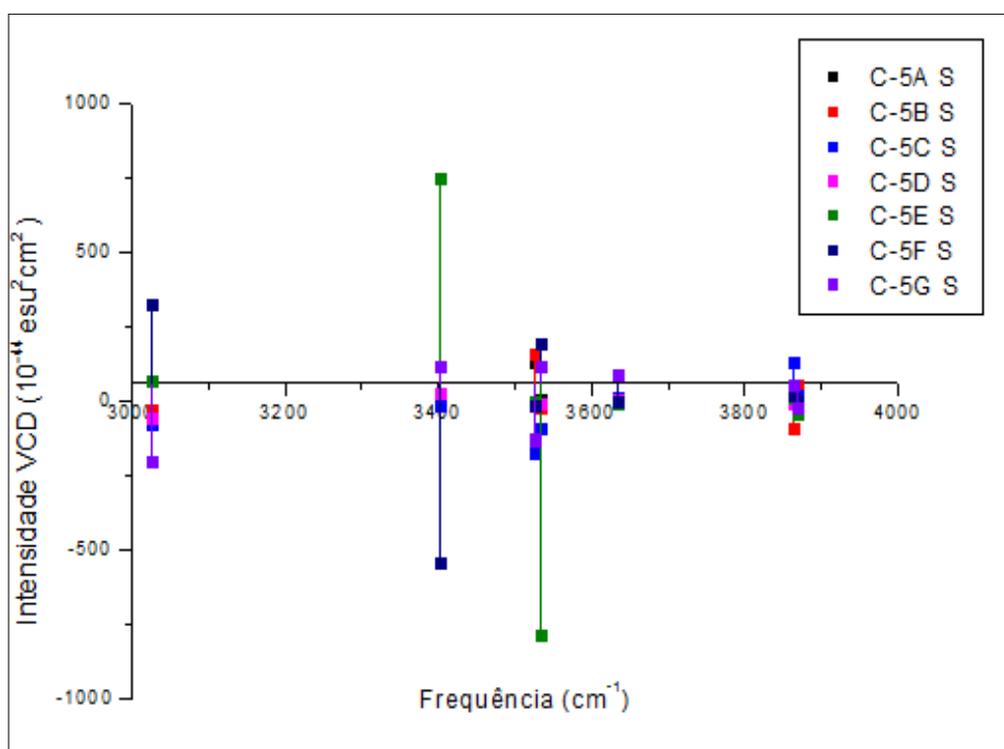
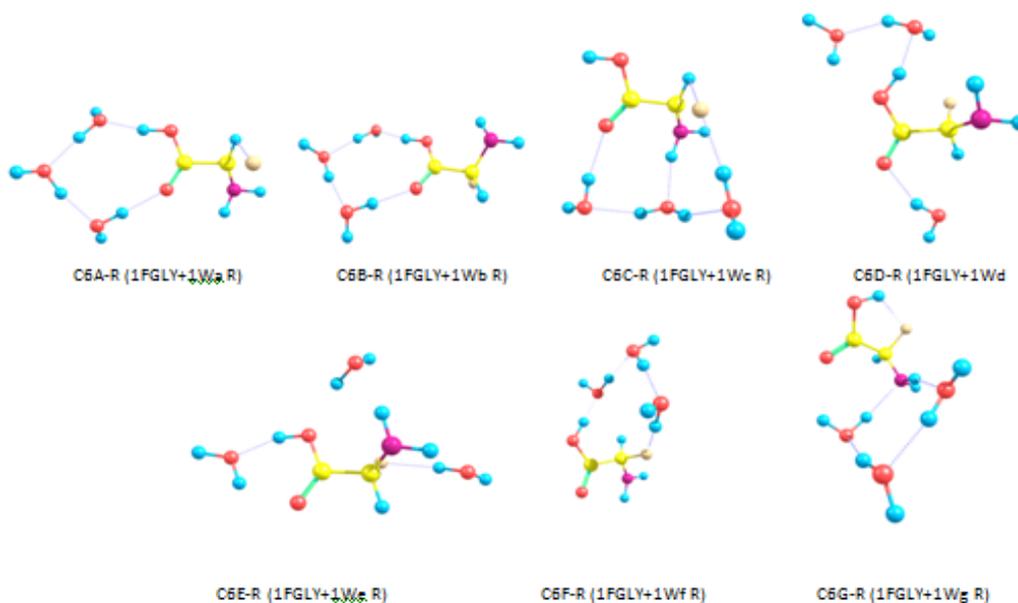
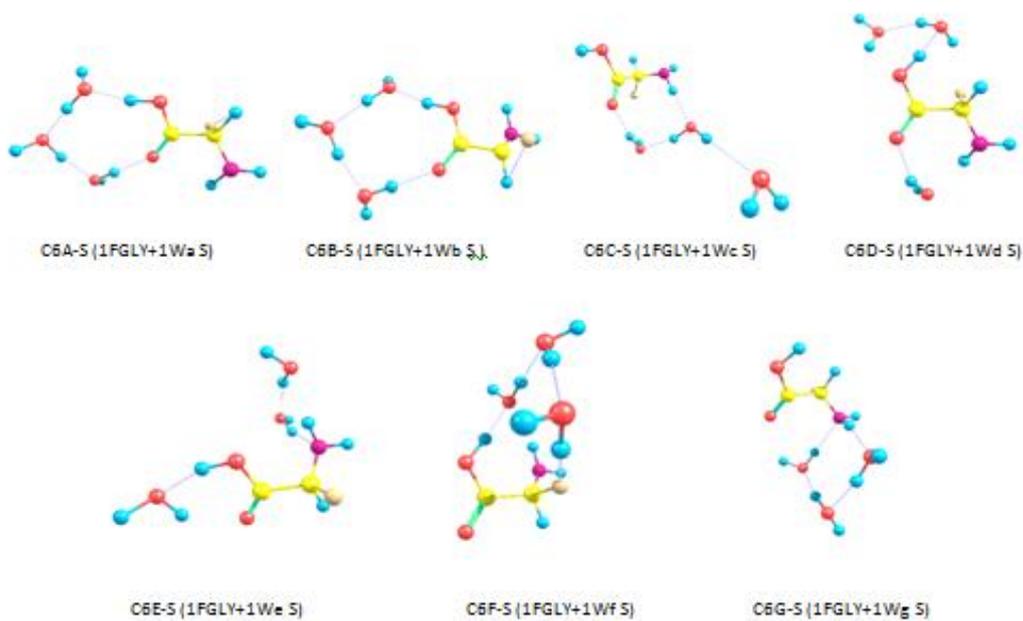


Figura 76: Intensidade VCD nos intervalos  $3400 \text{ cm}^{-1}$  à  $3800 \text{ cm}^{-1}$  dos complexos de C5 S B3LY/aug-cc-pVDZ

- **C6** – compostos otimizados de uma molécula de flúor-glicina e três moléculas de água (e o seu composto quiral):



**Figura 77: Compostos otimizados de C6 R no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**



**Figura 78: Compostos otimizados de C6 S no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

A) Propriedades estruturais e eletrônicas

A1) Distâncias e ângulos

**Tabela 37: propriedades geométricas dos compostos otimizados de C6 R e C6 S no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

Distâncias (Å)							
Ligações	C-6A	C-6B	C-6C	C-6D	C-6E	C-6F	C-6G
C=O	R=1,22 S=1,22	R=1,22 S=1,22	R=1,21 S=1,21	R=1,21 S=1,21	R=1,22 S=1,22	R=1,20 S=1,20	R=1,21 S=1,21
H <sup>OH</sup> ...O <sup>w</sup>	R=1,60 S=1,60	R=1,60 S=1,60	-	R=1,92 S=1,92	R=1,74 S=1,73	R=1,69 S=1,71	-
O...H <sup>w</sup>	R=1,80 S=1,79	R=1,79 S=1,79	R=1,93 S=1,94	R=1,66 S=1,65	R=2,00 S=2,04	-	R=1,89 S=1,90
O <sup>wA</sup> ...H <sup>wC</sup>	R=1,72 S=1,72	R=1,72 S=1,72	-	-	-	-	R=1,81 S=1,81
H <sup>wB</sup> ...O <sup>wC</sup>	R=1,69 S=1,69	R=1,69 S=1,69	-	R=1,92 S=1,89	-	R=1,76 S=1,78	-
O <sup>wA</sup> ...H <sup>wC</sup>	-	-	R=1,90 S=1,89	-	R=106,5 S=105,5	R=105,7 S=106,1	R=106,3 S=105,8
O <sup>wB</sup> ...H <sup>wC</sup>	-	-	R=1,94 S=1,93	-	R=106,5 S=105,5	R=105,7 S=106,1	R=106,3 S=105,8
H <sup>N</sup> ...O <sup>w</sup>	-	-	R=1,87 S=1,88	-	R=2,26 S=-	-	R=1,93 S=1,93
C-F	R=1,44 S=1,44	R=1,44 S=1,44	R=1,50 S=1,52	R=1,49 S=1,45	R=1,47 S=1,43	R=1,51 S=1,41	R=1,49 S=1,49
F...H <sup>w</sup>	-	-	R=1,94 S=1,98	R=2,32 S=2,71	R=2,04 S=-	R=1,83 S=-	-
Ângulos (°)							
Ligações	C-6A	C-6B	C-6C	C-6D	C-6E	C-6F	C-6G
H <sub>2</sub> O A	R=105,7 S=105,6	R=105,7 S=105,8	R=105,9 S=105,8	R=105,9 S=105,9	R=106,5 S=106,5	R=107,2 S=107,2	R=104,7 S=105,3
H <sub>2</sub> O B	R=106,2 S=106,1	R=106,0 S=106,1	R=105,8 S=106,5	R=105,8 S=106,6	R=106,5 S=105,5	R=105,7 S=106,1	R=106,3 S=105,8
H <sub>2</sub> O C	R=105,9 S=105,9	R=106,9 S=105,8	R=107,1 S=106,9	R=107,1 S=106,7	R=106,5 S=105,5	R=105,7 S=106,1	R=106,3 S=105,8
O-C=O	R=126,4 S=126,4	R=126,3 S=126,3	R=121,4 S=121,6	R=121,3 S=121,5	R=124,8 S=125,0	R=122,7 S=122,8	-
C=O...H <sup>w</sup>	R=150,3 S=150,8	R=150,5 S=150,2	R=130,0 S=116,9	R=129,9 S=116,7	R=106,4 S=106,2	-	R=131,3 S=122,5
CO-H	R=113,5 S=113,5	R=113,6 S=113,6	R=111,9 S=113,5	R=112,9 S=113,7	R=108,3 S=108,3	R=113,4 S=112,8	R=107,3 S=107,2
CF...H <sup>w</sup>	-	-	R=111,0 S=120,3	R=110,3 S=120,7	R=101,4 S=-	R=126,1 S=-	-

## A2) Momento de dipolo

**Tabela 38: momento de dipolo dos complexos otimizados de C6 R e C6 S**

Níveis de cálculos	C6 A	C6 B	C6 C	C6 D	C6 E	C6 F	C6 G
B3LYP/ aug-cc-pVDZ	R= 2,2 S= 0,8	R=0,6 S= 2,2	R= 3,8 S= 3,9	R=3,5 S= 2,8	R=0,9 S=1,1	R=3,9 S=4,9	R=2,6 S=2,8
B3LYP/ aug-cc-pVTZ	R= 2,7	R=0,8	R=3,8	R=3,6	R=1,0	R=3,7	R=2,6
B3LYP/ 6-311++G(3df,3pd)	R= 2,8	R=0,7	R=3,9	R=3,7	R=1,1	R=3,8	R=2,7
B3LYP/ 6-311++G(d,p)	R= 2,1	R=0,5	R=3,7	R=3,3	R=0,8	R=3,7	R=2,5

Nas tabelas 37, 38 e 39 é verificado que os compostos quirais continuam possuindo propriedades físicas semelhantes mesmo adicionando mais uma molécula de água. Os compostos C6E R e C6F R mostram uma distância de 2,04 Å e 1,83 Å, respectivamente, enquanto que no seu composto S a ligação de hidrogênio F... H<sup>w</sup> não possui valor de distancia nessa ligação (tabela 37): isso se deve as novas ligações de hidrogênio formadas em torno da molécula de flúor-glicina ao mudar a estereoquímica.

Na tabela 38 é verificado que o momento de dipolo para alguns complexos, como C6A, C6B e C6F, também possuem uma diferença quando comparados com seus complexos quirais. Conforme já discutido anteriormente, isto pode ser explicado pela nova distribuição de carga formada em torno da molécula quando o composto R modifica sua estereoquímica para S, pois há uma mudança no eixo do carbono quiral da molécula.

Para esse conjunto de agregados, o complexo mais estável do conjunto C6 R é o C6B R com -33,44kcal/mol e o menos estável é C6E R com -21,36 kcal/mol. No conjunto C6 S o mais estável continua sendo o C6B S com energia de complexação de -33,16kcal/mol e o menos estável o C6C S com -22,82kcal/mol (tabela 39).

## B) Propriedades energéticas

**Tabela 39: propriedades energéticas dos complexos otimizados de C6 R e C6 S**

	C-6A R	C-6B R	C-6C R	C-6D R	C-6E R	C-6F R	C-6G R
$\Delta E$	-32,72	-33,38	-22,91	-24,18	-21,36	-32,19	-27,01
$\Delta E_{ZPE}$	6,74	6,76	6,35	5,77	5,69	6,77	7,28
$\Delta E_{cp}$	-31,40	-31,99	-21,63	-22,74	-20,04	-30,84	-28,35
$\Delta E_{rel}$	-29,64	-30,09	-20,89	-20,56	-19,97	-27,22	-26,01
RELAXAÇÃO	3,08	3,30	2,02	3,62	1,49	4,97	1,00
BSSE	-1,32	-1,40	-1,28	-1,44	-1,33	-1,36	-1,34
	C-6A S	C-6B S	C-6C S	C-6D S	C-6E S	C-6F S	C-6G S
$\Delta E$	-32,95	-33,16	-22,82	-25,38	-22,89	-32,24	-27,33
$\Delta E_{ZPE}$	6,75	6,73	6,37	6,08	6,41	6,82	7,35
$\Delta E_{cp}$	-31,64	-31,76	-21,71	-22,02	-21,51	-30,93	-28,68
$\Delta E_{rel}$	-29,84	-29,89	-20,92	-22,08	-21,62	-27,41	-26,37
RELAXAÇÃO	3,11	3,27	1,90	3,30	1,26	4,83	0,96
BSSE	-1,32	-1,40	-1,11	-1,37	-1,37	-1,31	-1,35

## C) Estudo vibracional dos espectros IR, Raman e VCD

**Tabela 40: propriedades espectroscópicas dos complexos otimizados de C6 R no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

MODOS	C6A R					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O A)	3870	100,6	3,7	61,7	0,2	0,3
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O B)	3865	69,4	20,3	81,9	0,1	0,2
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O C)	3861	76,0	-22,4	58,8	0,2	0,4
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O A)	3565	812,7	-18,3	139,5	0,2	0,4
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O B)	3295	940,2	244,3	146,6	0,1	0,2
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O C)	3400	963,9	-161,9	71,6	0,3	0,5
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3629	26,1	1,4	57,5	0,6	0,7
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3524	9,5	2,8	128,5	0,08	0,1
$\nu$ (OH <sub>HB</sub> <sup>C</sup> )	2982	1847,6	-79,4	250,0	0,2	0,4
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1760	344,2	0,3	19,1	0,1	0,2
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1627	65,0	-128,6	0,5	0,7	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1624	99,2	104,2	3,0	0,6	0,8
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1669	36,6	-54,2	2,9	0,2	0,3
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1646	48,8	120,0	0,5	0,7	0,8

(continua)

Tabela 40 (continuação da pág.129): propriedades espectroscópicas dos complexos otimizados de C6 R no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ

MODOS	C6B R					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O A)	3869	103,4	8,9	64,6	0,2	0,3
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O B)	3862	56,8	84,2	103,4	0,0 7	0,1
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O C)	3861	86,5	-86,9	34,2	0,7	0,8
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O A)	3561	856,8	1,4	145,5	0,3	0,4
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O B)	3393	964,1	-189,7	69,4	0,3	0,5
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O C)	3289	936,9	246,1	150,3	0,1	0,2
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3629	23,5	1,2	65,1	0,6	0,7
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3528	12,9	2,5	149,3	0,0 9	0,2
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	2971	1923,4	-88,3	251,6	0,2	0,4
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1763	387,1	-21,2	22,1	0,1	0,3
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	1637	64,4	12,8	3,3	0,6	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1647	42,7	105,6	0,5	0,6	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1670	40,5	-54,5	2,8	0,2	0,3
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1627	59,0	-30,1	0,7	0,7	0,8
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	-	-	-	-	-	-
MODOS	C6C R					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O A)	3872	122,4	-66,1	47,6	0,4	0,5
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O B)	3875	131,3	14,1	53,3	0,3	0,4
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O C)	3712	315,7	189,1	51,1	0,3	0,4
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O A)	3705	526,9	-253,3	176,8	0,1	0,2
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O B)	3670	245,0	171,5	47,3	0,7	0,8
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O C)	3607	199,0	113,5	58,9	0,1	0,2
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3616	35,4	-37,0	185,8	0,1	0,2
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3263	561,3	49,6	167,3	0,1	0,2
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	1812	332,1	-12,5	16,6	0,1	0,2
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	3730	79,9	31,2	101,4	0,3	0,4
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	1676	86,8	26,5	0,9	0,7	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1660	31,8	11,0	0,6	0,6	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1632	56,9	-38,7	1,3	0,7	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1628	48,9	-42,7	1,2	0,6	0,7
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	-	-	-	-	-	-

(continua)

**Tabela 40 (continuação da pág.130): propriedades espectroscópicas dos complexos otimizados de C6 R no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

MODOS	C6D R					
	Frequência a (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O A)	3879	108,1	1,7	84,8	0,3	0,5
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O B)	3846	101,5	3,4	37,8	0,1	0,3
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O C)	3883	111,7	-21,7	44,7	0,3	0,5
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O A)	3638	381,6	-14,4	172,5	0,2	0,3
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O B)	3593	366,8	1,2	107,6	0,1	0,3
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O C)	3750	82,2	10,1	124,0	0,1	0,2
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3632	24,5	0,04	58,8	0,6	0,8
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3531	13,0	-0,09	125,5	0,07	0,1
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3153	1204,1	70,7	138,7	0,2	0,4
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1806	322,6	-52,9	15,3	0,2	0,4
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	1653	53,5	26,5	3,1	0,5	0,7
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1642	101,2	-30,2	4,5	0,6	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1624	38,2	-21,4	3,3	0,5	0,7
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1610	78,3	41,4	1,46	0,6	0,7
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	-	-	-	-	-	-
MODOS	C6E R					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O A)	3860	105,8	41,4	64,3	0,2	0,4
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O B)	3886	105,3	24,5	65,1	0,3	0,5
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O C)	3875	122,3	85,7	32,7	0,4	0,6
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O A)	3637	252,6	-235,2	86,6	0,1	0,2
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O B)	3736	93,5	72,7	111,5	0,2	0,3
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O C)	3740	133,3	-70,8	143,2	0,09	0,2
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3591	112,7	54,1	82,4	0,5	0,6
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3458	154,8	88,0	153,3	0,08	0,1
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3235	1012,1	6,6	183,5	0,2	0,4
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1785	275,9	-17,5	16,9	0,1	0,2
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	1679	29,1	-32,2	1,6	0,7	0,8
$\beta$ (H <sub>2</sub> O B)	1623	80,9	-127,3	3,3	0,7	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1616	48,6	29,7	1,93	0,6	0,7
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1608	132,6	-257,5	3,5	0,5	0,6
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	-	-	-	-	-	-

(continua)

**Tabela 40 (continuação da pág.131): propriedades espectroscópicas dos complexos otimizados de C6 R no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

MODOS	C6F R					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O A)	3864	79,6	-111,9	83,6	0,1	0,2
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O B)	3857	73,2	-4,8	80,5	0,2	0,4
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O C)	3863	113,5	101,6	35,7	0,4	0,6
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O A)	3657	398,4	-110,1	142,9	0,2	0,3
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O B)	3315	917,8	343,9	100,3	0,2	0,3
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O C)	3423	810,1	-144,8	81,1	0,3	0,4
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3658	100,9	-22,9	52,6	0,7	0,8
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3535	27,6	11,6	121,9	0,07	0,1
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3170	137,4	-128,2	231,6	0,1	0,3
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1818	280,2	36,1	15,9	0,2	0,3
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	1617	99,7	-2,3	2,5	0,7	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1670	11,1	3,7	0,7	0,2	0,3
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1639	51,0	76,8	0,6	0,6	0,8
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1626	54,5	-91,2	0,5	0,7	0,8
MODOS	C6G R					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O A)	3813	75,5	16,7	36,2	0,2	0,3
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O B)	3871	63,2	9,3	74,5	0,2	0,3
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O C)	3866	70,0	-16,8	76,8	0,2	0,3
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O A)	3593	421,2	39,8	115,4	0,3	0,5
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O B)	3442	783,1	-74,7	50,6	0,7	0,8
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O C)	3372	984,7	-63,7	102,6	0,1	0,2
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3582	42,6	-12,5	91,5	0,2	0,4
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3303	230,2	133,9	257,1	0,1	0,2
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3685	138,7	-9,8	49,8	0,1	0,2
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1835	235,9	-61,4	9,7	0,2	0,3
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1682	46,9	51,6	1,2	0,7	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1653	110,1	89,6	2,5	0,4	0,5
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1634	73,5	-80,7	0,8	0,7	0,8
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1672	52,8	-17,1	1,3	0,7	0,8
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	-	-	-	-	-	-

GRUPO C6 S

Tabela 41: propriedades espectroscópicas dos complexos otimizados de C6 S no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ

MODOS	C6A S					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O A)	3867	99,0	28,8	62,4	0,2	0,3
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O B)	3863	64,4	47,5	96,7	0,08	0,2
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O C)	3862	82,0	-87,6	42,3	0,5	0,6
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O A)	3564	815,3	-8,3	138,3	0,3	0,4
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O B)	3396	963,2	-158,7	69,5	0,3	0,5
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O C)	3295	947,3	48,7	148,9	0,1	0,2
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3633	27,0	-2,8	57,5	0,6	0,7
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3526	10,0	-2,57	129,0	0,08	0,1
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	2977	1853,6	-33,0	248,9	0,2	0,4
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1759	343,9	-45,1	19,4	0,1	0,2
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	1624	91,1	97,5	2,9	0,6	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B / H <sub>2</sub> O C)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B / H <sub>2</sub> O C)	1628	74,9	-262,3	0,5	0,7	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B / H <sub>2</sub> O C)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B / H <sub>2</sub> O C)	1670	34,9	-42,0	2,7	0,1	0,3
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B / H <sub>2</sub> O C)	1646	49,2	114,9	0,4	0,7	0,8
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B / H <sub>2</sub> O C)	-	-	-	-	-	-
MODOS	C6B S					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O A)	3871	104,2	5,7	65,2	0,2	0,3
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O B)	3864	66,7	24,0	80,4	0,1	0,2
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O C)	3861	75,7	-22,8	57,9	0,2	0,4
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O A)	3563	852,7	-13,8	146,4	0,3	0,4
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O B)	3396	961,8	-173,7	71,4	0,3	0,5
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O C)	3288	937,1	216,8	148,1	0,1	0,2
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3625	22,6	-1,5	65,1	0,6	0,7
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3526	12,0	-2,3	48,9	0,09	0,2
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	2976	1914,3	-41,8	251,4	0,2	0,4
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1763	385,5	-24,2	22,0	0,1	0,3
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	1637	63,9	-19,6	3,2	0,6	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B / H <sub>2</sub> O C)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B / H <sub>2</sub> O C)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B / H <sub>2</sub> O C)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B / H <sub>2</sub> O C)	1670	40,3	-65,1	3,0	0,2	0,3
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B / H <sub>2</sub> O C)	1646	45,8	113,0	0,5	0,7	0,8
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B / H <sub>2</sub> O C)	1627	54,6	-13,2	0,9	0,7	0,8
-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-

(continua)

**Tabela 41 (continuação da pág.133): propriedades espectroscópicas dos complexos otimizados de C6 S no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

MODOS	C6C S					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O A)	3872	122,5	-65,6	46,9	0,5	0,5
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O B)	3875	137,9	14,9	56,4	0,3	0,4
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O C)	3712	316,8	188,8	53,9	0,4	0,5
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O A)	3705	527,3	-257,4	179,3	0,1	0,2
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O B)	3670	245,1	175,7	48,6	0,7	0,9
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O C)	3607	198,7	116,5	59,8	0,1	0,2
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3616	35,7	-38,0	186,9	0,1	0,3
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3263	563,4	50,8	168,5	0,1	0,2
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	1812	334,2	-31,8	18,9	0,1	0,3
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	3730	80,1	76,2	102,4	0,3	0,4
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	1676	86,9	29,3	0,8	0,7	0,9
$\beta$ (NH <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B / H <sub>2</sub> O C)	1660	33,7	13,7	0,7	0,6	0,9
$\beta$ (NH <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B / H <sub>2</sub> O C)	1632	56,8	-39,9	1,6	0,7	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B / H <sub>2</sub> O C)	1628	48,1	-42,9	1,3	0,5	0,8
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B / H <sub>2</sub> O C)	-	-	-	-	-	-
MODOS	C6D S					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O A)	3871	98,5	-18,4	56,8	0,3	0,4
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O B)	3810	139,2	-32,5	33,8	0,1	0,3
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O C)	3884	125,9	-22,1	44,4	0,4	0,5
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O A)	3658	335,8	-55,9	133,2	0,1	0,2
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O B)	3612	315,1	3,1	113,5	0,1	0,2
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O C)	3755	64,2	6,3	121,0	0,1	0,2
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3641	64,9	45,3	68,4	0,7	0,8
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3455	225,8	-33,2	164,2	0,1	0,2
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3097	1247,4	117,5	165,8	0,2	0,3
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1808	314,1	-15,8	18,8	0,2	0,4
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O A)	1670	56,1	-7,7	2,6	0,7	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O A)	1627	70,4	-80,3	1,9	0,7	0,8
$\beta$ (H <sub>2</sub> O B / H <sub>2</sub> O C)	1629	42,8	-4,6	2,7	0,4	0,6
$\beta$ (NH <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O A)	1619	83,7	-11,5	2,3	0,7	0,8
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B / H <sub>2</sub> O C)	-	-	-	-	-	-
MODOS	C6E S					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O A)	3861	100,9	-42,7	67,3	0,2	0,4
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O B)	3868	98,6	10,4	69,2	0,2	0,4
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O C)	3871	74,7	-11,9	58,0	0,2	0,3
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O A)	3628	275,2	171,3	82,5	0,1	0,2
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O B)	3561	351,2	106,7	189,9	0,3	0,4

(continua)

**Tabela 41 (continuação da pág.134): propriedades espectroscópicas dos complexos otimizados de C6 R no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

C6E R (continuação)						
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O C)	3623	405,8	-365,5	68,3	0,3	0,4
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3568	82,3	12,6	102,6	0,2	0,4
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3413	128,8	-9,2	159,4	0,07	0,1
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3287	832,3	153,4	171,9	0,2	0,4
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1777	268,7	37,6	12,7	0,1	0,2
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	1655	49,6	-50,4	1,3	0,6	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1638	22,1	-18,6	1,6	0,5	0,7
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1622	83,4	22,3	1,7	0,7	0,8
$\beta$ (H <sub>2</sub> OA)	1612	112,7	-117,8	3,2	0,5	0,7
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	-	-	-	-	-	-
C6F S						
MODOS	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (A <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O A)	3865	68,4	-121,6	90,6	0,1	0,2
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O B)	3854	76,5	-8,5	79,4	0,2	0,3
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O C)	3864	130,0	162,2	25,8	0,6	0,8
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O A)	3240	1206,9	-180,9	242,6	0,09	0,2
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O B)	3672	404,1	-17,8	122,7	0,2	0,3
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O C)	3416	797,8	-124,9	79,8	0,2	0,4
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3621	70,3	13,2	79,2	0,5	0,6
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3494	210,9	5,3	133,5	0,09	0,2
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3346	698,5	193,0	47,9	0,7	0,8
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1816	304,9	-16,6	18,8	0,3	0,4
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1679	30,5	-65,5	3,8	0,4	0,6
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1664	24,3	85,6	1,0	0,7	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1636	65,4	85,7	0,5	0,6	0,7
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1625	50,9	-80,4	0,8	0,7	0,8
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	-	-	-	-	-	-
C6G S						
MODOS	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (A <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O A)	3813	76,6	16,8	34,1	0,4	0,3
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O B)	3871	64,5	9,4	75,6	0,2	0,3
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O C)	3866	71,0	-15,7	78,1	0,2	0,7
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O A)	3593	423,2	38,9	116,3	0,3	0,5
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O B)	3442	784,1	-75,9	51,8	0,7	0,8
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O C)	3372	975,8	-65,8	103,3	0,1	0,2
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3582	45,7	-14,6	94,8	0,2	0,6
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3303	231,2	131,9	254,5	0,1	0,4
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3685	139,8	-8,9	50,1	0,1	0,2
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1835	233,1	-64,5	6,4	0,2	0,5
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1682	48,7	55,7	1,7	0,7	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1653	111,2	88,8	2,9	0,5	0,5
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1634	72,6	-81,6	0,9	0,8	0,8
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1672	51,5	-17,2	1,4	0,7	0,9

Os dados das tabelas 40 e 41 estão dispostos graficamente nas figuras 79 à 86.

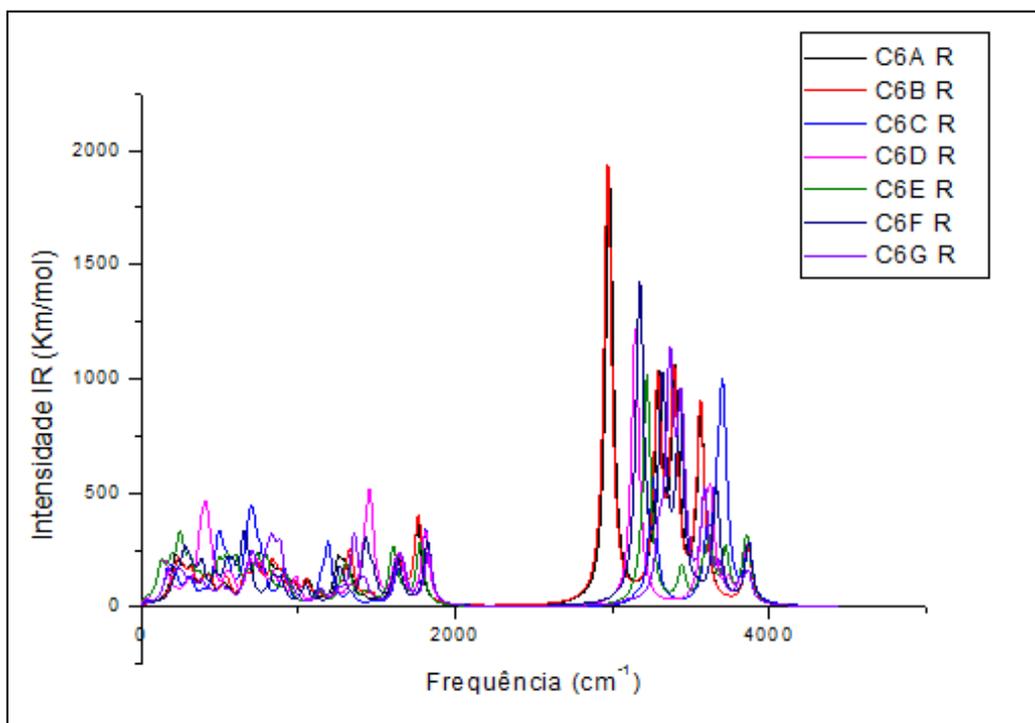


Figura 79: Intensidade infravermelho ( $\text{kcal.mol}^{-1}$ ) dos complexos otimizados de C6 R no nível B3LYP/aug-cc-pVDZ

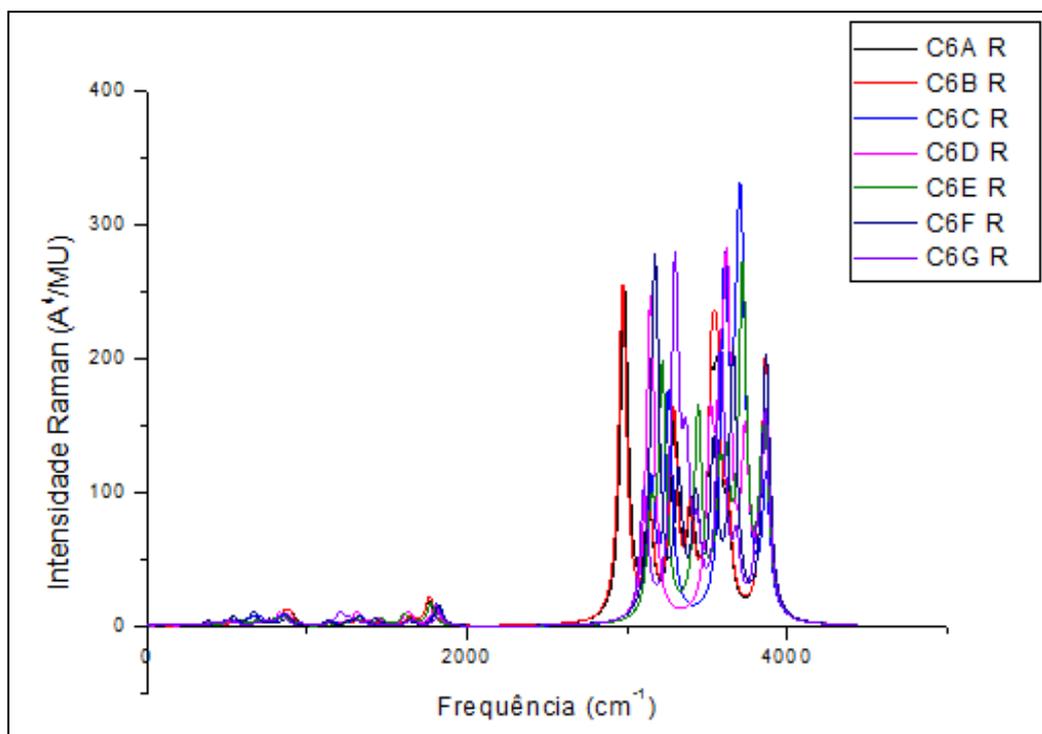


Figura 80: Intensidade Raman ( $\text{Å}^4/\text{u.m.a.}$ ) dos complexos otimizados de C6 R no nível B3LYP/aug-cc-pVDZ

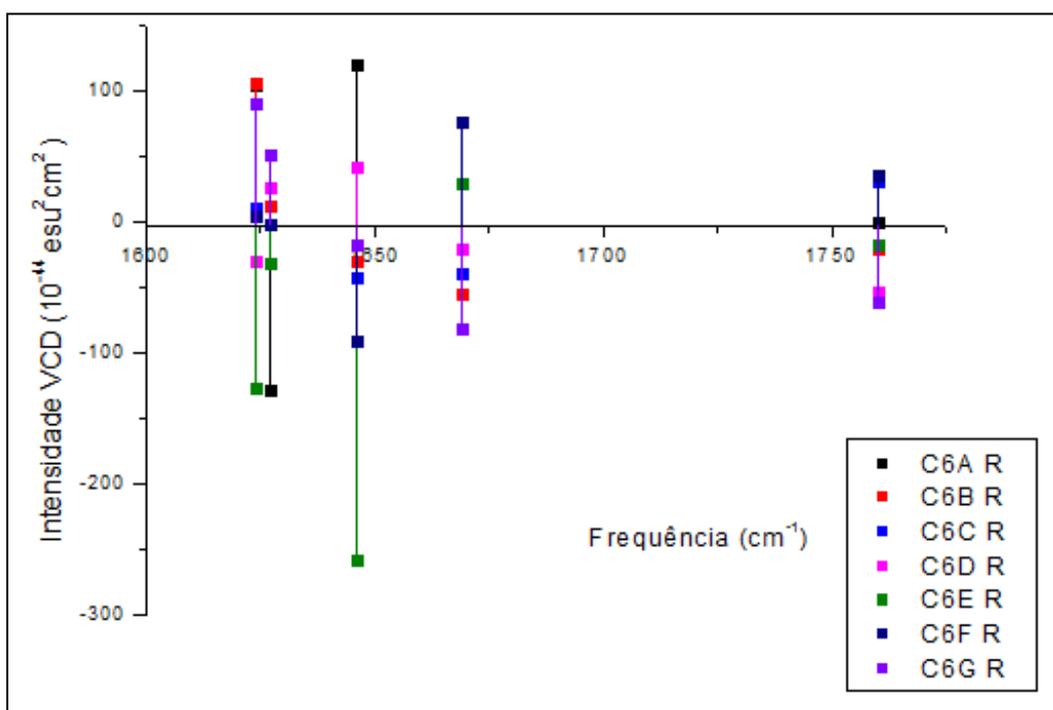


Figura 81: Intensidade VCD nos intervalos  $1600 \text{ cm}^{-1}$  à  $1800 \text{ cm}^{-1}$  dos complexos de C3 no nível B3LY/aug-cc-pVDZ

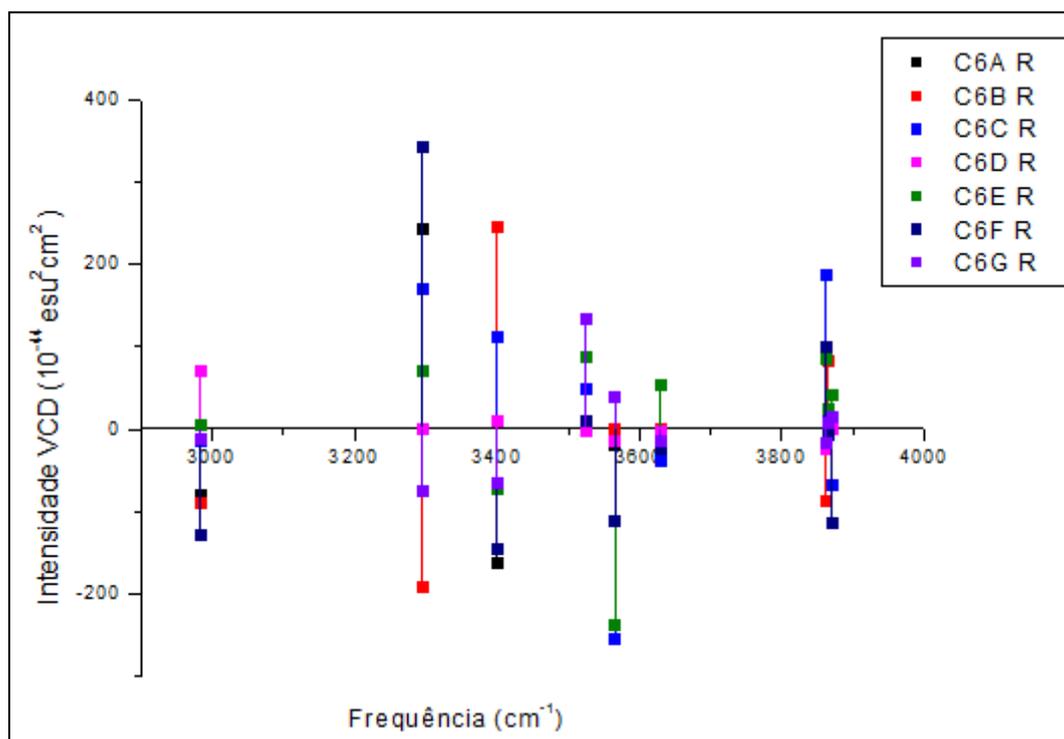
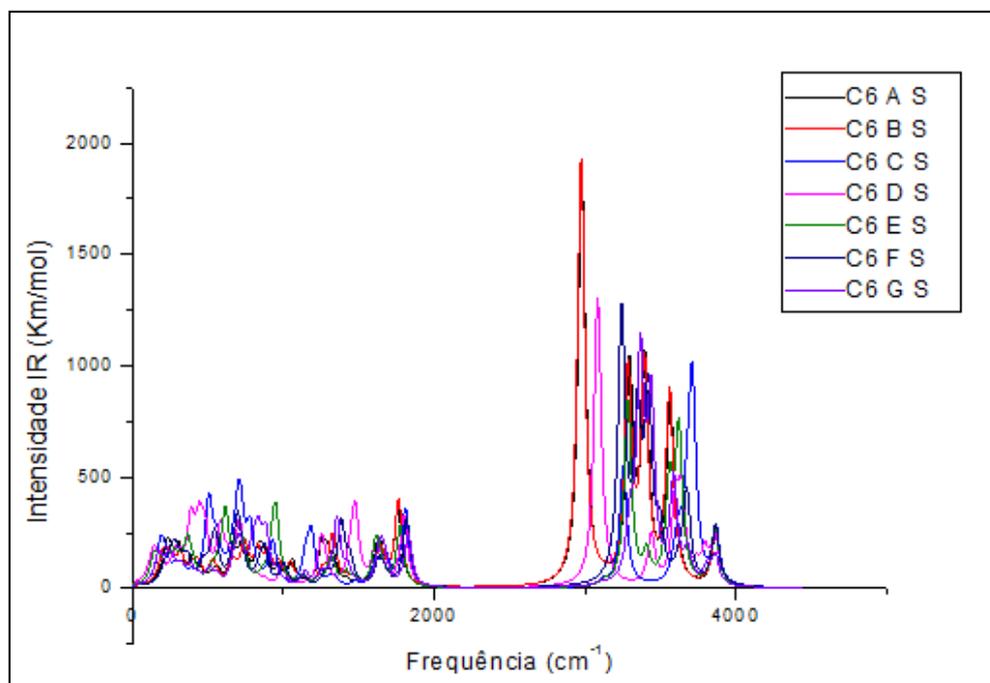


Figura 82: Intensidade VCD nos intervalos  $3400 \text{ cm}^{-1}$  à  $3800 \text{ cm}^{-1}$  dos complexos de C3 no nível de cálculo B3LY/aug-cc-pVDZ

De acordo com as figuras 79, 80, 83 e 84 o C6B R e C6B S possuem os maiores valores de intensidade no espectro infravermelho ( $1923,4 \text{ km}^{-1} \cdot \text{mol}$  e  $1914,3 \text{ km}^{-1} \cdot \text{mol}$ , respectivamente). Além disso, o conformêro C6C R e C6C S mostram os maiores valores de intensidade Raman,  $185,8 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a.}$  e  $186,9 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a.}$ , respectivamente. Tanto o C6B R e C6B S são complexos em que as moléculas de água estão situadas em torno do ácido carboxílico da flúor-glicina.

Analisando os gráficos das figuras 81, 82, 85 e 86 é observado que os complexos de maiores valores para a intensidade VCD, no intervalo de frequência  $1600 \text{ cm}^{-1}$  à  $1800 \text{ cm}^{-1}$ , são o conformêros C6A R ( $244,3 \times 10^{-44} \text{ esu}^2\text{cm}^2$ ) e C6A S ( $114,9 \times 10^{-44} \text{ esu}^2\text{cm}^2$ ); enquanto que para no intervalo de frequência  $3400 \text{ cm}^{-1}$  à  $3800 \text{ cm}^{-1}$  são os complexos C6F R ( $343,9 \times 10^{-44} \text{ esu}^2\text{cm}^2$ ) e C6A S ( $97,5 \times 10^{-44} \text{ esu}^2\text{cm}^2$ ).



**Figura 83: Intensidade infravermelha ( $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) dos complexos otimizados de C6 S no nível B3LYP/aug-cc-pVDZ**

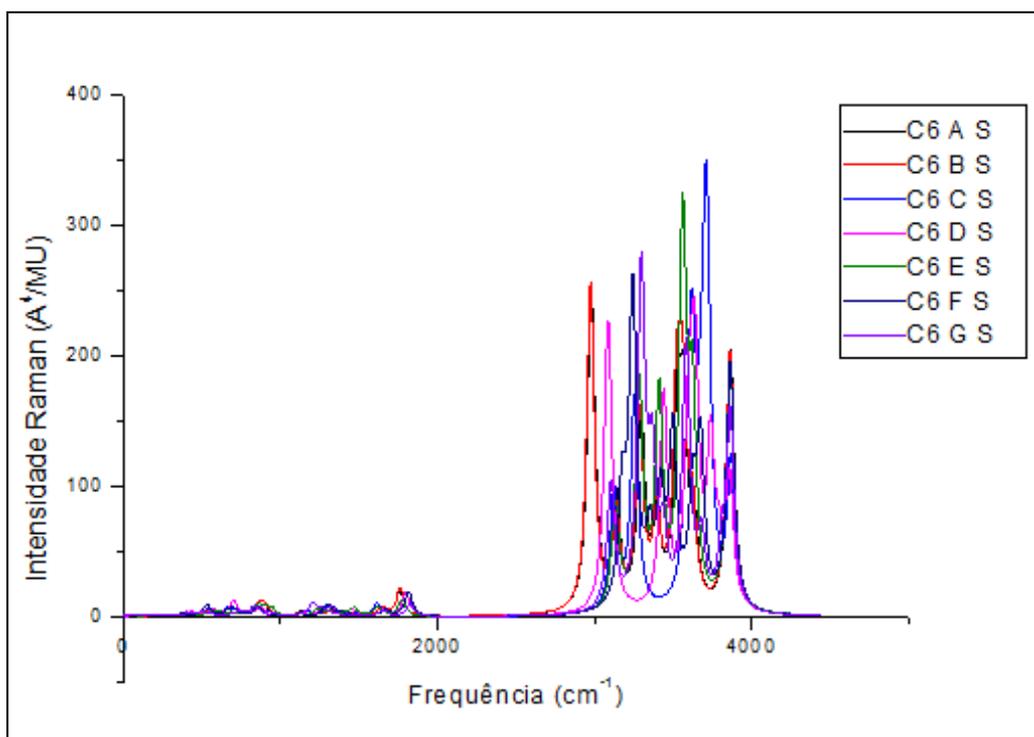


Figura 84: Intensidade Raman ( $\text{\AA}^4/\text{u.m.a.}$ ) dos complexos otimizados de C6 S no nível B3LYP/aug-cc-pVDZ

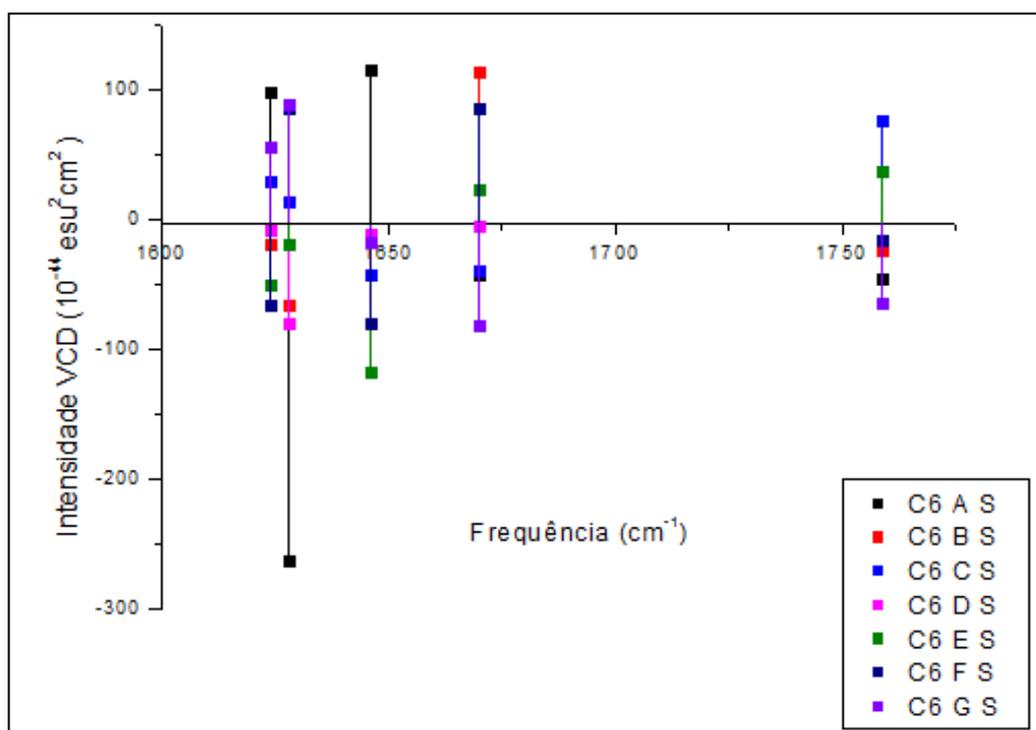


Figura 85: Intensidade VCD nos intervalos  $1600\text{ cm}^{-1}$  à  $1800\text{ cm}^{-1}$  e  $^{-1}$  dos complexos de C3 no nível B3LY/aug-cc-pVDZ

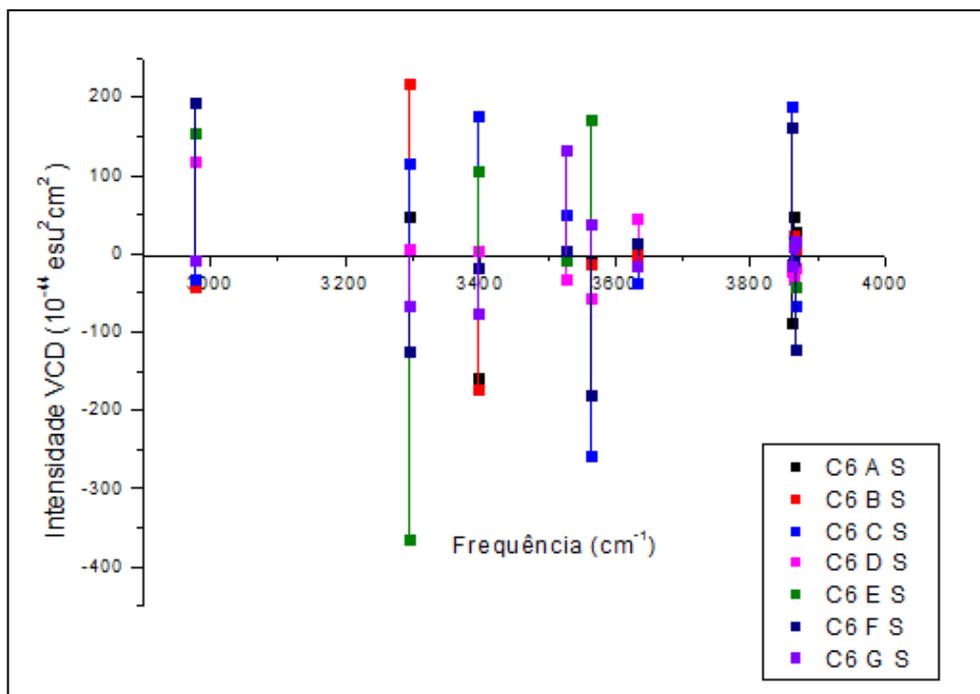


Figura 86: Intensidade VCD nos intervalos  $3400\text{ cm}^{-1}$  à  $4000\text{ cm}^{-1}$  dos complexos de C3 no nível de cálculo B3LY/aug-cc-pVDZ

### 5.1.2.1 Conclusões parciais dos complexos otimizados de flúor-glicina e água

Os compostos mostram intensidades VCD para os modos vibracionais com valores aproximados e de sinais opostos. Isto é, nossos resultados para este grupo 02 mostraram que os espectros VCD dos agregados quirais apresentam intensidades específicas que variam dependendo da orientação das moléculas de água em torno do aminoácido. Logo, mesmo acrescentando moléculas de água à flúor-glicina esse grupo 02 continua mostrando atividade óptica.

Observações interessantes são vistas nesse conjunto C6, como por exemplo, a diferença do momento de dipolo entre os compostos e seus quirais. Mesmo apresentando essa diferença vale salientar que os valores são consideráveis.

Importante também comentar é que a energia de complexação desse conjunto C6 varia de  $-3,32$  a  $-35,82$  kcal/mol para agregados, enquanto para o grupo 01 (glicina e água) os valores variam com energias de complexação na faixa de  $-5,39$  a  $-31,99$  kcal/mol.

### 5.1.3 – grupo 03: compostos de cisteína e água

Dando continuidade a mesma linha de raciocínio e análise dos complexos formados de glicina e água como também de flúor-glicina e água, o grupo 03 é formado por conjuntos de agregados de cisteína e água.

De acordo com os confôrmeros de cisteína otimizados (figura 15) foi-se adicionado uma molécula de água em sítios diferentes desses confôrmeros, e, posteriormente também foram adicionadas duas moléculas de água e após três moléculas de água. Nesse grupo também foi analisada a quiralidade, isto é, conforme realizado nos grupos 01 e grupo 02, o grupo 03 também foi realizada a otimização e dos conformêros R e S.

De forma análoga ao grupo 02, o grupo 03 será analisado no nível B3LYP/aug-cc-pVDZ e ou outros dados calculados nos demais níveis de cálculos estão dispostos, de maneira mediana, nos anexos A1, A2 e A3.

- **C7 R** - compostos otimizados de uma molécula de cisteína e uma molécula de água (e o seu composto quiral):

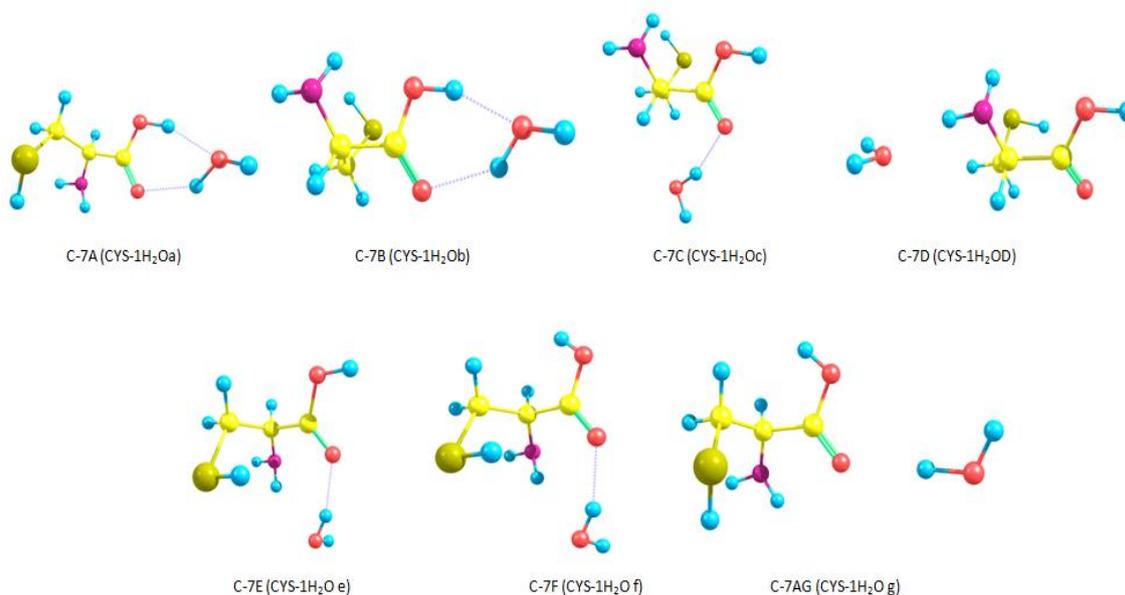


Figura 87: compostos otimizados de C7 R no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ

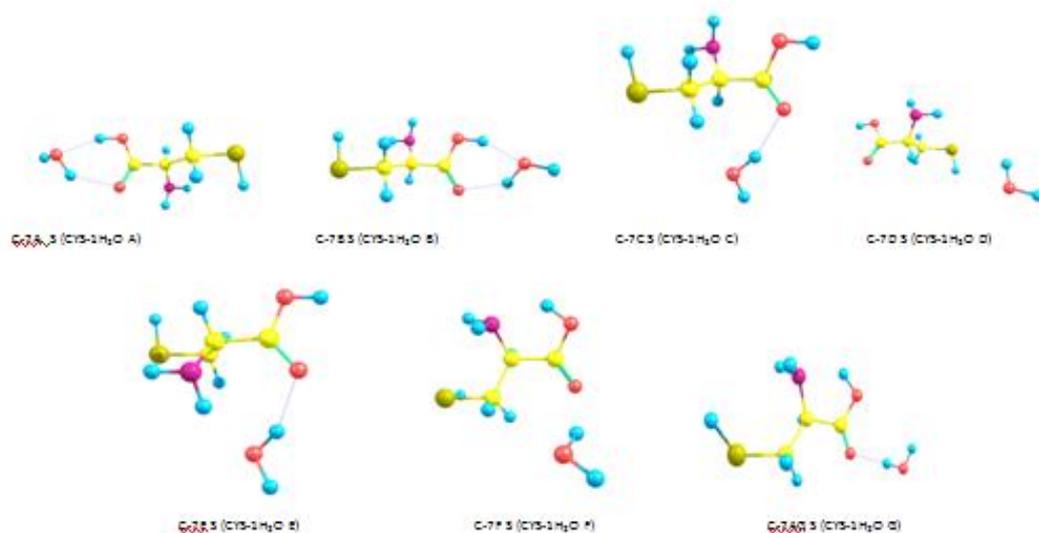


Figura 88: compostos otimizados de C7 S no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ

A) Propriedades estruturais e eletrônicas

A1) Distâncias e ângulos

Tabela 42: propriedades geométricas dos compostos otimizados de C7 nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ

Distância (Å)							
Ligações	C7 A	C7 B	C7 C	C7 D	C7 E	C7 F	C7 G
C=O	R=1,22 S=1,22	R=1,22 S=1,22	R=1,22 S=1,22	R=1,21 S=1,21	R=1,21 S=1,22	R=1,21 S=1,21	R=1,21 S=1,21
O...H <sup>w</sup>	R=1,97 S=1,97	R=1,95 S=1,96	R=1,91 S=1,93	-	R=1,96 S=1,91	R=1,95 S=2,01	R=2,00 S=1,97
H...O <sup>w</sup>	R=1,76 S=1,77	R=1,76 S=1,76	-	R=1,79 S=1,80	-	-	-
C-S	R=1,84 S=1,84	R=1,84 S=1,84	R=1,84 S=1,84	R=1,84 S=1,84	R=1,84 S=1,84	R=1,83 S=1,84	R=1,84 S=1,84
S-H	R=1,36 S=1,35	R=1,36 S=1,35	R=1,36 S=1,35	R=1,35 S=1,35	R=1,35 S=1,35	R=1,36 S=1,35	R=1,36 S=1,35
Ângulos (°)							
Ligações	C7 A	C7 B	C7 C	C7 D	C7 E	C7 F	C7 G
H <sub>2</sub> O	R=106,3 S=106,5	R=106,4 S=106,5	R=105,7 S=105,7	R=105,0 S=104,9	R=104,7 S=105,9	R=104,9 S=105,3	R=104,5 S=104,4
O-C=O	R=123,9 S=123,8	R=123,8 S=123,6	R=122,0 S=121,8	R=122,3 S=122,9	R=121,8 S=121,8	R=118,8 S=122,3	R=119,8 S=122,7
C-S-H	R=97,0 S=97,3	R=97,0 S=97,3	R=97,3 S=97,3	R=96,6 S=97,2	R=97,5 S=96,8	R=97,4 S=96,9	R=96,7 S=97,6
C=O...H <sup>w</sup>	R=107,1 S=107,4	R=107,1 S=107,3	R=117,8 S=116,6	-	R=131,0 S=122,8	R=133,8 S=109,5	R=131,7 S=128,2
CO-H	R=108,2 S=108,3	R=108,1 S=108,3	R=107,1 S=121,8	R=106,2 S=122,6	R=107,3 S=122,6	R=110,9 S=105,1	R=111,2 S=105,1

## A2) Momentos de dipolo

**Tabela 43: Momento de dipolo dos complexos otimizados de C7 nos quatro níveis de cálculos**

Níveis de cálculos	C7 A	C7 B	C7 C	C7 D	C7 E	C7 F	C7 G
B3LYP/ aug-cc-pVDZ	R= 1.5 S= 1.0	R=1.8 S= 2.4	R= 1.4 S= 2.6	R=3.6 S= 2.8	R=3.4 S=2.2	R=4.5 S=2.6	R=6.9 S=7.3
B3LYP/ aug-cc-pVTZ	R= 1.7	R=1.9	R=1.6	R=3.8	R=3.7	R=4.6	R=6.2
B3LYP/ 6-311++G(3df,3pd)	R=1.3	R=1.9	R=1.8	R=3.7	R=3.9	R=4.5	R=6.7
B3LYP/ 6-311++G(d,p)	R=1.2	R=1.7	R=1.4	R=3.5	R=3.2	R=4.2	R=6.5

## B) Propriedades energéticas

Neste item é destacada a energia de interação calculada, energia zero *point*, energia de interação com counterpoise, energia de relaxação (respectivamente:  $\Delta E$ ,  $\Delta E_{cp}$ ,  $\Delta E_{ZPE}$ ,  $\Delta E_{rel}$ ) em kcal/mol; e termos de RELAXAÇÃO, DEFORMAÇÃO e BSSE dos complexos do conjunto C7.

**Tabela 44: propriedades energéticas dos compostos otimizados de C7**

	C7A R	C7B R	C7C R	C7D R	C7E R	C7F R	C7G R
$\Delta E$	-10,64	-10,52	-6,42	-3,27	-5,23	5,49	-4,47
$\Delta E_{ZPE}$	2,36	2,39	1,92	0,99	1,84	1,83	1,49
$\Delta E_{cp}$	-10,17	-10,06	-5,78	-2,96	-4,76	-5,02	-4,17
$\Delta E_{REL}$	-9,85	-9,67	-6,04	3,15	-4,90	-5,06	-4,33
RELAXAÇÃO	0,79	0,85	0,38	0,11	0,33	0,43	0,15
BSSE	-0,47	-0,46	-0,64	-0,31	-0,47	-0,47	-0,30
	C7A S	C7B S	C7C S	C7D S	C7E S	C7F S	C7G S
$\Delta E$	-10,52	-10,54	-6,48	-3,28	-5,24	5,42	-4,39
$\Delta E_{ZPE}$	2,36	2,40	1,94	1,00	1,86	1,84	1,49
$\Delta E_{cp}$	-10,10	-10,04	-5,74	-2,98	-4,78	-5,04	-4,19
$\Delta E_{REL}$	-9,87	-9,68	-6,07	3,18	-5,10	-5,05	-4,27
RELAXAÇÃO	0,65	0,86	0,38	0,10	0,30	0,37	0,12
BSSE	-0,42	-0,50	-0,64	-0,20	-0,46	-0,38	-0,20

De acordo com as tabelas 42, 43 e 44 é observado que os dados calculados estão de acordo com as principais literaturas (SADLEJ et al, 2007; DOBROWOLSKY et al, 2007; SADLEJ et al 2010). Nesse grupo 03 é verificado que as distâncias das ligações C=O permanecem na média de 1,21 Å e não varia de um composto para outro.

Ligações do tipo H ... O<sup>w</sup> não são mostradas em alguns complexos, como C7D R e C7E S devido ao sitio que a água é colocada, permitindo que os átomos dessa sejam ligados a elementos da cisteína, como o nitrogênio. Além disso, nesse grupo 03 temos o complexo C7G que apresenta o maior valor do momento de dipolo (6,9D o C7G R, 7,3D o C7G S); esses conformêros tem o hidrogênio da molécula de água ligada ao oxigênio da molécula de cisteína.

As configurações mais estáveis são os complexos C7A R, que apresenta energia de interação de -10,64 kcal/mol, e o C7B S com energia de interação de -10,54 kcal/mol. As configurações menos estáveis são os complexos C7D R, com energia de interação de -3,27 kcal/mol, e seu composto quiral -3,29kcal/mol.

Para esta configuração molecular, C7D, não é observada ligação cíclica e o BSSE está dentro do padrão de normalidade (com -0,31 kcal/mol e -0,20kcal/mol, C7D R e C7D S, respectivamente).

### C) Estudo vibracional dos espectros IR, Raman e VCD

**Tabela 45: propriedades espectroscópicas dos complexos otimizados de C7 R no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

MODOS	C7A R					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu$ (OH <sub>free</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\nu$ (OH <sub>HB</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O)	3860	92,4	10,5	63,5	0,2	0,4
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O)	3607	361,5	-50,0	84,3	0,1	0,2
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3604	19,3	-4,7	32,4	0,6	0,8
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3506	6,7	0,0	93,9	0,06	0,1
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3318	764,2	34,1	192,0	0,2	0,3
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1769	228,1	-3,6	9,9	0,1	0,2
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> O)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O)	1616	48,3	18,1	2,5	0,6	0,7
$\beta$ (NH <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O)	1612	103,9	7,5	2,5	0,6	0,7

(continua)

**Tabela 45 (continuação da pág.144): propriedades espectroscópicas dos complexos otimizados de C7 R no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

MODOS	C7B R					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu$ (OH <sub>free</sub> )	3861	95,9	34,2	82,4	0,2	0,4
$\nu$ (OH <sub>HB</sub> )	3593	89,5	-41,5	63,2	0,5	0,6
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O)	3861	95,9	34,2	82,4	0,2	0,4
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O)	3592	322,5	102,2	60,9	0,1	0,2
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3592	322,5	102,2	60,9	0,1	0,2
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3499	2,9	2,5	114,2	0,07	0,1
$\nu$ (OH <sub>HB</sub> <sup>C</sup> )	3312	754,7	-162,7	212,8	0,2	0,3
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1751	235,8	-124,1	8,5	0,1	0,2
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> O)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O)	1631	26,7	-28,6	2,7	0,7	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O)	1614	137,0	107,4	3,4	0,5	0,7
MODOS	C7C R					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O)	3877	92,3	38,9	93,1	0,3	0,4
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O)	3638	360,3	17,1	162,7	0,2	0,3
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3587	5,7	-6,8	40,4	0,7	0,8
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3496	1,6	0,16	107,2	0,06	0,1
$\nu$ (OH <sub>HB</sub> <sup>C</sup> )	3735	73,3	-55,3	113,2	0,2	0,3
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1770	319,2	-159,3	10,1	0,1	0,3
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> O)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O)	1641	137,8	0,75	3,6	0,7	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O)	1637	5,6	-17,4	2,7	0,7	0,8
MODOS	C7D R					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O)	3900	72,2	4,8	33,8	0,7	0,8
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O)	3793	12,1	1,3	113,6	0,05	0,1
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3563	51,1	-20,5	55,9	0,7	0,8
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3476	43,2	16,7	156,6	0,09	0,2
$\nu$ (OH <sub>HB</sub> <sup>C</sup> )	3733	62,8	-4,9	124,4	0,2	0,4
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1782	256,5	-154,6	7,4	0,2	0,3
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> O)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O)	1657	17,9	-18,4	2,3	0,7	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O)	1619	81,4	-0,43	1,0	0,7	0,8

(continua)

**Tabela 45 (continuação da pág.145): propriedades espectroscópicas dos complexos otimizados de C7 R no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

MODOS	C7E R					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu$ (OH <sub>free</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\nu$ (OH <sub>HB</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O)	3870	101,1	64,3	55,8	0,3	0,4
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O)	3690	274,8	48,3	143,1	0,1	0,3
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3569	16,8	5,8	52,1	0,5	0,7
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3465	46,4	5,0	110,9	0,04	0,09
$\nu$ (OH <sub>HB</sub> <sup>C</sup> )	3736	71,0	-10,6	111,7	0,2	0,4
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1792	314,9	112,3	11,6	0,1	0,2
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> O)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O)	1657	31,1	-36,8	1,8	0,7	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O)	1636	59,3	67,7	1,0	0,7	0,8
MODOS	C7F R					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O)	3871	103,0	44,8	61,7	0,3	0,4
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O)	3691	264,9	38,5	132,4	0,1	0,3
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3565	22,4	-8,3	50,8	0,6	0,7
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3461	72,2	-8,2	117,9	0,06	0,1
$\nu$ (OH <sub>HB</sub> <sup>C</sup> )	3786	46,6	-1,8	71,4	0,2	0,3
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1817	245,1	117,4	13,4	0,1	0,3
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> O)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O)	1655	32,4	-42,8	1,5	0,7	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O)	1632	68,2	64,3	1,4	0,7	0,8
MODOS	C7G R					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu$ (OH <sub>free</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\nu$ (OH <sub>HB</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O)	3876	108,1	75,75	39,9	0,5	0,6
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O)	3712	354,6	-85,9	230,1	0,2	0,3
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3604	16,5	-9,5	27,6	0,7	0,8
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3504	11,3	92,0	0,05	0,1	-2,2
$\nu$ (OH <sub>HB</sub> <sup>C</sup> )	3784	43,9	-16,9	63,8	0,2	0,3
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1826	264,0	-63,2	15,7	0,2	0,3
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	1614	47,7	-14,5	1,8	0,7	0,8
$\beta$ (H <sub>2</sub> O)	1642	61,9	-23,9	0,7	0,5	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O)	-	-	-	-	-	-

## Conjunto C7 S

Tabela 46: propriedades espectroscópicas dos complexos otimizados de C7 S no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ

MODOS	C7A S					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu$ (OH <sub>free</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\nu$ (OH <sub>HB</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O)	3862	103,1	32,6	84,7	0,2	0,4
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O)	3607	393,5	53,1	105,6	0,1	0,3
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3587	10,9	-4,4	29,0	0,7	0,9
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3491	1,8	3,6	96,9	0,03	0,07
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3323	784,7	-116,1	231,9	0,2	0,4
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1761	252,9	-4,4	15,0	0,1	0,2
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> O)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O)	1614	35,0	-45,9	2,4	0,7	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O)	1609	152,6	154,2	4,8	0,5	0,6
MODOS	C7B S					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu$ (OH <sub>free</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\nu$ (OH <sub>HB</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O)	3862	95,6	21,1	77,9	0,2	0,4
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O)	3585	419,3	-19,2	99,1	0,2	0,3
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3584	5,3	-4,8	34,5	0,7	0,8
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3492	1,3	3,3	105,9	0,04	0,08
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3318	805,7	43,3	238,5	0,2	0,4
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1760	292,7	-15,8	14,1	0,1	0,2
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> O)	1627	29,8	-4,8	2,5	0,7	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O)	1611	129,7	137,7	4,5	0,5	0,7
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O)	-	-	-	-	-	-
MODOS	C7-C S					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu$ (OH <sub>free</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\nu$ (OH <sub>HB</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O)	3878	93,4	6,5	89,4	0,3	0,4
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O)	3679	296,0	51,0	148,0	0,1	0,2
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3579	7,2	-5,8	34,0	0,7	0,8
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3488	1,1	3,8	99,0	0,03	0,07
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3736	76,4	34,9	136,9	0,2	0,4

(continua)

**Tabela 46 (continuação da pág.147): propriedades espectroscópicas dos complexos otimizados de C7 S no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

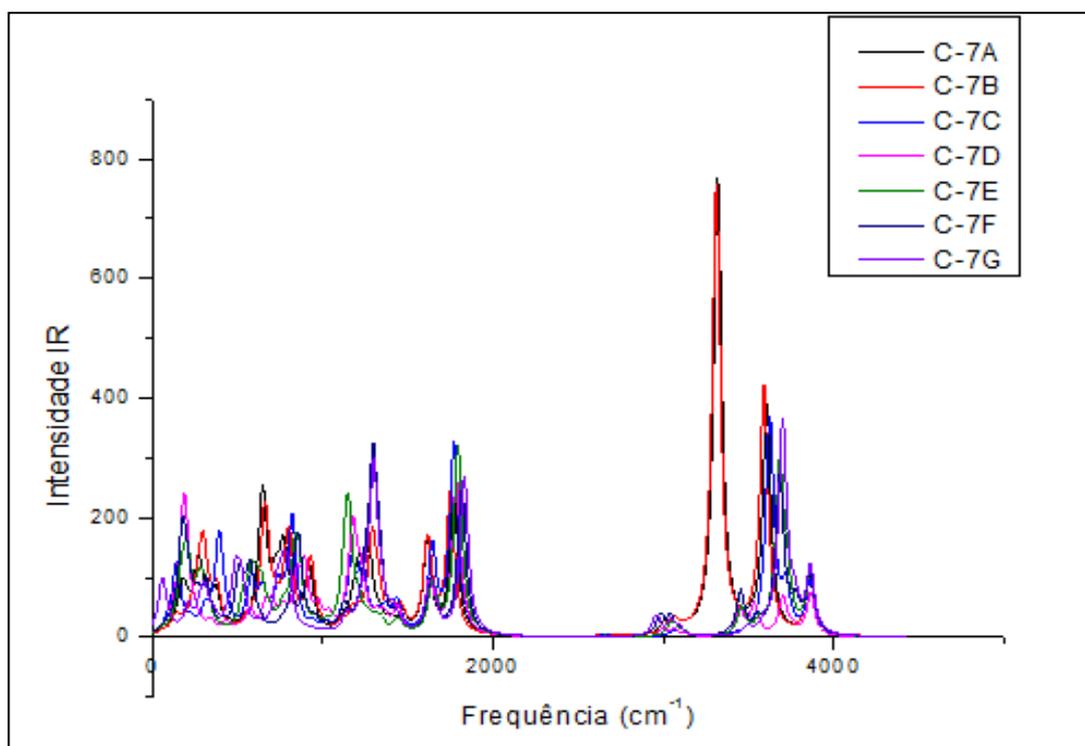
$\nu(\text{C}=\text{O}_{\text{HB}})$	1777	344,6	63,0	16,6	0,1	0,2
$\beta(\text{NH}_2)$	-	-	-	-	-	-
$\beta(\text{H}_2\text{O})$	1631	4,8	-8,6	2,5	0,7	0,8
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O})$	1636	149,0	2,1	3,7	0,6	0,8
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O})$	-	-	-	-	-	-
<b>C7D S</b>						
MODOS	Frequência ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensidade IR ( $\text{km},\text{mol}^{-1}$ )	Intensidade VCD ( $10^{-44} \text{esu}^2\text{cm}^2$ )	Intensidade Raman ( $\text{\AA}^4/\text{u.m.a.}$ )	$\rho$	$\rho_n$
$\nu(\text{OH}_{\text{free}})$	-	-	-	-	-	-
$\nu(\text{OH}_{\text{HB}})$	-	-	-	-	-	-
$\nu^a(\text{H}_2\text{O})$	3900	74,1	-5,0	33,9	0,7	0,8
$\nu^s(\text{H}_2\text{O})$	3793	13,0	-1,7	111,2	0,1	0,1
$\nu^a(\text{NH}_2)$	3563	54,1	20,9	56,7	0,5	0,8
$\nu^s(\text{NH}_2)$	3476	47,0	-15,3	152,1	0,1	0,2
$\nu(\text{OH}_{\text{C}_{\text{HB}}})$	3733	62,9	5,1	101,2	0,3	0,4
$\nu(\text{C}=\text{O}_{\text{HB}})$	1782	213,9	151,0	6,8	0,2	0,3
$\beta(\text{NH}_2)$	-	-	-	-	-	-
$\beta(\text{H}_2\text{O})$	-	-	-	-	-	-
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O})$	1657	12,3	-15,7	1,9	0,6	0,8
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O})$	1619	80,7	0,7	0,8	0,7	0,8
<b>C7E S</b>						
MODOS	Frequência ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensidade IR ( $\text{km},\text{mol}^{-1}$ )	Intensidade VCD ( $10^{-44} \text{esu}^2\text{cm}^2$ )	Intensidade Raman ( $\text{\AA}^4/\text{u.m.a.}$ )	$\rho$	$\rho_n$
$\nu(\text{OH}_{\text{free}})$	-	-	-	-	-	-
$\nu(\text{OH}_{\text{HB}})$	-	-	-	-	-	-
$\nu^a(\text{H}_2\text{O})$	3875	95,6	-17,0	94,6	0,3	0,4
$\nu^s(\text{H}_2\text{O})$	3644	323,9	130,8	-23,2	0,1	0,2
$\nu^a(\text{NH}_2)$	3557	26,3	-2,1	38,4	0,6	0,7
$\nu^s(\text{NH}_2)$	3459	43,4	23,2	118,8	0,06	0,1
$\nu(\text{OH}_{\text{C}_{\text{HB}}})$	3725	65,4	-2,5	153,6	0,2	0,4
$\nu(\text{C}=\text{O}_{\text{HB}})$	1783	322,0	34,5	14,7	0,1	0,3
$\beta(\text{NH}_2)$	-	-	-	-	-	-
$\beta(\text{H}_2\text{O})$	1659	52,6	18,1	1,7	0,6	0,7
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O})$	-	-	-	-	-	-
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O})$	-	-	-	-	-	-
<b>C7F S</b>						
MODOS	Frequência ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensidade IR ( $\text{km},\text{mol}^{-1}$ )	Intensidade VCD ( $10^{-44} \text{esu}^2\text{cm}^2$ )	Intensidade Raman ( $\text{\AA}^4/\text{u.m.a.}$ )	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a(\text{H}_2\text{O})$	3879	97,7	-28,9	73,8	0,3	0,5
$\nu^s(\text{H}_2\text{O})$	3708	170,6	-32,8	144,0	0,1	0,3
$\nu^a(\text{NH}_2)$	3573	10,1	1,7	44,1	0,5	0,6
$\nu^s(\text{NH}_2)$	3483	1,2	-2,4	1,2	0,06	0,1
$\nu(\text{OH}_{\text{C}_{\text{HB}}})$	3436	260,6	-194,4	73,9	0,07	0,1
$\nu(\text{C}=\text{O}_{\text{HB}})$	1800	325,3	-129,5	11,8	0,3	0,4

(continua)

**Tabela 46 (continuação da pág.148): propriedades espectroscópicas dos complexos otimizados de C7 S no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

$\beta(\text{NH}_2)$	1652	31,6	18,5	2,9	0,6	0,4
$\beta(\text{H}_2\text{O})$	-	-	-	-	-	-
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O})$	1631	113,3	-64,2	3,1	0,7	0,8
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O})$	-	-	-	-	-	-
<b>C7G S</b>						
MODOS	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu(\text{OH}_{\text{free}})$	-	-	-	-	-	-
$\nu(\text{OH}_{\text{HB}})$	-	-	-	-	-	-
$\nu^a(\text{H}_2\text{O})$	3874	100,1	95,2	40,0	0,4	0,6
$\nu^s(\text{H}_2\text{O})$	3690	432,3	-16,2	253,3	0,2	0,3
$\nu^a(\text{NH}_2)$	3588	11,8	33,6	46,1	0,5	0,7
$\nu^s(\text{NH}_2)$	3494	0,7	3,1	79,4	0,06	0,1
$\nu(\text{OH}_{\text{HB}}^c)$	3497	290,9	8,7	77,4	0,09	0,2
$\nu(\text{C}=\text{O}_{\text{HB}})$	1808	393,7	106,4	14,7	0,3	0,5
$\beta(\text{NH}_2)$	-	-	-	-	-	-
$\beta(\text{H}_2\text{O})$	1645	84,8	83,1	2,6	0,6	0,7
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O})$	-	-	-	-	-	-

Os dados das tabelas 45 e 46 estão representados graficamente nas figuras 89 à 96.



**Figura 89: Intensidade infravermelho (kcal.mol<sup>-1</sup>) dos complexos otimizados de C7 R no nível B3LYP/aug-cc-pVDZ**

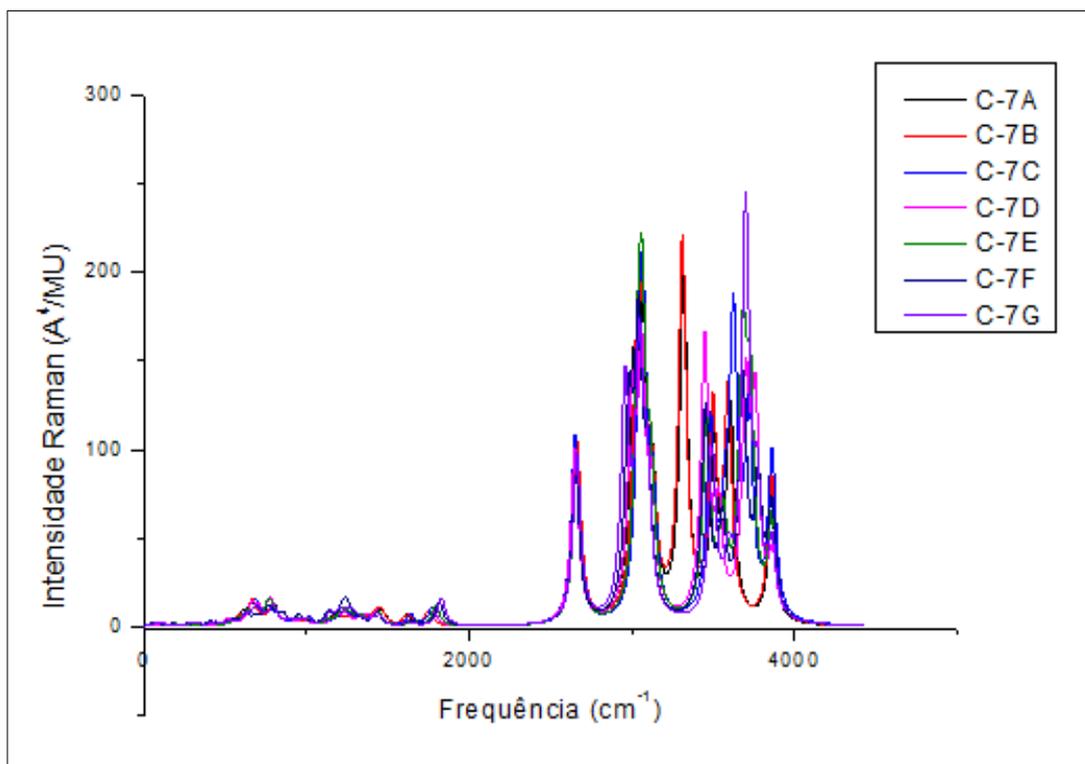


Figura 90: Intensidade Raman ( $\text{\AA}^4/\text{u.m.a.}$ ) dos complexos otimizados de C7 R no nível B3LYP/aug-cc-pVDZ

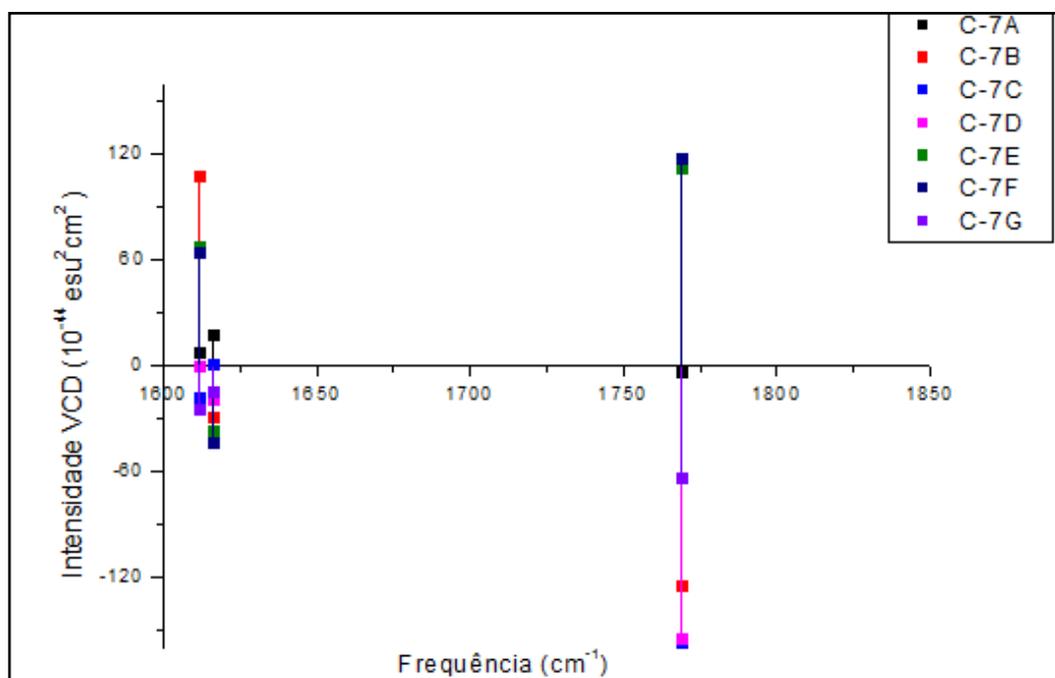
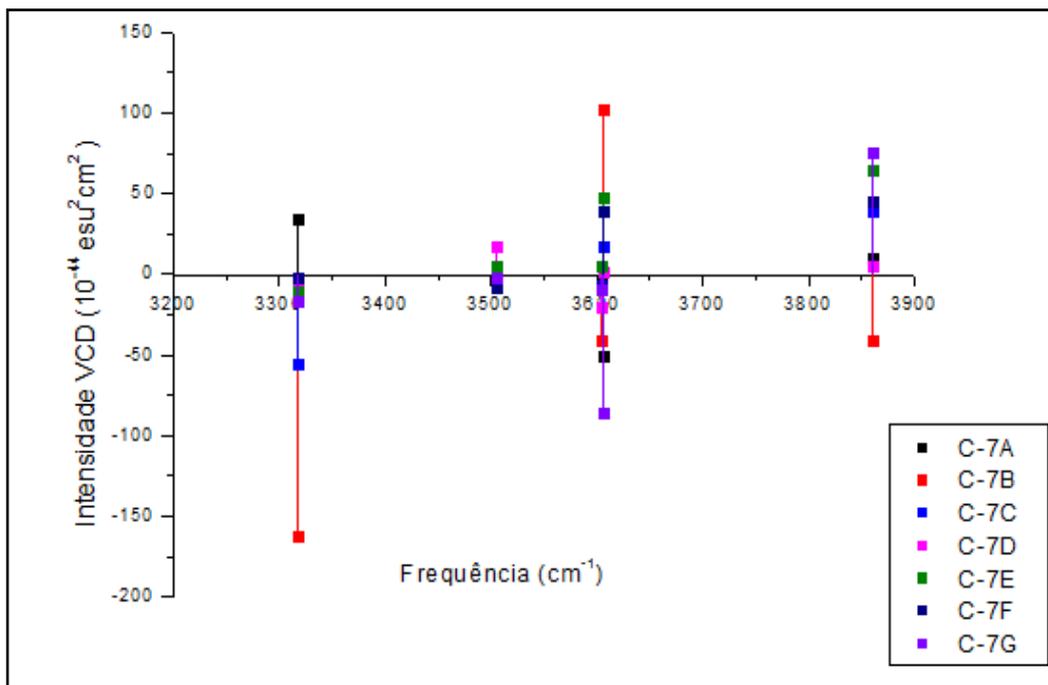


Figura 91: Intensidade VCD nos intervalos  $1600\text{ cm}^{-1}$  à  $1800\text{ cm}^{-1}$  dos complexos de C7 R no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ



**Figura 92: Intensidade VCD nos intervalos 3400 cm<sup>-1</sup> à 3900 cm<sup>-1</sup> dos complexos de C7 R no nível de cálculo B3LY/aug-cc-pVDZ**

C7A R e C7A S possuem os maiores valores de intensidade no espectro infravermelho (764,2 km<sup>-1</sup>.mol e 784,7 km<sup>-1</sup>.mol, respectivamente). Além disso, os conformêros C7G R e C7G S mostram maiores valores de intensidade Raman com 230,1 Å<sup>4</sup>/u.m.a e 253,3 Å<sup>4</sup>/u.m.a , respectivamente.

Esses últimos, os conformêros C7G R e C7F S, mostram os menores valores de intensidade VCD (-85,9x10<sup>-44</sup> esu<sup>2</sup>cm<sup>2</sup> e -194,4x10<sup>-44</sup> esu<sup>2</sup>cm<sup>2</sup>, respectivamente), no intervalo de frequência 1600 cm<sup>-1</sup> à 1800 cm<sup>-1</sup>; enquanto que no intervalo de frequência 3400 cm<sup>-1</sup> à 3800 cm<sup>-1</sup> são os complexos C7A R (-50,0x10<sup>-44</sup> esu<sup>2</sup>cm<sup>2</sup>) e C7F S (-129,5x10<sup>-44</sup> esu<sup>2</sup>cm<sup>2</sup>).

Sendo a cisteína um aminoácido que apresenta atividade ótica ativa, mesmo adicionando molécula de água a essa estrutura molecular, é verificado que nossos resultados mostram que os espectros VCD dos agregados do conjunto C7 apresentam intensidades específicas que variam bruscamente, dependendo da orientação das moléculas de água em torno do aminoácido.

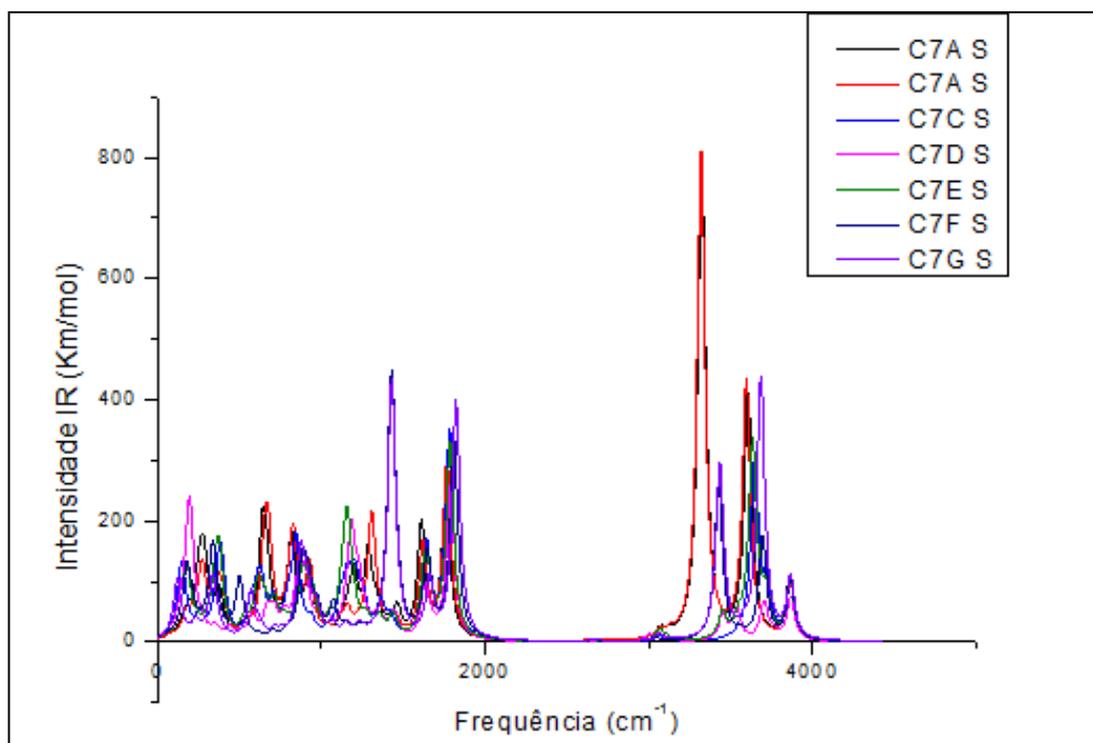


Figura 93: Intensidade infravermelho (kcal.mol<sup>-1</sup>) dos complexos otimizados de C7 S no nível B3LYP/aug-cc-pVDZ

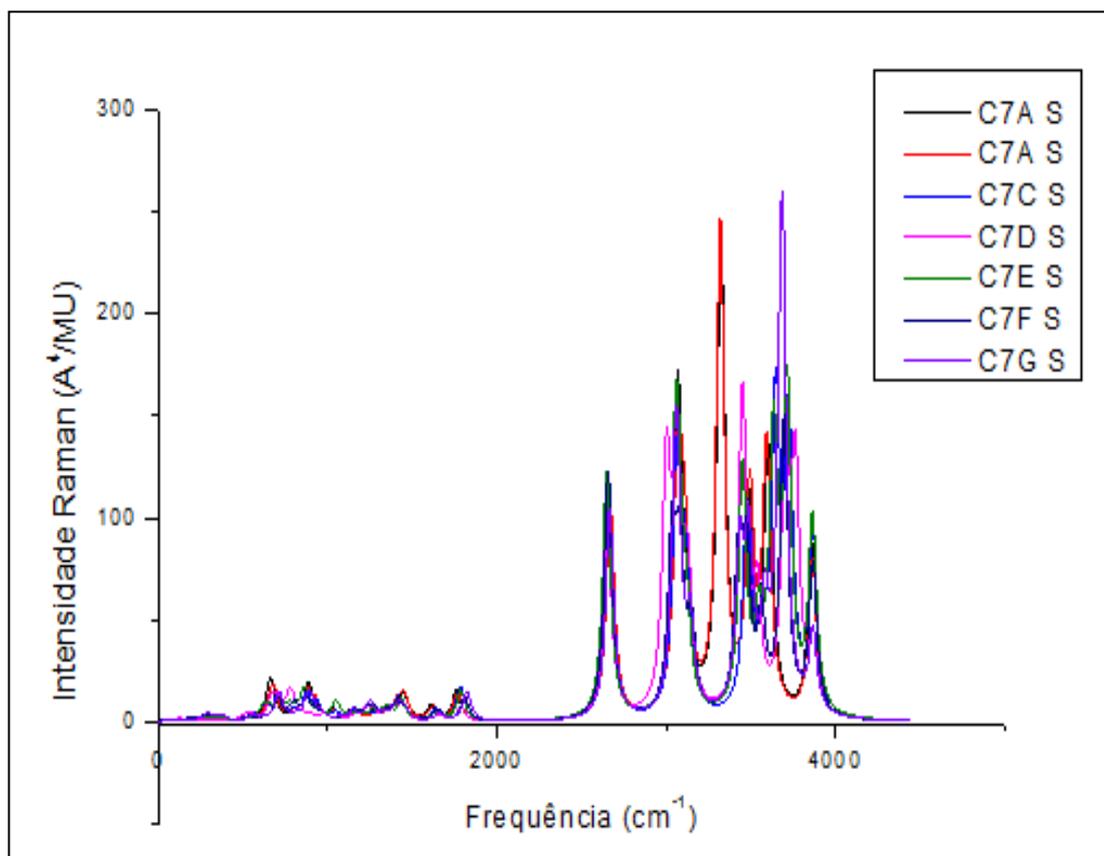


Figura 94: Intensidade Raman (Å<sup>4</sup>/u.m.a.) dos complexos otimizados de C7 S no nível B3LYP/aug-cc-pVDZ

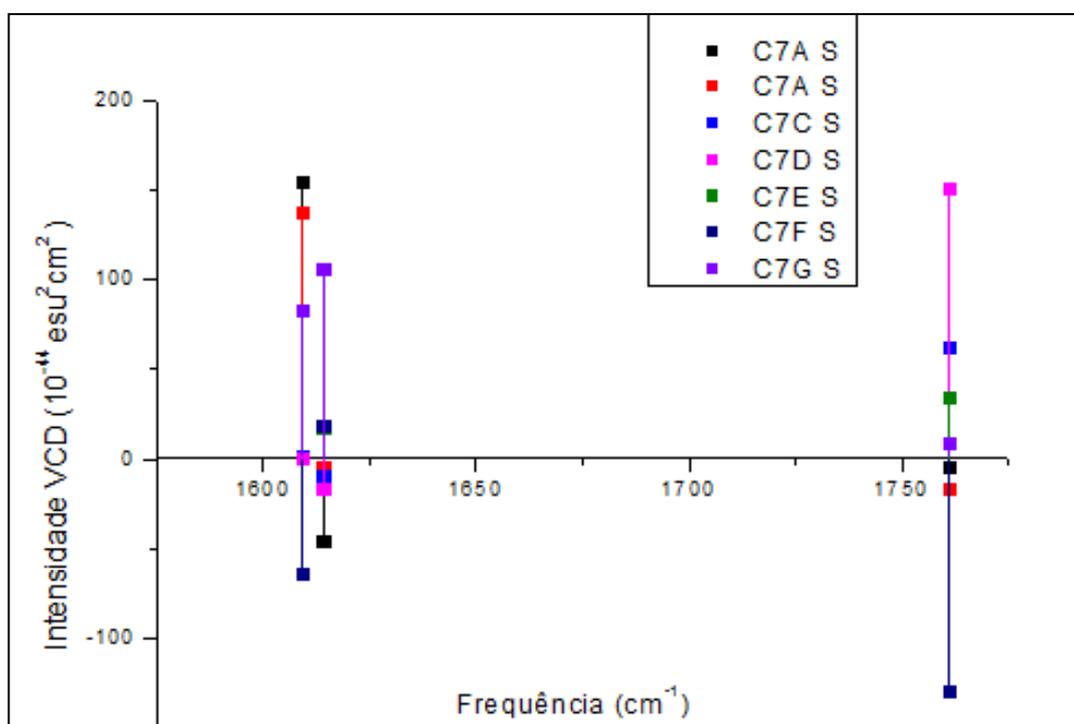


Figura 95: Intensidade VCD nos intervalos 1600  $\text{cm}^{-1}$  à 1800  $\text{cm}^{-1}$  e  $^{-1}$  dos complexos de C7 S no nível B3LY/aug-cc-pVDZ

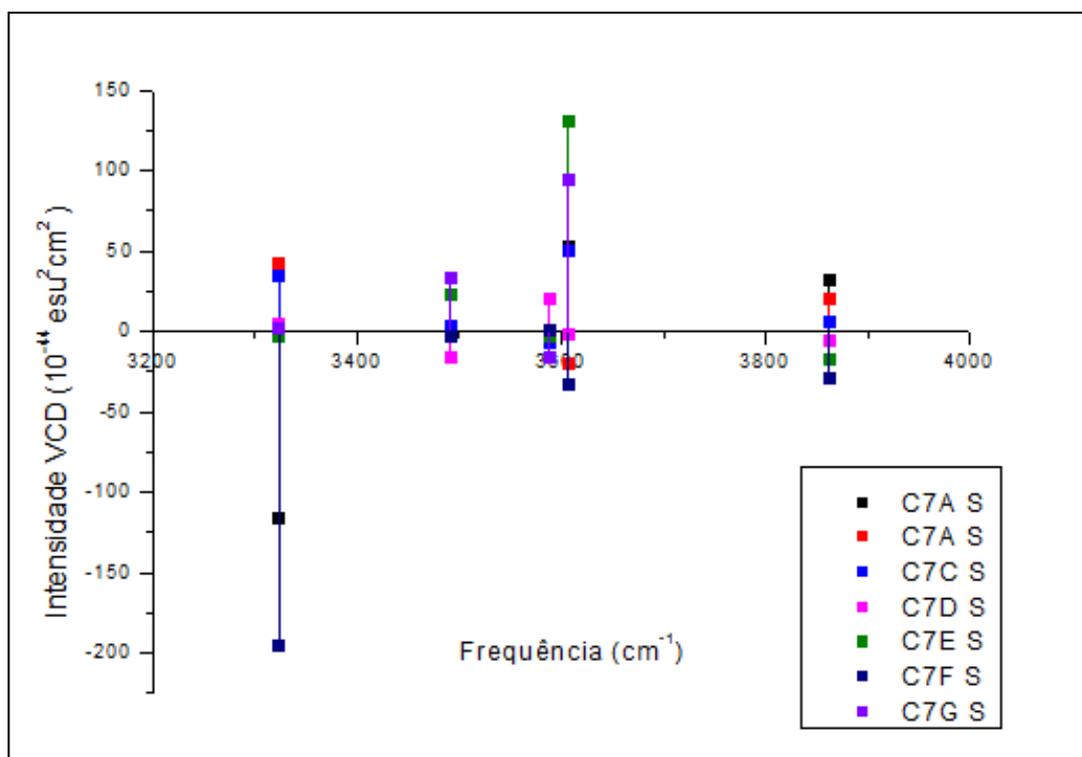
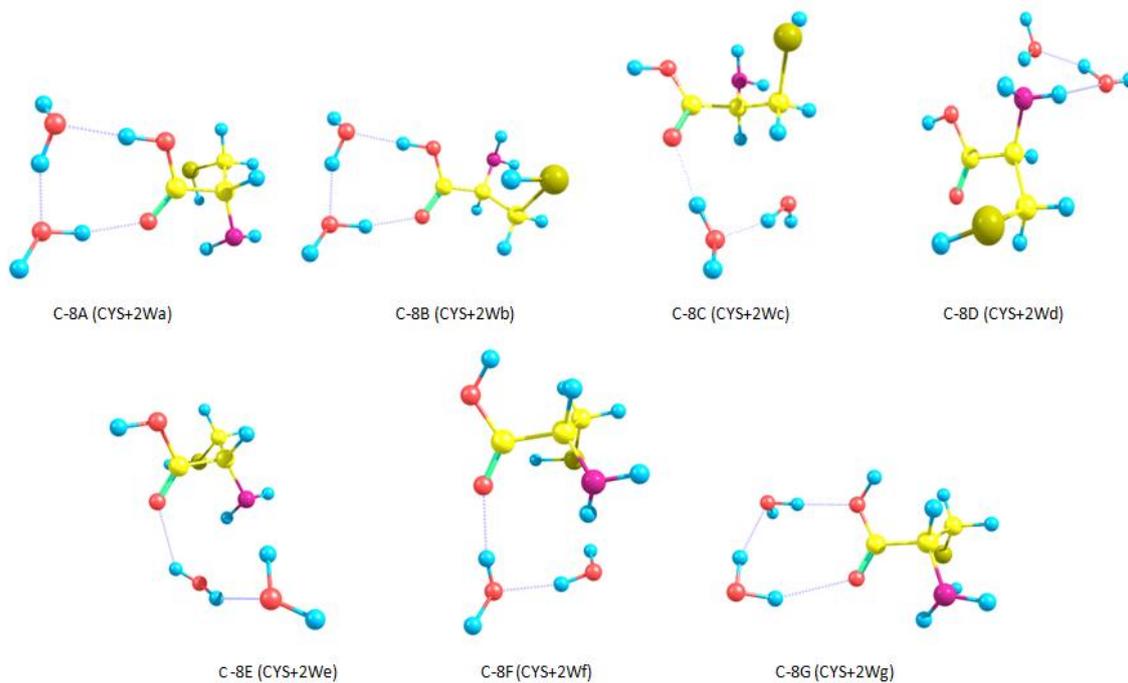
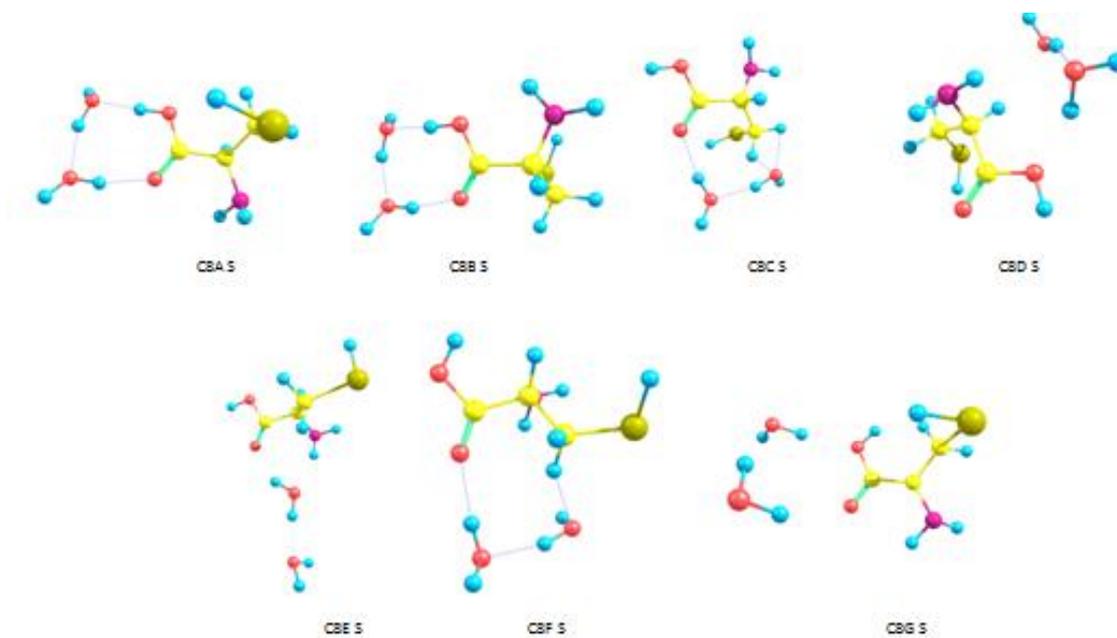


Figura 96: Intensidade VCD nos intervalos 3400  $\text{cm}^{-1}$  à 3800  $\text{cm}^{-1}$  dos complexos de C7 S no nível de cálculo B3LY/aug-cc-pVDZ

- **C8 - conjuntos de conformêros de uma molécula de cisteína e duas moléculas de água**



**Figura 97: complexos otimizados de C8 R no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**



**Figura 98: complexos otimizados de C8 S no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

A) Propriedades estruturais e eletrônicas

São destacados são nesse item as distâncias (Å) entre ligações de C=O,  $O^{COOH} \dots H^W$ ,  $H^{COOH} \dots O^W$  e  $H^{NH} \dots O^W$ ; ângulos (°) das ligações  $H_2O$ , O-C=O, C=O...H<sup>W</sup> e CO-H, os momentos de dipolos (D) dos complexos otimizados de uma molécula de glicina e duas molécula de água.

A1) Distâncias e ângulos

**Tabela 47: propriedades geométricas dos complexos otimizados de C8 no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

Distância (Å)							
Ligações	C8A	C8B	C8C	C8D	C8E	C8F	C8G
C=O	R=1,22 S=1,22	R=1,23 S=1,22	R=1,22 S=1,22	R=1,21 S=1,21	R=1,21 S=1,21	R=1,21 S=1,21	R=1,20 S=1,21
H <sup>OH</sup> ... O <sup>W</sup>	R=1,65 S=1,65	R=1,65 S=1,63	-	-	-	-	-
O... H <sup>W</sup>	R=1,80 S=1,79	R=1,79 S=1,79	R=1,84 S=1,82	-	R=2,32 S=1,99	R=1,89 S=1,88	R=2,30 S=2,19
H <sup>NH</sup> ... O <sup>W</sup>	-	-	-	R=2,20 S=1,93	R=2,15 S=2,16	-	-
O... H <sup>WB</sup>	R=1,74 S=1,73	R=1,74 S=1,73	R=1,84 S=1,82	-	-	R=1,85 S=1,83	-
H <sup>WA</sup> ..O <sup>WB</sup>	-	-	-	R=1,87 S=-	R=2,01 S=1,95	-	R=2,04 S=2,00
C-S	R=1,84 S=1,84	R=1,84 S=1,84	R=1,84 S=1,84	R=1,85 S=1,84	R=1,84 S=1,84	R=1,85 S=1,84	R=1,84 S=1,84
S-H	R=1,35 S=1,35	R=1,35 S=1,36	R=1,35 S=1,36	R=1,35 S=1,35	R=1,35 S=1,36	R=1,35 S=1,35	R=1,35 S=1,35
Ângulos (°)							
Ligações	C8A	C8B	C8C	C8D	C8E	C8F	C8G
H <sub>2</sub> O A	R=106,0 S=106,1	R=106,2 S=106,2	R=106,0 S=106,2	R=106,3 S=106,2	R=103,4 S=106,5	R=105,5 S=105,2	R=103,4 S=104,8
H <sub>2</sub> O B	R=106,2 S=106,5	R=106,4 S=106,2	R=105,8 S=106,0	R=106,3 S=105,2	R=106,0 S=105,2	R=104,5 S=104,9	R=105,1 S=105,6
O-C=O	R=125,1 S=124,5	R=124,8 S=124,8	R=121,6 S=121,4	R=122,5 S=120,9	R=122,7 S=121,9	R=118,6 S=118,3	R=119,3 S=118,9
C-S-H	R=97,0 S=96,8	R=97,2 S=95,0	R=97,4 S=97,8	R=96,4 S=96,6	R=97,4 S=96,9	R=97,4 S=97,5	R=97,0 S=97,2
C=O...H <sup>W</sup>	R=134,2 S=134,8	R=134,5 S=134,4	R=128,0 S=128,2	-	R=135,6 S=121,6	R=152,4 S=151,9	R=125,9 S=126,1
CO-H	R=112,2 S=112,3	R=112,0 S=112,2	R=107,2 S=107,1	R=106,3 S=106,5	R=107,3 S=107,2	R=111,0 S=110,9	R=111,7 S=112,1

## A2) Momento de dipolo

**Tabela 48: momento de dipolo nos quatro níveis de cálculos trabalhados**

Níveis de cálculos	C8A	C8B	C8C	C8D	C8E	C8F	C8G
B3LYP/ aug-cc-pVDZ	R=0,7 S=2,1	R=0,8 S=2,7	R=0,5 S=0,8	R=1,8 S=4,4	R=4,9 S=1,3	R=4,9 S=5,1	R=7,7 S=7,2
B3LYP/ aug-cc-pVTZ	0,8	0,8	0,6	1,8	5,0	5,0	7,8
B3LYP/ 6-311++G(3df, 3pd)	0,8	0,9	0,6	1,9	5,0	4,9	7,8
B3LYP/ 6-311++G(d,p)	0,7	0,9	0,5	1,8	5,0	5,0	7,7

## B) Propriedades energéticas

**Tabela 49: propriedades energéticas dos compostos otimizados de C8 no nível e cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

	<b>C-8A</b>	<b>C-8B</b>	<b>C-8C</b>	<b>C-8D</b>	<b>C-8E</b>	<b>C-8F</b>	<b>C-8G</b>
$\Delta E$	-23,33	-23,32	-16,60	-16,20	-13,48	-14,21	-8,88
$\Delta E_{ZPE}$	4,69	5,01	4,57	4,40	4,46	4,17	3,59
$\Delta E_{cp}$	-22,35	-22,34	-15,09	-15,02	-12,46	-13,25	-8,26
$\Delta E_{rel}$	-20,93	-22,66	-15,52	-15,49	-12,96	-12,85	-8,80
RELAXAÇÃO	2,40	0,66	1,08	0,71	0,52	1,36	0,08
BSSE	-0,98	-0,98	-1,51	-1,18	-1,02	-0,96	-0,62
	<b>C-8A S</b>	<b>C-8B S</b>	<b>C-8C S</b>	<b>C-8D S</b>	<b>C-8E S</b>	<b>C-8F S</b>	<b>C-8G S</b>
$\Delta E$	-23,38	-23,27	-16,62	-16,23	-13,50	-14,28	-8,86
$\Delta E_{ZPE}$	4,70	5,06	4,59	4,46	4,48	4,19	3,54
$\Delta E_{cp}$	-22,37	-22,40	-15,10	-15,35	-12,59	-13,30	-8,29
$\Delta E_{rel}$	-20,91	-22,69	-15,49	-15,52	-12,94	-12,80	-8,78
RELAXAÇÃO	2,47	0,58	1,13	0,88	0,56	1,48	0,08
BSSE	-1,01	-0,87	-1,52	-0,71	-0,91	-0,98	-0,57

As tabelas 47, 48 e 49 mostram que os compostos quirais podem possuírem propriedades físicas semelhantes, como já observado em outros complexos trabalhados.

Nesse conjunto, C8A R e C8A S são os compostos mais estáveis -23,33kcal/mol e -23,38kcal/mol, respectivamente, e esses compostos apresentam moléculas de água em torno do grupo carboxílico da cisteína, em que o hidrogênio da hidroxila faz ligação com o oxigênio de uma das moléculas de água.

Os compostos menos estáveis são C8G R e C8G S com -8,88kcal/mol e -8,86kcal/mol, respectivamente. A estrutura C8G também apresentam moléculas de água em torno do grupo carboxílico da cisteína, porém o oxigênio da hidroxila que faz ligação com o hidrogênio de uma das moléculas de água.

Enquanto no conformêro C8A a ligação H<sup>OH</sup>... O<sup>w</sup> é de 1,65 Å, a ligação O... H<sup>w</sup> em C8G é em torno de 2,30 Å para o C8G R e 2,19 Å para o C8G S.

### C) Estudo vibracional dos espectros IR, Raman e VCD

**Tabela 50: propriedades espectroscópicas dos complexos otimizados de C8 R no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

MODOS	C8A R					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> seu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O A)	3865	95,3	14,1	75,7	0,2	0,3
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O B)	3859	76,7	8,0	67,0	0,2	0,3
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O A)	3513	967,3	23,1	143,7	0,3	0,4
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O B)	3383	696,9	316,2	95,2	0,2	0,2
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3601	10,1	-8,2	29,2	0,7	0,8
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3504	23,9	8,4	86,0	0,06	0,1
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3066	415,7	33,2	26,8	0,6	0,7
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1750	274,9	104,9	14,3	0,1	0,2
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	1612	66,8	-66,8	2,2	0,6	0,7
$\beta$ (H <sub>2</sub> OA)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> OB)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B)	1647	50,2	79,8	3,8	0,3	0,5
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	1629	71,2	-71,2	1,2	0,7	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	-	-	-	-	-	-
$B$ (H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	-	-	-	-	-	-

(continua)

**Tabela 50 (continuação da pág. 157): propriedades espectroscópicas dos complexos otimizados de C8 R no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

MODOS	C8B R					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> seu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O A)	3866	88,5	-14,5	71,6	0,2	0,3
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O B)	3859	79,8	-0,9	81,4	0,2	0,3
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O A)	3499	1020,1	-108,8	127,3	0,3	0,5
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O B)	3382	685,4	212,0	100,7	0,1	0,2
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3574	6,4	-7,1	47,4	0,6	0,8
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3489	2,9	-1,5	114,8	0,07	0,1
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3061	1444,8	-238,6	298,3	0,2	0,3
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1727	284,1	-132,4	11,9	0,1	0,2
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> OA)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> OB)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B)	1645	56,3	44,6	3,2	0,2	0,3
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	1640	59,7	-48,6	3,8	0,6	0,7
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	1626	71,7	-9,6	1,2	0,7	0,8
$B$ (H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	-	-	-	-	-	-
MODOS	C8C R					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> seu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O A)	3872	101,3	31,3	65,6	0,2	0,4
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O B)	3874	66,4	49,2	100,2	0,2	0,4
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O A)	3591	513,9	140,4	54,1	0,7	0,8
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O B)	3550	509,6	-79,3	215,7	0,07	0,1
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3585	5,6	3,5	44,2	0,6	0,8
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3493	1,0	2,6	102,9	0,05	0,09
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3733	73,4	-47,0	118,3	0,2	0,4
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1757	349,5	196,7	11,4	0,1	0,2
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	1634	23,4	-18,5	2,9	0,6	0,8
$\beta$ (H <sub>2</sub> OA)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> OB)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	1647	64,1	-94,6	1,4	0,3	0,5
$B$ (H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	1631	58,2	18,1	1,5	0,7	0,8
-	-	-	-	-	(continua)	

**Tabela 50 (continuação da pág. 158): propriedades espectroscópicas dos complexos otimizados de C8 R no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

MODOS	C8D R					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O A)	3881	69,2	-129,9	110,8	0,2	0,4
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O B)	3868	74,3	-53,2	85,5	0,2	0,3
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O A)	3565	440,2	-317,3	74,7	0,2	0,3
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O B)	3353	859,3	-166,5	270,3	0,2	0,3
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3542	42,2	-18,9	34,8	0,7	0,8
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3456	59,3	20,5	98,7	0,08	0,2
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3733	70,2	21,5	119,9	0,2	0,4
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1789	262,3	-147,3	8,5	0,2	0,3
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> OA)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> OB)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B)	1663	62,6	53,9	1,3	0,7	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	1644	48,2	-18,9	3,9	0,7	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	1633	43,0	-144,5	1,6	0,7	0,8
$\beta$ (H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	-	-	-	-	-	-
$B$ (H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	-	-	-	-	-	-
MODOS	C8E R					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O A)	3828	106,5	57,9	41,4	0,3	0,4
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O B)	3863	73,1	15,0	85,1	0,2	0,3
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O A)	3665	249,7	-23,4	75,4	0,1	0,2
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O B)	3444	665,6	-83,1	95,7	0,5	0,7
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3546	17,7	-1,1	48,8	0,4	0,6
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3418	184,3	79,4	250,1	0,07	0,1
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3736	82,8	-12,3	113,5	0,2	0,1
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1805	253,8	108,5	9,7	0,1	0,2
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> OA)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> OB)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B)	1667	91,2	-12,5	0,3	0,5	0,7
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	1646	17,6	-62,7	1,1	0,7	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	1636	38,0	85,9	1,2	0,7	0,8
$\beta$ (H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	-	-	-	-	-	-
$B$ (H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	-	-	-	-	-	-

**Tabela 50 (continuação da página 159): propriedades espectroscópicas dos complexos otimizados de C8 R no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

MODOS	C8F R					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O A)	3871	123,4	35,8	60,0	0,3	0,4
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O B)	3846	71,9	41,7	50,6	0,2	0,3
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O A)	3671	459,0	40,8	108,9	0,2	0,4
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O B)	3555	179,4	27,2	32,6	0,5	0,7
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3566	231,2	-137,1	148,1	0,2	0,3
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3407	201,6	-0,8	159,7	0,08	0,1
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3787	44,1	-8,9	71,1	0,2	0,3
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1823	275,1	115,0	14,8	0,2	0,3
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> OA)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> OB)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B)	1657	61,6	-48,4	2,0	0,6	0,7
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	1655	31,0	21,5	0,1	0,6	0,7
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	1636	51,8	62,3	1,2	0,6	0,7
$\beta$ (H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	-	-	-	-	-	-
$B$ (H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	-	-	-	-	-	-
MODOS	C8G R					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O A)	3835	136,9	197,6	95,6	0,4	0,5
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O B)	3873	159,7	-68,4	35,0	0,6	0,8
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O A)	3701	178,5	420,8	162,2	0,05	0,1
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O B)	3748	155,0	57,3	114,3	0,2	0,3
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3607	16,2	-0,8	29,0	0,6	0,8
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3507	10,1	-10,5	95,1	0,05	0,1
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3785	50,2	1,7	60,8	0,1	0,2
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1840	198,3	35,5	12,6	0,2	0,4
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	1616	46,4	-69,2	1,8	0,7	0,8
$\beta$ (H <sub>2</sub> OA)	1660	119,1	49,7	1,6	0,5	0,7
$\beta$ (H <sub>2</sub> OB)	1625	53,0	-62,1	0,6	0,7	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	-	-	-	-	-	-
$B$ (H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	-	-	-	-	-	-

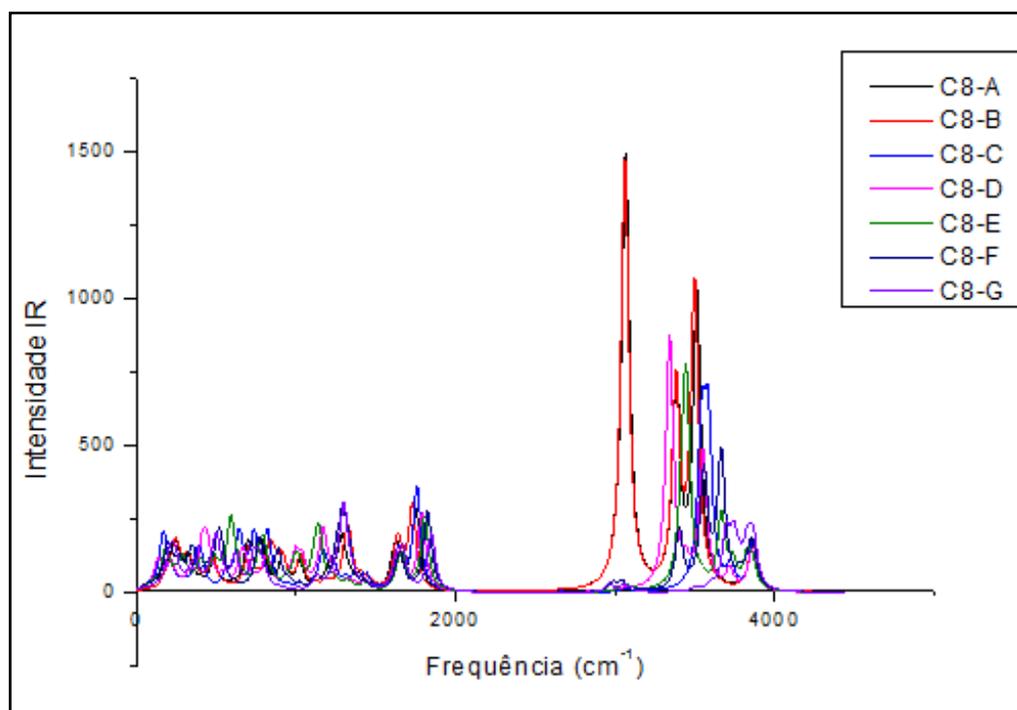


Figura 99: Intensidade infravermelho ( $\text{kcal.mol}^{-1}$ ) dos complexos otimizados de C8 R no nível B3LYP/aug-cc-pVDZ

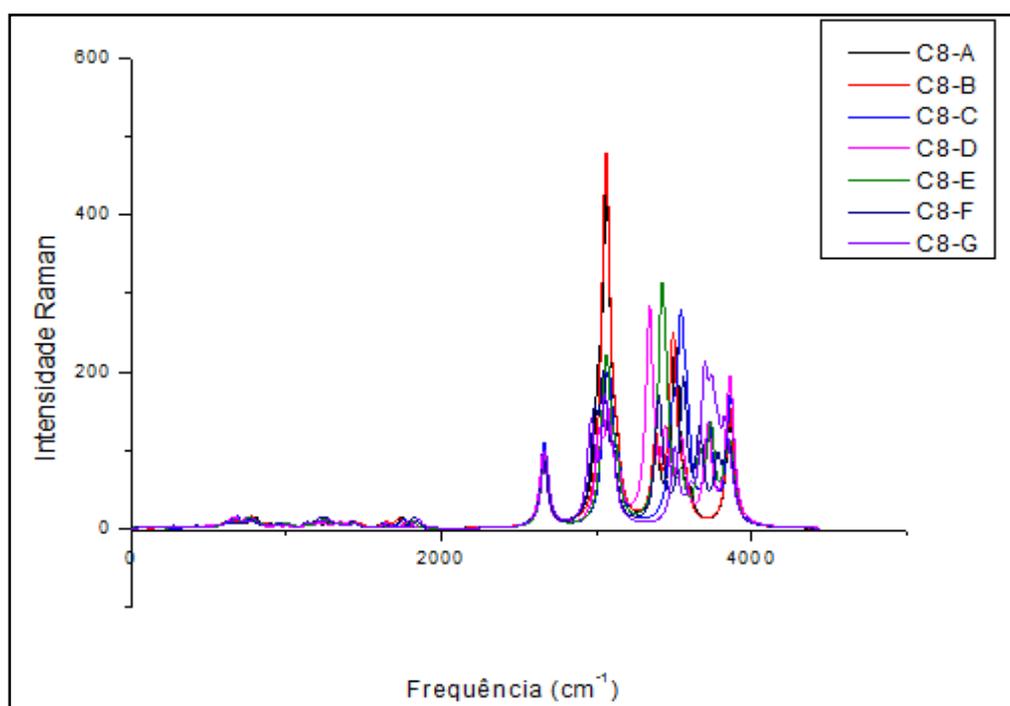


Figura 100: Intensidade Raman ( $\text{\AA}^4/\text{u.m.a.}$ ) dos complexos otimizados de C8 R no nível B3LYP/aug-cc-pVDZ

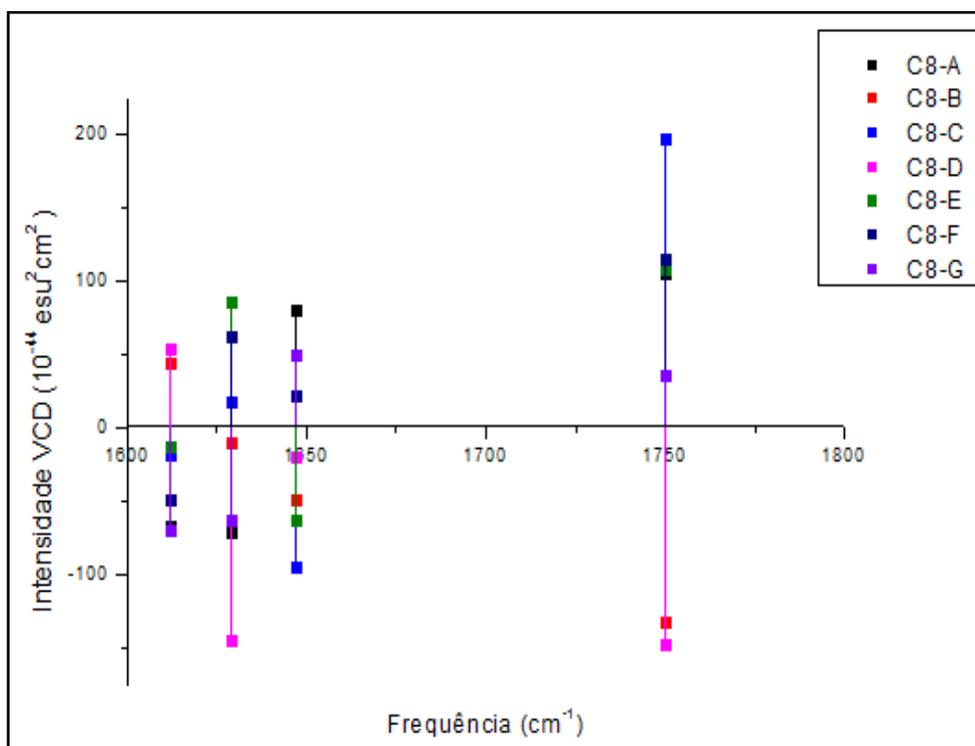


Figura 101: Intensidade VCD nos intervalos 1600 cm<sup>-1</sup> à 1800 cm<sup>-1</sup> dos complexos de C8 R no nível B3LY/aug-cc-pVDZ

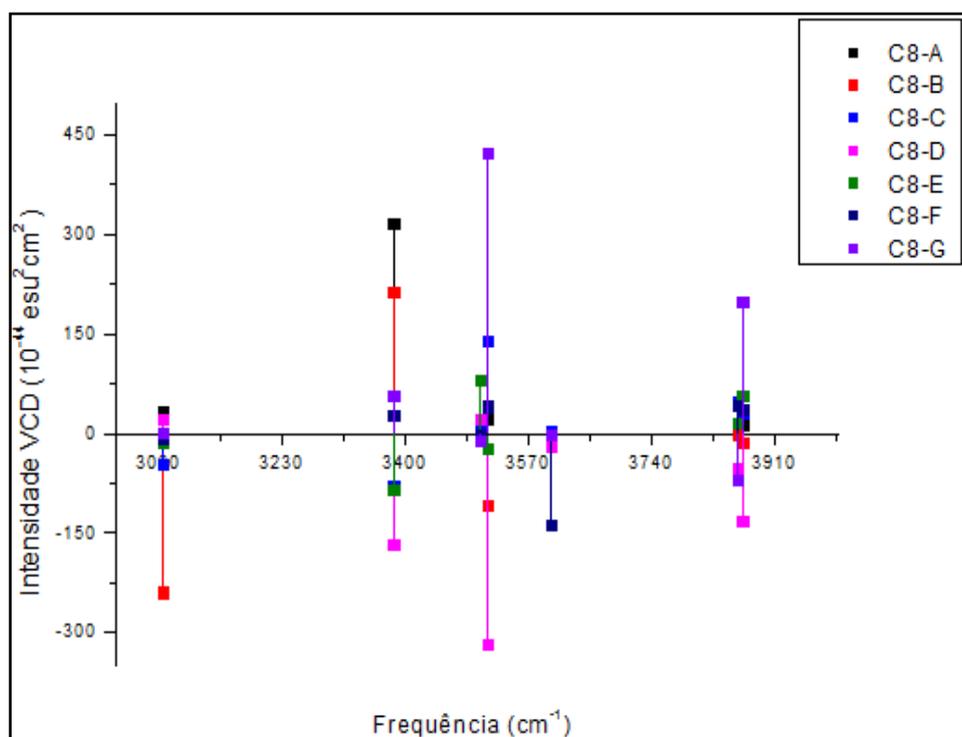


Figura 102: Intensidade VCD nos intervalos 3400 cm<sup>-1</sup> à 3800 cm<sup>-1</sup> dos complexos de C8 R no nível de cálculo B3LY/aug-cc-pVDZ

De acordo com os dados das tabelas 50 e 51 temos que os maiores valores para intensidade no infravermelho foram para os complexos C8A R e C8B S (figuras 99 e 103): 967,3 km.mol<sup>-1</sup> no modo vibracional de estiramento simétrico de uma das moléculas de água e 1570,7 no modo vibracional  $\nu$  (OH<sup>C<sub>HB</sub></sup>), respectivamente. Para o espectro Raman, os maiores valores de intensidade foram os complexos C8B R (298,3 Å<sup>4</sup>/u.m.a. no modo  $\nu$  (OH<sup>C<sub>HB</sub></sup>)) e C8A S (284,6 Å<sup>4</sup>/u.m.a. também no modo  $\nu$  (OH<sup>C<sub>HB</sub></sup>)), dispostos visualmente nas figuras 100 e 104.

Esses valores, de forma aproximada, também se repetem nos outros níveis de cálculos como mostrados nos anexos A1, A2 e A3.

**Tabela 51: propriedades espectroscópicas dos complexos otimizados de C8 S no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

MODOS	C8A S					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O A)	3865	90,3	-67,7	71,9	0,2	0,3
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O B)	3860	81,2	-73,6	83,8	0,2	0,4
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O A)	3512	979,9	5,5	124,9	0,3	0,5
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O B)	3383	696,2	291,5	96,5	0,1	0,2
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3562	10,6	-4,5	35,3	0,5	0,7
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3472	3,4	-4,3	91,8	0,06	0,1
$\nu$ (OH <sup>C<sub>HB</sub></sup> )	3075	1436,9	-140,4	284,6	0,2	0,3
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1739	302,9	-74,2	12,8	0,1	0,3
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> OA)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> OB)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B)	1646	93,4	46,9	2,2	0,4	0,6
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	1643	6,3	30,5	5,1	0,4	0,6
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	1625	70,8	-8,5	1,2	0,7	0,8
$B$ (H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	-	-	-	-	-	-

(continua)

**Tabela 51 (continuação da página 163): propriedades espectroscópicas dos complexos otimizados de C8 S no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

MODOS	C8B S					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O A)	3866	96,2	-18,7	75,7	0,2	0,3
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O B)	3856	76,6	-36,5	69,6	0,2	0,3
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O A)	3504	1009,8	-8,0	131,3	0,3	0,5
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O B)	3371	705,8	39,0	97,5	0,1	0,2
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3602	15,7	-8,0	45,8	0,7	0,8
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3513	4,0	9,3	149,1	0,1	0,2
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3024	1570,7	181,5	263,2	0,2	0,3
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1739	263,9	54,6	12,6	0,1	0,2
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> OA)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> OB)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B)	1627	85,5	22,0	1,5	0,7	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	-	-	-	-	-	-
$B$ (H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	-	-	-	-	-	-
MODOS	C8C S					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O A)	3872	102,3	-31,6	65,4	0,2	0,4
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O B)	3874	66,3	45,2	99,1	0,2	0,4
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O A)	3591	512,9	-123,7	49,8	0,7	0,8
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O B)	3550	508,6	76,5	207,5	0,07	0,1
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3585	5,4	-3,8	43,2	0,6	0,8
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3493	0,8	-2,5	101,8	0,05	0,09
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3733	72,4	46,0	104,3	0,2	0,4
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1757	315,6	193,7	10,8	0,1	0,2
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	1634	22,9	16,5	2,6	0,6	0,8
$\beta$ (H <sub>2</sub> OA)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> OB)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	1647	63,1	-93,1	1,3	0,3	0,5
$B$ (H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	1631	57,4	17,6	1,2	0,7	0,8

(continua)

**Tabela 51 (continuação da página 164): propriedades espectroscópicas dos complexos otimizados de C8 S no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

MODOS	C8D S					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O A)	3872	131,4	-14,4	74,9	0,2	0,4
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O B)	3869	83,7	-6,6	41,2	0,3	0,5
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O A)	3992	231,6	38,2	78,3	0,3	0,4
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O B)	3653	279,7	-71,9	181,6	0,3	0,1
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3578	21,8	13,6	58,2	0,05	0,8
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3486	10,5	-2,7	136,8	0,7	0,1
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3726	63,4	-4,6	120,6	0,07	0,4
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1802	261,6	-89,9	14,1	0,2	0,2
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	1642	7,3	2,0	1,4	0,1	0,8
$\beta$ (H <sub>2</sub> OA)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> OB)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B)	1639	57,8	81,8	1,6	0,7	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	1627	76,3	-74,3	1,8	0,7	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	-	-	-	-	-	-
$B$ (H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	-	-	-	-	-	-
MODOS	C8E S					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O A)	3758	638,2	-43,6	36,8	0,5	0,6
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O B)	3897	77,8	139,2	26,4	0,7	0,8
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O A)	3668	112,9	-101,3	318,2	0,2	0,3
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O B)	3791	3,8	-18,4	88,4	0,05	0,1
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3551	34,8	-8,9	42,1	0,6	0,7
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3443	93,4	27,2	137,2	0,08	0,2
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3727	79,2	6,9	160,4	0,3	0,4
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1790	320,6	41,5	13,9	0,2	0,3
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> OA)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> OB)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B)	1662	48,3	9,6	1,9	0,5	0,6
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	1632	79,6	-166,4	2,6	0,5	0,7
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	1615	78,7	-34,3	1,9	0,7	0,8
$B$ (H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	-	-	-	-	-	-

(continua)

**Tabela 51 (continuação da página 165): propriedades espectroscópicas dos complexos otimizados de C8 S no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

MODOS	C8F S					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O A)	3871	122,8	34,6	59,7	0,3	0,4
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O B)	3846	70,7	-40,6	50,4	0,2	0,3
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O A)	3671	445,3	40,4	107,6	0,2	0,4
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O B)	3555	178,2	-26,8	31,5	0,5	0,7
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3566	230,6	136,8	144,6	0,2	0,3
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3407	200,3	0,9	156,9	0,08	0,1
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3787	43,7	8,6	70,7	0,2	0,3
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1823	274,8	-114,7	13,9	0,2	0,3
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> OA)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> OB)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B)	1657	60,4	-47,6	1,9	0,6	0,7
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	1655	30,7	20,6	0,2	0,6	0,7
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	1636	50,6	61,6	1,7	0,6	0,7
$\beta$ (H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	-	-	-	-	-	-
$B$ (H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	-	-	-	-	-	-
MODOS	C8G S					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O A)	3835	134,9	-196,8	93,8	0,4	0,5
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O B)	3873	152,6	67,5	35,8	0,6	0,8
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O A)	3701	177,5	-417,9	161,7	0,05	0,1
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O B)	3748	153,9	-56,5	113,7	0,2	0,3
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3607	16,1	0,7	28,4	0,6	0,8
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3507	9,7	9,7	91,5	0,05	0,1
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3785	49,6	1,3	61,4	0,1	0,2
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1840	197,4	34,8	11,6	0,2	0,4
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	1616	47,3	-69,1	1,7	0,7	0,8
$\beta$ (H <sub>2</sub> OA)	1660	118,9	48,6	1,5	0,5	0,7
$\beta$ (H <sub>2</sub> OB)	1625	52,6	-62,9	0,3	0,7	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	-	-	-	-	-	-
$B$ (H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B)	-	-	-	-	-	-

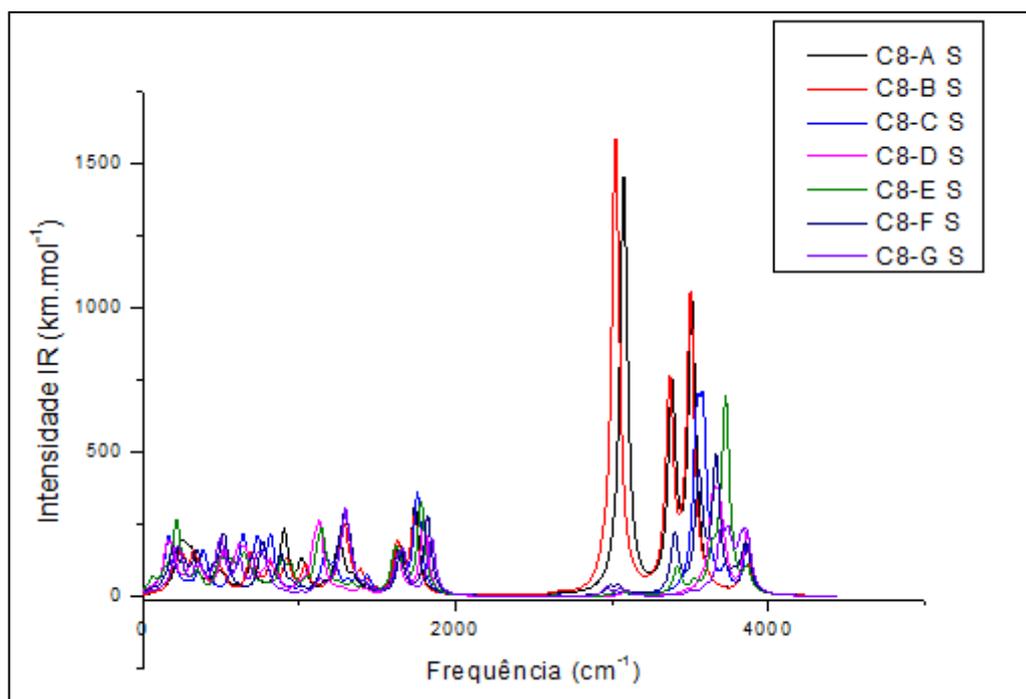


Figura 103: Intensidade infravermelho ( $\text{kcal.mol}^{-1}$ ) dos complexos otimizados de C8 R no nível B3LYP/aug-cc-pVDZ

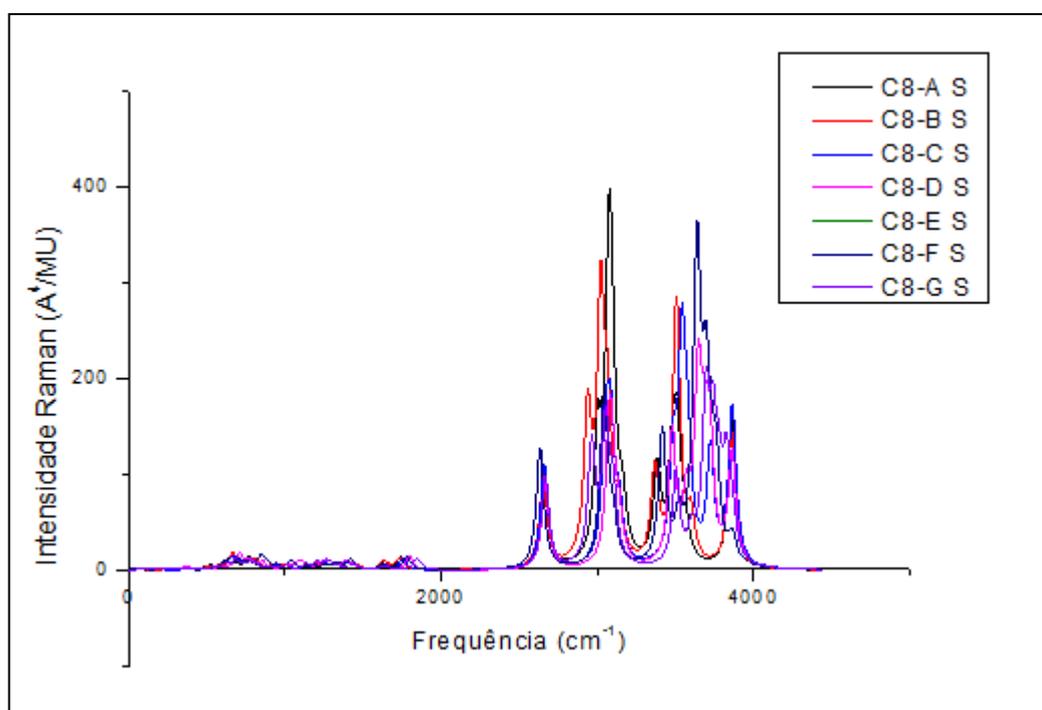


Figura 104: Intensidade Raman ( $\text{\AA}^4/\text{u.m.a.}$ ) dos complexos otimizados de C8 R no nível B3LYP/aug-cc-pVDZ

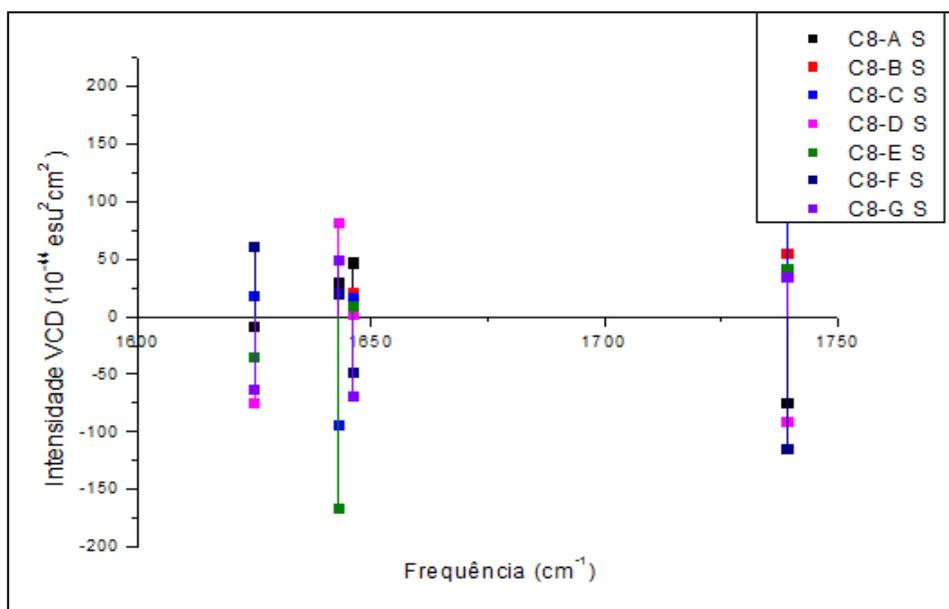


Figura 105: Intensidade VCD nos intervalos 1600 cm<sup>-1</sup> à 1800 cm<sup>-1</sup> e<sup>-1</sup> dos complexos de C8 R no nível B3LY/aug-cc-pVDZ

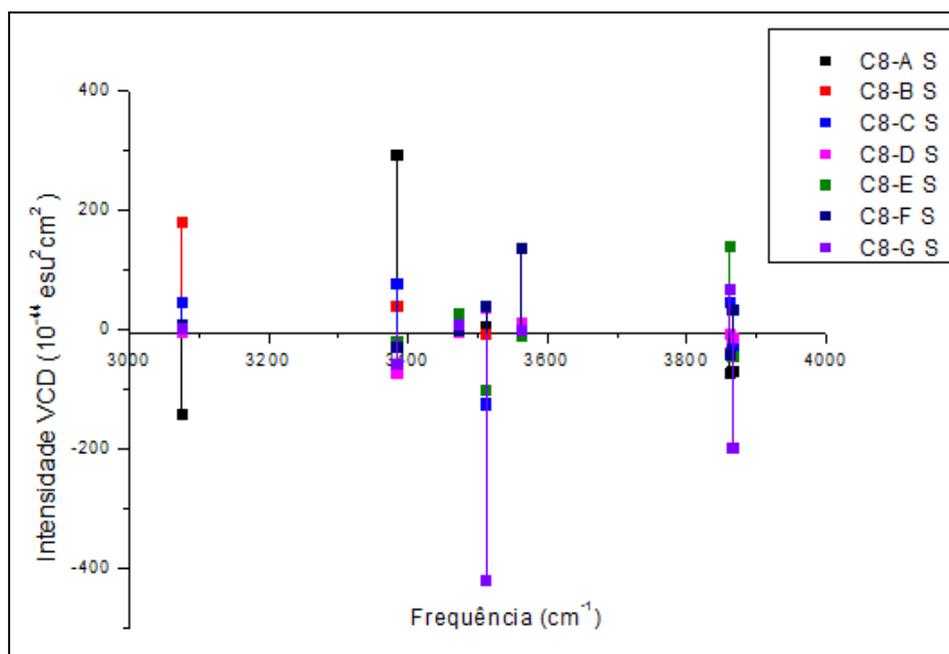


Figura 106: Intensidade VCD nos intervalos 3400 cm<sup>-1</sup> à 3800 cm<sup>-1</sup> dos complexos de C8 R no nível de cálculo B3LY/aug-cc-pVDZ

Nos intervalos de frequência 1600 cm<sup>-1</sup> à 1800 cm<sup>-1</sup>, nível de cálculo B3LY/aug-cc-pVDZ, os complexos C8C R (196,7x10<sup>-44</sup> esu<sup>2</sup>cm<sup>2</sup>) e C8D S (81,8x10<sup>-44</sup> esu<sup>2</sup>cm<sup>2</sup>) mostraram os maiores valores de intensidade VCD (figuras 101 e 105); C8D R e C8E S mostraram os menores valores de intensidade VCD

nesse intervalo de frequência, com  $-317,3 \times 10^{-44} \text{esu}^2 \text{cm}^2$  e  $-166,4 \times 10^{-44} \text{esu}^2 \text{cm}^2$ , respectivamente.

Enquanto que nos intervalos  $3400 \text{cm}^{-1}$  à  $3800 \text{cm}^{-1}$ , também no nível de cálculo B3LY/aug-cc-pVDZ, os compostos maiores valores de intensidade foram C8C R ( $140,46 \times 10^{-44} \text{esu}^2 \text{cm}^2$ ) e C8A S ( $291,5 \times 10^{-44} \text{esu}^2 \text{cm}^2$ ), vistos nas figuras 102 e 106; C8B R e C8G S mostraram os menores valores de intensidade VCD nesse intervalo de frequência, com  $-238,6 \times 10^{-44} \text{esu}^2 \text{cm}^2$  e  $-417,9 \times 10^{-44} \text{esu}^2 \text{cm}^2$ , respectivamente.

- **C9 – compostos de uma molécula de cisteína e três de água, e seus compostos quirais**

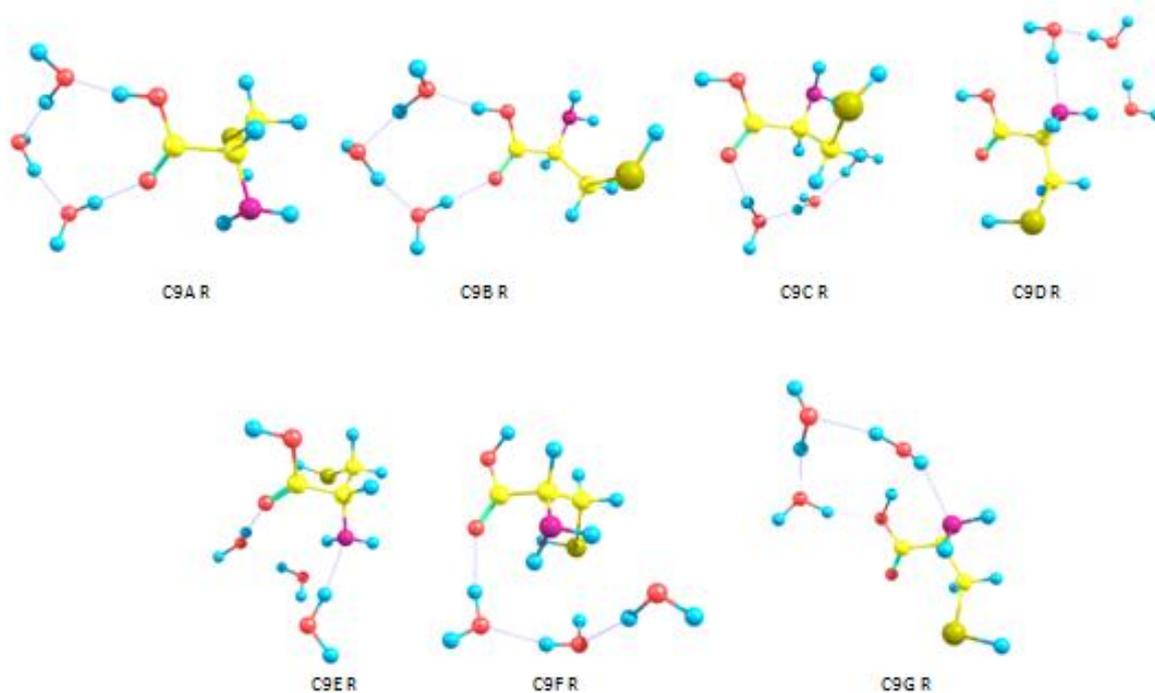
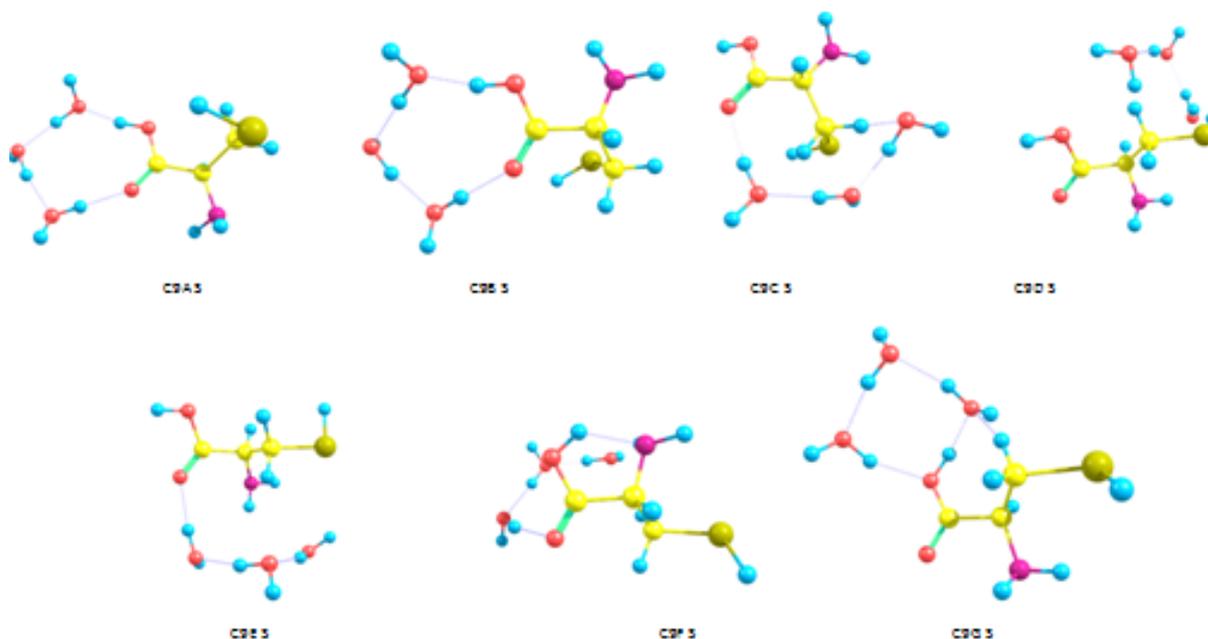


Figura 107: complexos otimizados de C9 R no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ



**Figura 108: complexos otimizados de C9 R no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

#### A) Propriedades estruturais e eletrônicas

Nas tabelas 52, 53 e 54 é observado que os compostos otimizados são consideráveis e que os seus quirais possuem dados também aceitáveis, mostrando propriedades físicas semelhantes.

Contudo, em alguns casos, como C9F S comparado ao seu composto quiral C9F R possui uma distância de 1,85 Å na ligação entre o hidrogênio da hidroxila e o nitrogênio do grupo funcional  $\text{NH}_2$ ,  $\text{H}^{\text{OH}} \dots \text{N}^{\text{NH}_2}$ , mostrado na tabela 52. Outro exemplo é o C9G R em que possui uma ligação  $\text{N}^{\text{NH}_2} \dots \text{H}^{\text{w}}$ , com valor de distância 2,03Å e C9D R que possui uma ligação do tipo  $\text{H}^{\text{NH}_2} \dots \text{O}^{\text{w}}$ , com 2,05Å de distância.

Na tabela 53 é verificado que o momento de dipolo para alguns complexos, como C9B R (1,2D) e C9F R (3,5D), também possuem uma diferença quando comparados com seus complexos quirais, C9B S (3,5D) e C9F S (1,3D), conforme já mostrado no grupo 02 e discutido anteriormente.

#### A1) Distâncias e ângulos

**Tabela 52: propriedades estruturais dos compostos de C9 no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

Distância (Å)							
Ligações	C9A	C9B	C9C	C9D	C9E	C9F	C9G
C=O	R=1,22 S=1,22	R=1,22 S=1,22	R=1,22 S=1,22	R=1,21 S=1,21	R=1,21 S=1,21	R=1,21 S=1,21	R=1,21 S=1,21
H <sup>OH</sup> ...O <sup>w</sup>	R=1,63 S=1,62	R=1,62 S=1,62	-	-	-	-	R=1,59 S=1,60
O...H <sup>w</sup>	R=1,78 S=1,77	R=1,77 S=1,77	R=1,80 S=1,82	-	R=1,95 S=1,99	R=1,89 S=1,88	R=1,92 S=1,91
H <sup>NH</sup> <sub>2</sub> ...O <sup>w</sup>	-	-	-	R=2,05 S=-	-	-	-
H <sup>OH</sup> ...N <sup>NH</sup> <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	R=- S=1,85	-
N <sup>NH</sup> <sub>2</sub> ...H <sup>w</sup>	-	-	-	-	-	-	R=2,03 S=-
O <sup>WA</sup> ...H <sup>WB</sup>	R=1,72 S=1,72	R=1,72 S=1,72	R=1,78 S=1,80	R=1,74 S=1,75	R=1,96 S=1,93	R=1,90 S=1,89	R=1,80 S=1,81
O <sup>WB</sup> ...H <sup>WC</sup>	R=1,70 S=1,70	R=1,70 S=1,70	R=1,82 S=1,82	R=1,79 S=-	-	R=1,82 S=1,83	R=1,80 S=1,80
C-S	R=1,84 S=1,84	R=1,84 S=1,85	R=1,84 S=1,84	R=1,84 S=1,84	R=1,84 S=1,84	R=1,85 S=1,84	R=1,85 S=1,84
S-H	R=1,35 S=1,35	R=1,35 S=1,35	R=1,35 S=1,36	R=1,35 S=1,35	R=1,35 S=1,36	R=1,35 S=1,35	R=1,35 S=1,35
Ângulos (°)							
Ligações	C9A	C9B	C9C	C9D	C9E	C9F	C9G
H <sub>2</sub> O A	R=105,6 S=105,7	R=105,6 S=105,8	R=106,6 S=106,2	R=106,6 S=106,2	R=105,1 S=106,5	R=105,7 S=105,2	R=105,6 S=104,8
H <sub>2</sub> O B	R=105,8 S=105,8	R=105,9 S=105,9	R=105,1 S=105,0	R=105,2 S=105,3	R=106,1 S=105,2	R=102,8 S=104,0	R=105,7 S=105,6
H <sub>2</sub> O C	R=106,1 S=106,1	R=105,9 S=106,1	R=105,4 S=106,0	R=105,5 S=105,2	R=105,8 S=105,2	R=105,7 S=104,9	R=106,9 S=105,6
O-C=O	R=125,2 S=124,6	R=125,1 S=124,7	R=121,7 S=121,4	R=121,9 S=120,8	R=121,2 S=121,9	R=118,7 S=118,3	R=120,8 S=118,9
C-S-H	R=151,0 S=152,3	R=150,6 S=96,2	R=97,2 S=97,8	R=96,2 S=96,6	R=97,5 S=96,9	R=97,7 S=97,5	R=97,7 S=97,2
C=O...H <sup>w</sup>	R=134,2 S=134,8	R=134,5 S=134,4	R=128,0 S=128,2	-	R=135,6 S=121,6	R=152,4 S=151,9	R=125,9 S=126,1
CO-H	R=113,2 S=113,2	R=113,0 S=150,2	R=107,3 S=107,1	R=106,0 S=106,5	R=153,6 S=153,8	R=110,7 S=110,9	R=110,7 S=112,1

Para esse conjunto de agregados, o complexo mais estável do conjunto C9A R -32,49kcal/mol (coincidindo com seu composto quiral, C9A S) e o menos estável é C9E R com -20,60 kcal/mol, com o seu composto quiral também sendo o menos estável (tabela 54).

## A2) Momentos de dipolo

**Tabela 53: momento de dipolo, em debye-D, nos níveis de cálculos trabalhados**

	C9A	C9B	C9C	C9D	C9E	C9F	C9G
B3LYP/ aug-cc-pVDZ	R= 1,2 S= 1,8	R=1,2 S= 3,5	R= 1,1 S= 1,0	R= 1,3 S= 1,2	R=5,5 S= 5,6	R=3,5 S= 1,3	R=3,4 S= 3,0
B3LYP/ aug-cc-pVTZ	R= 1,4	R=1,4	R=1,3	R=1,2	R=5,6	R=3,5	R=3,5
B3LYP/ 6-311++G(3df,3pd)	R= 1,7	R=1,8	R=1,5	R=1,3	R=5,7	R=3,8	R=3,5
B3LYP/ 6-311++G(d,p)	R= 1,1	R=1,1	R= 1,1	R=1,2	R=5,4	R=3,1	R=3,4

## B) Propriedades energéticas

Neste item são destacados a energia de interação calculada, energia zero *point*, energia de interação com counterpoise, energia de relaxação (respectivamente:  $\Delta E$ ,  $\Delta E_{cp}$ ,  $\Delta E_{ZPE}$ ,  $\Delta E_{rel}$ ) em kcal/mol; e termos de RELAXAÇÃO, DEFORMAÇÃO e BSSE dos complexos de C9.

**Tabela 54: propriedades energéticas de C9 no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

	C9A R	C9B R	C9C R	C9D R	C9E R	C9F R	C9G R
$\Delta E$	-32,49	-31,42	-22,34	-30,79	-20,60	-22,89	-30,68
$\Delta E_{ZPE}$	6,81	6,78	6,56	6,65	6,73	6,56	6,63
$\Delta E_{cp}$	-31,07	-30,89	-18,47	-29,27	-19,04	-21,47	-29,23
$\Delta E_{REL}$	-29,45	-29,13	-20,81	-29,67	-19,79	-20,91	-29,08
RELAXAÇÃO	3,04	2,29	1,53	1,12	0,81	1,98	1,60
BSSE	-1,42	-1,99	-1,43	-1,52	-1,57	-1,42	-1,45
	C9A R	C9B R	C9C R	C9D R	C9E R	C9F R	C9G R
$\Delta E$	-32,48	-31,43	-22,67	-30,65	-20,55	-21,42	-30,66
$\Delta E_{ZPE}$	6,76	6,80	6,77	6,68	6,71	6,59	6,60
$\Delta E_{cp}$	-31,08	-30,16	-21,35	-28,97	-19,26	-20,56	-29,21
$\Delta E_{REL}$	-29,44	-28,87	-20,18	-28,67	-19,69	-19,89	-28,90
RELAXAÇÃO	3,04	2,56	2,49	1,98	0,86	1,53	1,76
BSSE	-1,40	-1,27	-1,32	-1,68	-1,29	-0,86	-1,45

C) Estudo vibracional dos espectros IR, Raman e VCD

Tabela 55: Propriedades espectroscópicas dos complexos otimizados de C9 R no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ

MODOS	C9A R					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O A)	3869	102,6	6,1	63,9	0,2	0,3
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O B)	3864	65,3	5,7	90,6	0,1	0,2
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O C)	3861	73,9	23,6	52,3	0,3	0,4
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O A)	3554	888,8	45,3	151,1	0,3	0,5
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O B)	3394	970,5	208,6	62,7	0,4	0,5
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O C)	3301	932,4	-72,8	140,6	0,1	0,2
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3598	10,2	-3,3	29,8	0,7	0,8
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3501	7,1	6,7	98,8	0,06	0,1
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3048	1799,2	263,1	317,0	0,2	0,3
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1754	327,4	62,4	18,4	0,2	0,3
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	1613	62,2	-40,9	2,4	0,6	0,7
$\beta$ (NH <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B / H <sub>2</sub> O C)	1669	31,7	44,6	2,7	0,2	0,3
$\beta$ (NH <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B / H <sub>2</sub> O C)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B / H <sub>2</sub> O C)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B / H <sub>2</sub> O C)	1646	53,3	-134,9	0,4	0,7	0,8
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B / H <sub>2</sub> O C)	1629	62,1	151,5	0,6	0,7	0,8
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B / H <sub>2</sub> O C)	-	-	-	-	-	-
MODOS	C9B R					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O A)	3869	93,4	-12,1	61,1	0,2	0,3
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O B)	3863	53,7	-63,5	93,0	0,07	0,1
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O C)	3862	85,3	69,0	41,1	0,5	0,7
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O A)	3533	933,3	-65,5	153,8	0,3	0,5
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O B)	3394	1038,1	262,3	56,9	0,4	0,6
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O C)	3307	888,0	-173,1	160,7	0,1	0,2
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3596	6,3	-3,1	38,1	0,7	0,8
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3501	3,0	1,9	119,4	0,08	0,1
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3024	1619,8	-246,7	235,2	0,3	0,5
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1733	344,0	-61,2	157,7	0,2	0,3
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B / H <sub>2</sub> O C)	1629	82,6	63,6	0,7	0,7	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B / H <sub>2</sub> O C)	1628	25,2	-51,9	2,8	0,7	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B / H <sub>2</sub> O C)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B / H <sub>2</sub> O C)	1668	51,3	59,5	3,4	0,2	0,3
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B / H <sub>2</sub> O C)	1647	46,2	-129,6	0,4	0,7	0,8
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B / H <sub>2</sub> O C)	-	-	-	-	-	-

(continua)

**Tabela 55 (continuação 173): Propriedades espectroscópicas dos complexos otimizados de C9 R no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

MODOS	C9C R					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O A)	3876	102,2	15,5	77,7	0,2	0,3
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O B)	3874	61,3	6,1	117,7	0,2	0,4
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O C)	3863	74,0	-17,0	63,9	0,2	0,3
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O A)	3544	168,4	194,5	51,7	0,4	0,6
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O B)	3519	924,2	-335,5	53,8	0,7	0,8
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O C)	3466	707,8	66,9	311,6	0,06	0,1
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3578	25,8	-21,2	31,9	0,7	0,8
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3483	59,6	6,9	70,6	0,04	0,09
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3731	72,7	-8,0	126,5	0,2	0,4
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1745	357,8	-167,8	10,6	0,1	0,2
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	1630	20,0	-18,9	2,7	0,7	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1664	57,7	-26,4	0,6	0,4	0,5
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1654	77,4	20,6	1,4	0,5	0,6
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1638	18,5	59,1	1,4	0,6	0,8
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	-	-	-	-	-	-
MODOS	C9D R					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O A)	3876	102,4	15,9	79,3	0,2	0,3
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O B)	3874	61,6	6,3	116,1	0,2	0,4
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O C)	3863	75,0	-16,8	64,6	0,2	0,3
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O A)	3544	169,4	189,3	52,8	0,4	0,6
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O B)	3519	925,2	-362,8	59,0	0,7	0,8
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O C)	3466	708,8	62,8	313,4	0,08	0,1
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3578	26,8	-23,4	31,9	0,7	0,8
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3483	60,6	6,4	70,5	0,07	0,09
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3731	78,7	-8,4	123,7	0,2	0,4
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1745	327,9	-166,6	10,5	0,1	0,2
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	1630	20,5	-19,9	2,9	0,7	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1664	57,9	-26,4	0,9	0,4	0,5
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1654	72,8	24,6	1,9	0,5	0,6
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1638	18,9	60,1	1,8	0,6	0,8
MODOS	C9-E					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O A)	3869	137,2	39,0	50,7	0,3	0,4
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O B)	3863	70,5	-26,6	81,4	0,2	0,4
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O C)	3731	381,8	-14,8	60,7	0,2	0,3
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O A)	3703	226,5	429,1	96,3	0,2	0,4
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O B)	3461	759,6	-84,1	192,7	0,3	0,5

(continua)

**Tabela 55 (continuação 174): Propriedades espectroscópicas dos complexos otimizados de C9 R no nível de cálculo B3LYP/au-g-cc-pVDZ**

$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O C)	3643	180,2	-30,6	135,9	0,04	0,1
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3536	16,6	-9,1	55,1	0,4	0,5
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3383	92,4	82,7	161,9	0,06	0,1
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3735	114,6	-252,6	103,4	0,4	0,5
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1800	318,9	177,0	12,5	0,1	0,3
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1666	69,6	15,1	0,7	0,7	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1654	24,6	-85,3	0,7	0,7	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1640	49,3	-13,3	1,2	0,7	0,8
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	-	-	-	-	-	-
<b>C9F R</b>						
MODOS	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O A)	3869	113,7	62,4	75,5	0,2	0,4
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O B)	3871	58,7	-30,9	128,5	0,2	0,4
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O C)	3774	190,7	63,9	110,5	0,3	0,5
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O A)	3641	333,5	147,5	37,8	0,5	0,7
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O B)	3469	208,2	-219,9	242,4	0,07	0,1
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O C)	3609	357,5	-202,6	136,2	0,09	0,2
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3573	72,2	-48,1	51,7	0,5	0,6
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3486	413,8	163,4	16,4	0,7	0,8
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3781	48,0	-6,0	72,9	0,2	0,3
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1806	244,2	150,5	13,3	0,1	0,2
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1680	65,0	8,7	2,1	0,6	0,7
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1663	7,3	-33,9	2,1	0,6	0,7
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1630	102,6	-36,2	1,3	0,7	0,8
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	-	-	-	-	-	-
<b>C9G F</b>						
MODOS	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O A)	3868	101,8	-3,7	50,9	0,2	0,4
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O B)	3616	494,9	-82,0	73,3	0,4	0,5
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O C)	3863	65,7	1,4	87,0	0,2	0,4
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O A)	3630	673,0	208,1	152,4	0,2	0,4
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O B)	3442	552,8	39,7	201,5	0,1	0,2
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O C)	3497	606,2	-69,2	48,7	0,7	0,8
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3535	9,8	-15,5	51,7	0,6	0,7
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3450	16,8	25,1	117,3	0,01	0,0
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	2884	1352,7	-134,6	157,6	0,2	0,3
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1792	247,1	-37,5	9,9	0,2	0,3
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	1641	22,9	-35,3	2,9	0,7	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1657	19,6	33,0	0,8	0,3	0,4
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1636	94,6	-110,7	1,1	0,7	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1625	34,0	91,1	1,1	0,6	0,8
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	-	-	-	-	-	-

Conjunto C9 S

Tabela 56: Propriedades espectroscópicas dos complexos otimizados de C9 S no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ

MODOS	C9A S					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O A)	3869	97,3	-13,0	60,1	0,2	0,3
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O B)	3865	66,6	-16,1	79,9	0,1	0,2
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O C)	3861	73,7	22,3	63,8	0,2	0,4
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O A)	3553	884,6	-42,8	150,2	0,3	0,5
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O B)	3303	911,4	-31,8	145,6	0,1	0,2
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O C)	3398	1003,6	234,8	64,7	0,4	0,5
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3563	12,7	-11,5	33,6	0,5	0,7
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3479	2,3	-1,1	89,6	0,07	0,1
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3053	1175,4	-125,8	329,4	0,2	0,3
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1742	365,2	-0,06	17,3	0,2	0,3
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1646	51,4	-83,3	0,8	0,7	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1643	27,2	-82,4	3,1	0,6	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1670	46,6	41,3	2,9	0,2	0,3
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1627	56,5	72,2	0,7	0,6	0,8
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	-	-	-	-	-	-
MODOS	C9B S					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O A)	3869	100,6	4,9	64,8	0,2	0,3
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O B)	3865	67,9	-18,2	85,9	0,1	0,3
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O C)	3861	74,3	22,2	58,5	0,2	0,4
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O A)	3538	876,4	95,9	143,8	0,3	0,8
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O B)	3299	890,3	-328,4	145,1	0,1	0,2
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O C)	3397	1041,1	167,6	67,5	0,3	0,5
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3603	13,3	-9,2	47,4	0,7	0,8
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3513	3,3	9,8	154,7	0,1	0,2
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3021	1879,1	300,8	312,8	0,2	0,3
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1733	311,4	154,3	15,2	0,1	0,3
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	1631	67,1	-2,3	3,5	0,6	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1627	48,3	10,7	1,1	0,7	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1668	48,7	68,9	3,8	0,2	0,3
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1646	44,1	-112,4	0,4	0,7	0,8
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	-	-	-	-	-	-

(continua)

**Tabela 56 (continuação da pág.176): Propriedades espectroscópicas dos complexos otimizados de C9 S no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

MODOS	C9C S					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O A)	3876	102,5	15,8	79,3	0,2	0,3
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O B)	3874	61,9	6,4	137,8	0,2	0,4
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O C)	3863	74,3	-18,1	64,9	0,2	0,3
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O A)	3544	169,5	14,6	54,5	0,4	0,6
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O B)	3519	924,	-365,1	59,1	0,7	0,8
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O C)	3466	712,7	67,2	312,7	0,08	0,1
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3578	22,8	-22,9	31,0	0,7	0,8
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3483	58,2	6,7	69,3	0,06	0,08
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3731	71,9	-8,4	125,3	0,2	0,4
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1745	352,9	-169,3	11,5	0,1	0,2
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	1630	21,2	-17,8	2,8	0,7	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1664	58,8	-24,2	0,8	0,4	0,6
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1654	71,8	21,3	1,9	0,5	0,7
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1638	17,9	58,7	1,3	0,5	0,8
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	-	-	-	-	-	-
MODOS	C9D S					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O A)	3876	103,7	-15,5	79,5	0,3	0,4
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O B)	3874	62,8	-6,6	115,2	0,2	0,4
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O C)	3863	75,2	15,9	65,6	0,2	0,3
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O A)	3544	170,2	-188,7	51,9	0,5	0,6
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O B)	3519	926,0	363,3	59,4	0,7	0,8
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O C)	3466	709,2	-62,9	312,7	0,1	0,1
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3578	27,1	24,3	32,8	0,7	0,8
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3483	61,9	-6,6	70,8	0,07	0,09
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3731	79,2	8,6	122,2	0,2	0,4
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1745	326,4	164,9	11,7	0,1	0,2
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	1630	20,5	18,7	3,2	0,7	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1664	58,2	-26,1	1,2	0,4	0,5
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1654	74,1	-24,5	2,1	0,5	0,5
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1638	19,2	62,9	1,6	0,6	0,7
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	-	-	-	-	-	-

(continua)

**Tabela 56 (continuação pág.177): Propriedades espectroscópicas dos complexos otimizados de C9 S no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

MODOS	C9-E S					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O A)	3869	136,9	-41,3	51,9	0,2	0,4
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O B)	3863	70,9	23,4	84,9	0,1	0,4
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O C)	3731	381,8	15,6	60,9	0,2	0,3
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O A)	3703	226,5	418,6	96,5	0,3	0,4
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O B)	3461	759,6	85,7	194,9	0,3	0,5
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O C)	3643	180,2	31,4	136,9	0,1	0,1
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3536	16,6	9,6	53,9	0,4	0,5
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3383	92,4	81,8	167,8	0,1	0,1
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3735	114,6	253,2	107,3	0,4	0,5
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1800	318,9	-172,1	17,5	0,1	0,3
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1666	69,6	16,4	0,8	0,7	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1654	24,6	-84,6	1,0	0,8	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1640	49,3	16,9	1,5	0,7	0,8
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	-	-	-	-	-	-
MODOS	C9F S					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O A)	3865	91,6	139,3	69,5	0,2	0,3
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O B)	3869	56,4	22,4	86,1	0,2	0,3
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O C)	3861	66,6	182,1	51,9	0,2	0,4
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O A)	3530	714,1	148,0	152,6	0,3	0,5
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O B)	3448	526	-289,2	44,6	0,5	0,7
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O C)	3378	897,3	354,9	256,1	0,07	0,1
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3578	27,5	-10,4	65,4	0,3	0,5
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3427	321,4	134,8	35,4	0,2	0,4
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3317	221,2	-28,3	99,7	0,06	0,1
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1780	384,4	-91,4	12,8	0,3	0,5
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1678	49,8	-53,2	0,7	0,3	0,4
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1658	42,3	73,7	2,0	0,6	0,7
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1646	35,8	72,9	1,6	0,7	0,8
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	-	-	-	-	-	-

(continua)

**Tabela 56 (continuação pág.178): Propriedades espectroscópicas dos complexos otimizados de C9 S no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

MODOS	C9-G S					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /u.m.a.)	$\rho$	$\rho_n$
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O A)	3868	102,9	4,2	50,2	0,3	0,5
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O B)	3616	495,6	-81,0	73,8	0,4	0,5
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O C)	3863	61,2	-1,0	87,3	0,2	0,4
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O A)	3630	612,0	-201,1	151,7	0,2	0,5
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O B)	3442	523,9	-38,7	202,4	0,1	0,2
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O C)	3497	603,1	53,9	49,1	0,7	0,8
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3535	9,9	25,1	52,4	0,6	0,7
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3450	16,2	-27,2	110,8	0,1	0,2
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	2884	153,3	125,1	153,1	0,2	0,3
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1792	247,4	-37,9	8,8	0,2	0,3
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	1641	20,4	34,2	2,3	0,7	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1657	15,2	-34,1	1,0	0,4	0,4
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1636	90,3	110,8	1,2	0,7	0,8
$\beta$ (NH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> OA / H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	1625	36,1	-97,4	0,9	0,7	0,8
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	-	-	-	-	-	-
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A/ H <sub>2</sub> O B/ H <sub>2</sub> O C)	-	-	-	-	-	-

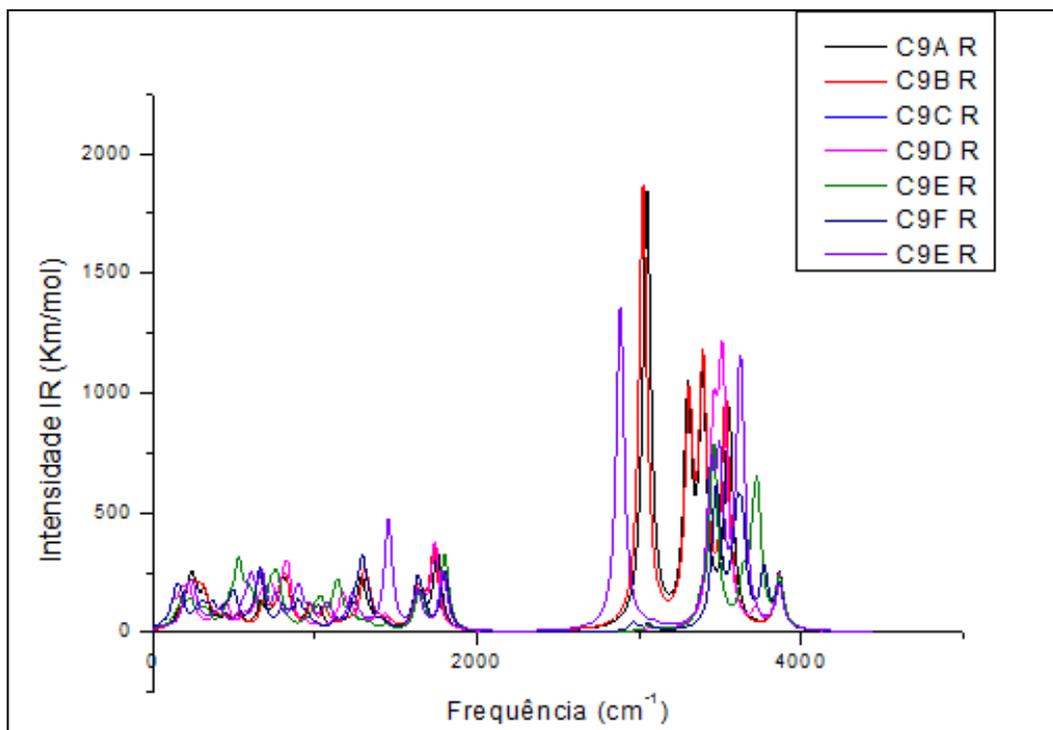


Figura 109: Intensidade infravermelho ( $\text{kcal.mol}^{-1}$ ) dos complexos otimizados de C9 R no nível B3LYP/aug-cc-pVDZ

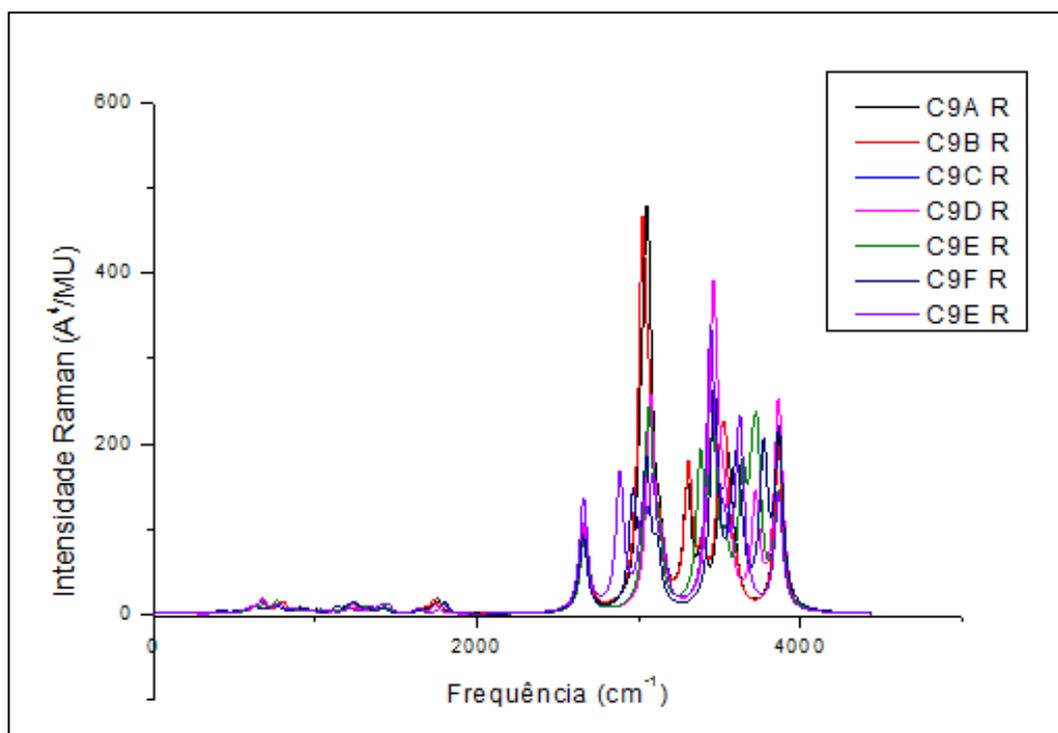


Figura 110: Intensidade Raman ( $\text{Å}^4 \text{ u.m.a.}$ ) dos complexos otimizados de C9 R no nível B3LYP/aug-cc-pVDZ

De acordo com os dados das tabelas 55 e 56 é verificado que o complexo C9 B mostrou maiores intensidades no espectro infravermelho com  $1799,2 \text{ km.mol}^{-1}$  para C9A R (figura 100) no modo vibracional de estiramento simétrico da hidroxila do ácido carboxílico,  $\nu(\text{OH}^{\text{C}}_{\text{HB}})$  e para C9A S  $1175,4 \text{ km.mol}^{-1}$  no mesmo modo vibracional.

No espectro Raman também foi verificado que o maior valor de intensidade foi o complexo C9A R  $317,0 (\text{Å}^4/\text{u.m.a.})$  também no modo  $\nu(\text{OH}^{\text{C}}_{\text{HB}})$ , disposta visualmente na figura 110 e o complexo C9F S com  $256,1 (\text{Å}^4/\text{u.m.a.})$  (figura 113).

Os menores valores de intensidade VCD estão para os complexos C9D R e C9E S ( $-362,8 \times 10^{-44} \text{ esu}^2\text{cm}^2$  e  $-172,1 \times 10^{-44} \text{ esu}^2\text{cm}^2$ , respectivamente, nos intervalos  $1600 \text{ cm}^{-1}$  à  $1800 \text{ cm}^{-1}$ ), e intervalos  $3400\text{cm}^{-1}$  à  $3800 \text{ cm}^{-1}$  no nível de cálculo B3LY/aug-cc-pVDZ são os complexos C9E R,  $-252,6 \times 10^{-44} \text{ esu}^2\text{cm}^2$ , C9G S, com  $-201,1 \times 10^{-44} \text{ esu}^2\text{cm}^2$  (figuras 111, 112, 115 e 116).

Esses valores, de forma aproximada, se repetem nos outros níveis de cálculos como dispostos nos anexos A1, A2 e A3.

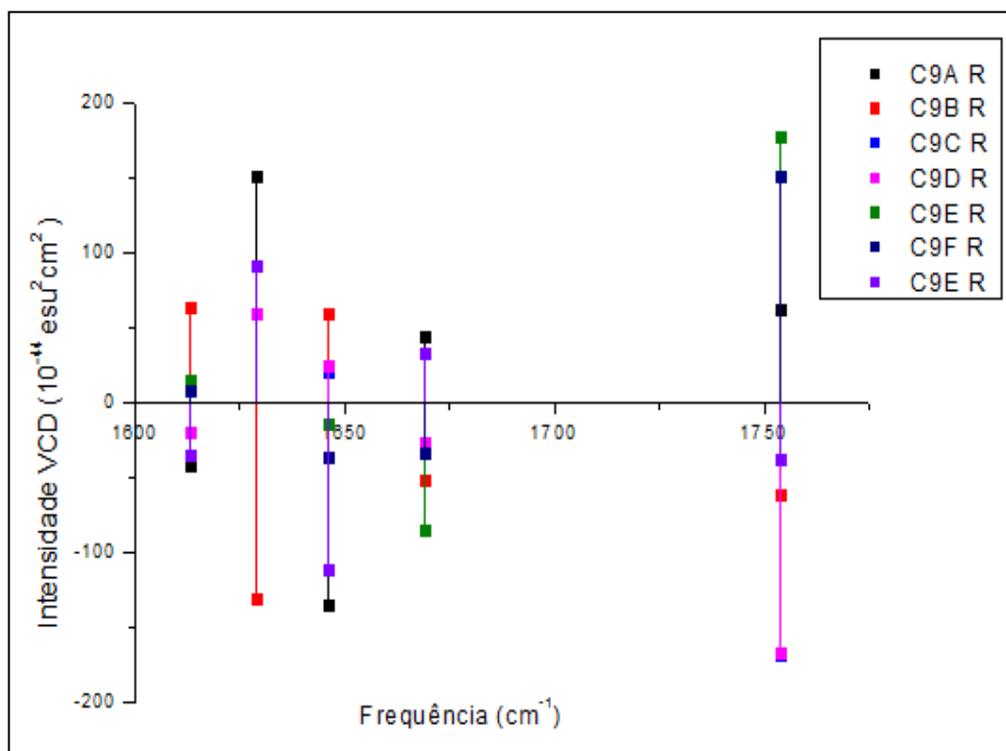


Figura 111: Intensidade VCD nos intervalos  $1600 \text{ cm}^{-1}$  à  $1800 \text{ cm}^{-1}$  e  $^{-1}$  dos complexos de C9 R no nível B3LY/aug-cc-pVDZ

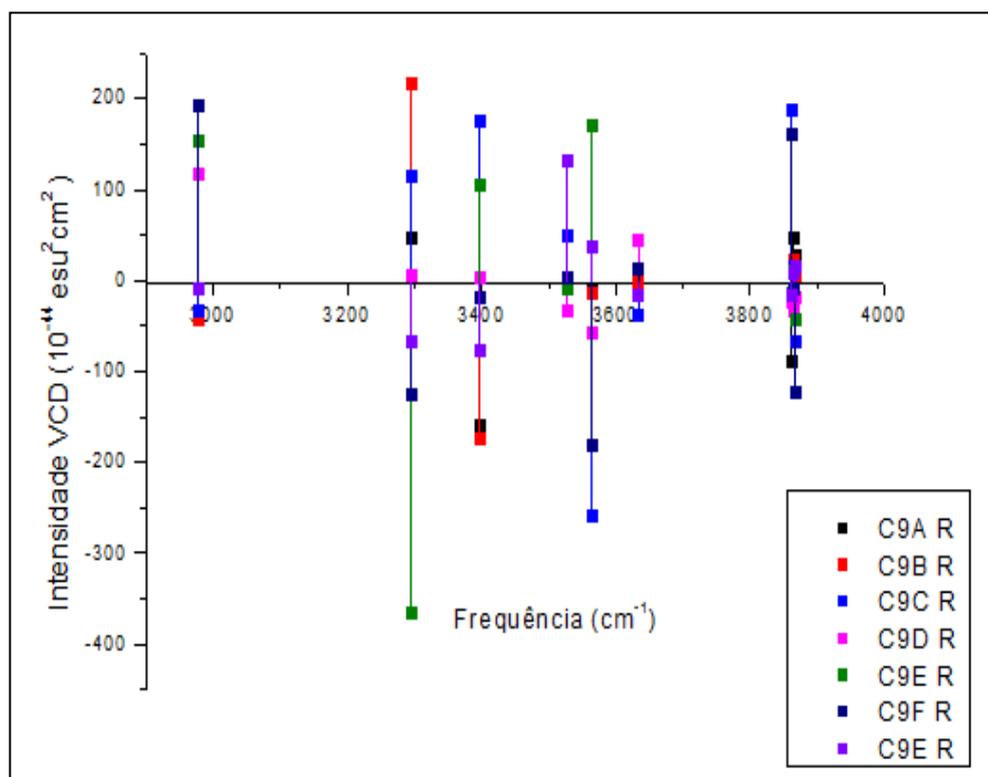


Figura 112: Intensidade VCD nos intervalos  $3400 \text{ cm}^{-1}$  à  $3800 \text{ cm}^{-1}$  dos complexos de C9 R no nível de cálculo B3LY/ug-cc-pVDZ

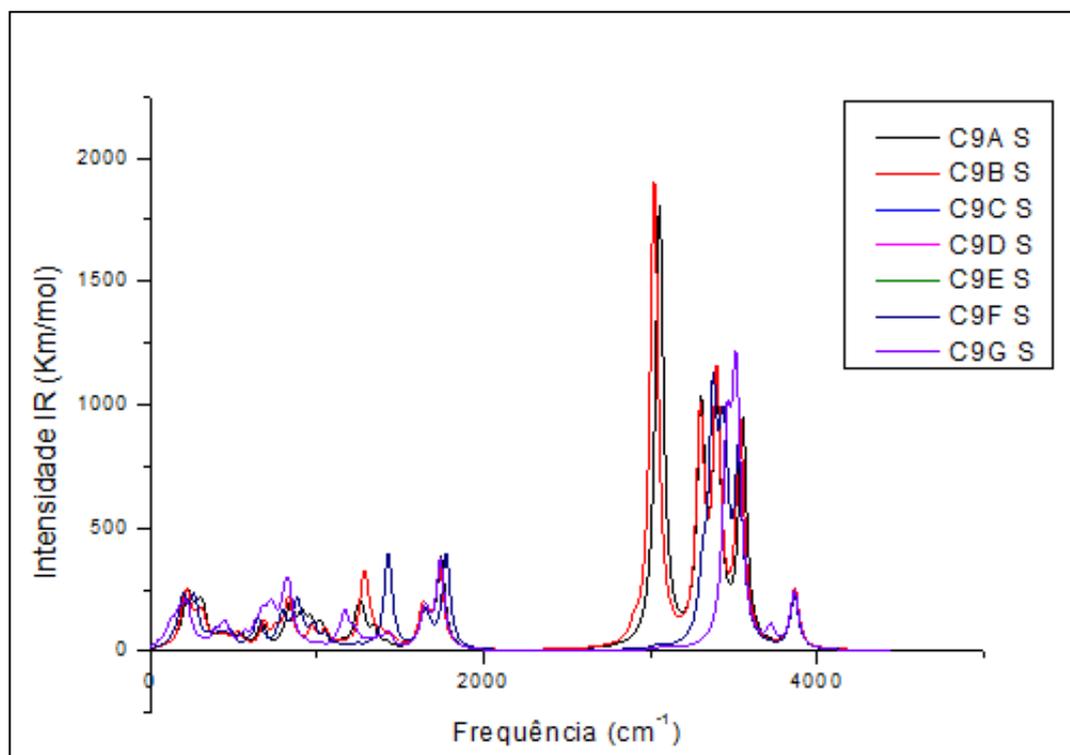


Figura 113: Intensidade infravermelho ( $\text{kcal, mol}^{-1}$ ) dos complexos otimizados de C9 S no nível B3LYP/ug-cc-pVDZ

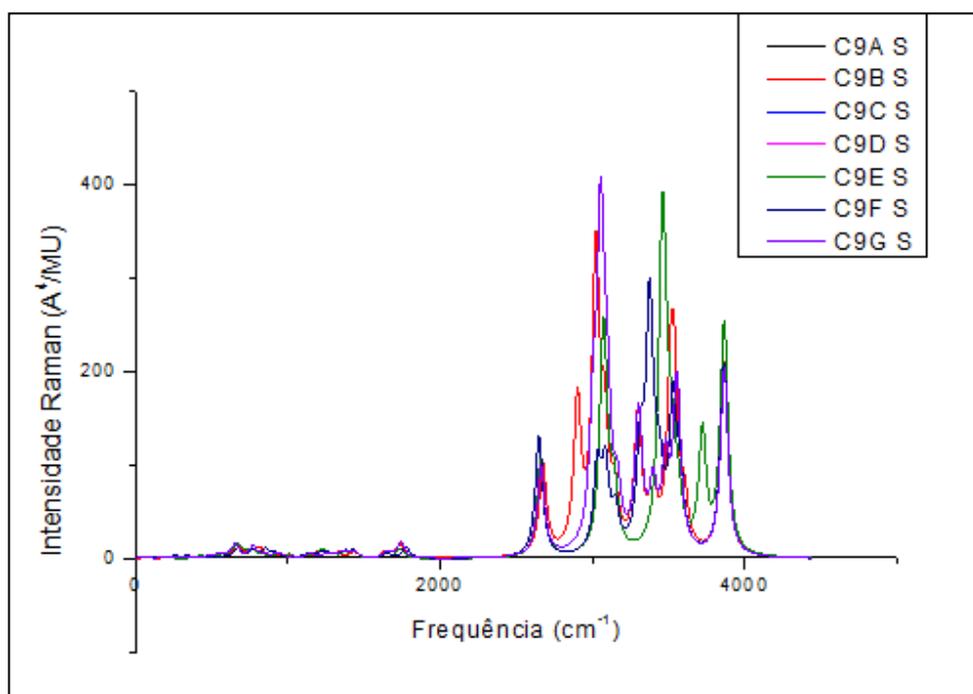


Figura 114: Intensidade Raman ( $\text{\AA}^4/\text{u.m.a.}$ ) dos complexos otimizados de C9 S no nível B3LYP/aug-cc-pVDZ

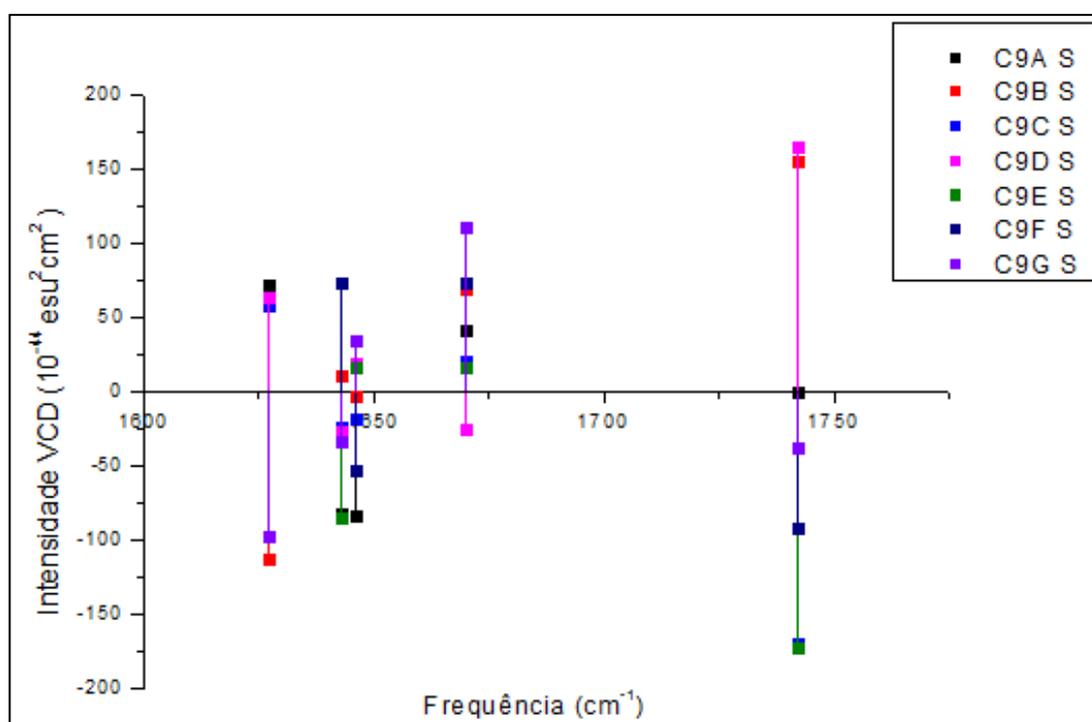


Figura 115: Intensidade VCD nos intervalos  $1600\text{ cm}^{-1}$  à  $1800\text{ cm}^{-1}$  dos complexos de C9 S no nível de cálculo B3LY/aug-cc-pVDZ

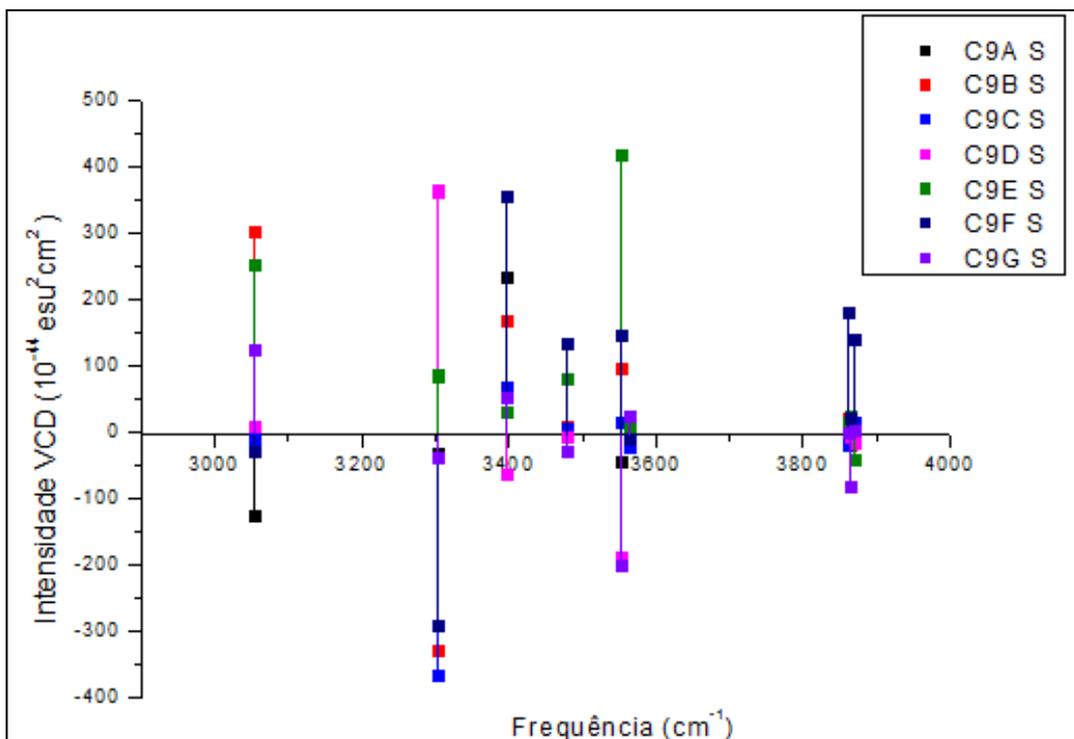


Figura 116: Intensidade VCD nos intervalos  $1600\text{ cm}^{-1}$  à  $1800\text{ cm}^{-1}$  dos complexos de C9 S no nível de cálculo B3LY/aug-cc-pVDZ

### 5.1.3.1 - Conclusões parciais dos complexos otimizados de cisteína e água

Esse grupo também mostra que os complexos e seus quirais possuem a mesma fórmula molecular e propriedades físicas semelhantes. Além disso, esse grupo também mostra que os complexos e seus quirais podem possuir diferença de valores de momento de dipolo devido a nova distribuição de cargas formada em torno da molécula, de acordo com a mudança na estereoquímica da molécula.

Interessante nesse grupo é a estrutura do complexo C7C, que é o mais estável energeticamente nesse conjunto C7, com  $-3,27\text{ kcal/mol}$ , e uma força rotacional de  $-159,3 \times 10^{-44}\text{ esu}^2\text{cm}^2$  no modo de vibração  $\nu(\text{C=O})$ , sendo o valor de força rotacional mais baixa entre os compostos de uma molécula de cisteína e uma molécula de água para este modo vibracional.

Ao acrescentar uma molécula de água a esse composto (sendo, portanto, C8C – figura 117) é observado que neste mesmo modo vibracional a força rotacional aumenta para  $196,7 \times 10^{-44}\text{ esu}^2\text{cm}^2$ , sendo o valor mais alto entre

todos os outros compostos com uma molécula de cisteína e duas moléculas de águas.

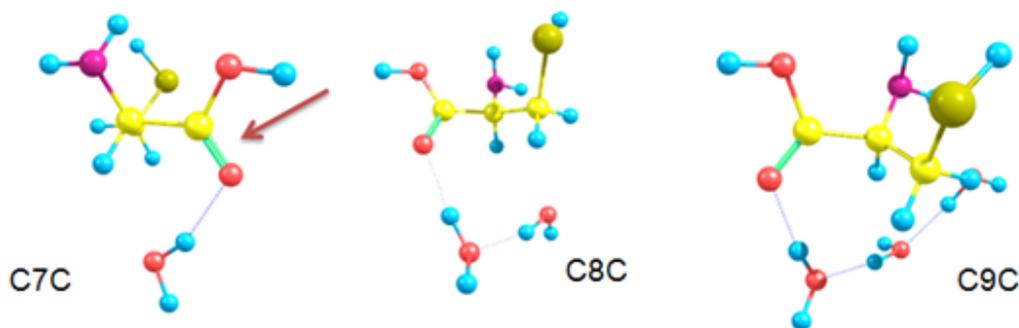


Figura 117

Com três moléculas de água, C9C, a força rotacional volta a ser negativa com  $-167,8 \times 10^{-44} \text{esu}^2\text{cm}^2$ . Logo, nesse grupo 03 também é visto que em os espectros VCD dos agregados quirais apresentam intensidades específicas que variam bruscamente, dependendo da orientação das moléculas de água em torno do aminoácido.

## 5,2 – Comparações entre os agregados e análises necessárias

Inicialmente vale comentar que a molécula de água dos aglomerados variou seu ângulo nos compostos formados quando comparado a molécula isolada da água (aproximadamente  $104,5^\circ$ , figura 118). Pode-se dizer que isto acontece quando a geometria do composto é otimizada e como consequência temos uma relaxação na molécula da água, o que já é esperado, Nos compostos do grupo 01, por exemplo, houve uma variação angular de  $105,4^\circ$  a  $107,2^\circ$ .

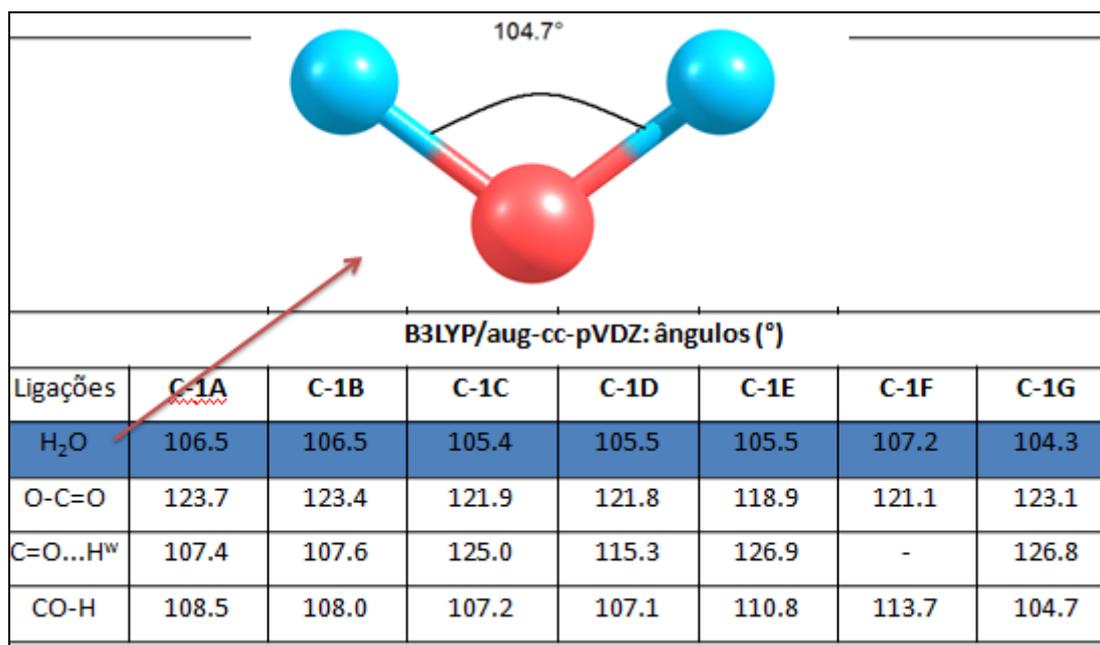


Figura 118

Vale salientar também que em todos os grupos a ligação de estiramento C=O (sendo uma banda forte na região do IR e possuindo frequência de 1700 a 1850  $\text{cm}^{-1}$ ) é de aproximadamente 1,22Å e dependendo da posição da água em torno dos aminoácidos, os ângulos das ligações C=O-H<sup>W</sup> variaram de 107° à 130°.

É perceptível, que nos compostos cíclicos (como o C1-A, C1-B, C4A R) apresentam uma intensidade maior no infravermelho (1261,1  $\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), no modo de estiramento simétrico na molécula de água, do que nos compostos não cíclicos. A estrutura C7B, por exemplo, é estabilizada pela ligação de hidrogênio HOH...O=C, enquanto outros complexos como C7D e C5E mostra uma ligação de hidrogênio NOH...NH<sub>2</sub>.

Então, enquanto alguns complexos obedecem ao papel de doador e outros realizam papel de receptor de prótons, lembrando que em nosso trabalho os complexos são simulados computacionalmente e não são soluções estando no vácuo.

Além disso, de acordo com as propriedades energéticas dispostas na tabela 57, os compostos com um aminoácido e uma molécula de água apresentam uma energia de complexação de aproximadamente -11,00 Kcal/mol, sendo resultados consideráveis (Sadlej et al, 2007).

**Tabela 57: comparação de energias, em kcal/mol, entre alguns complexos formados da interação dos aminoácidos estudados com uma molécula de água no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

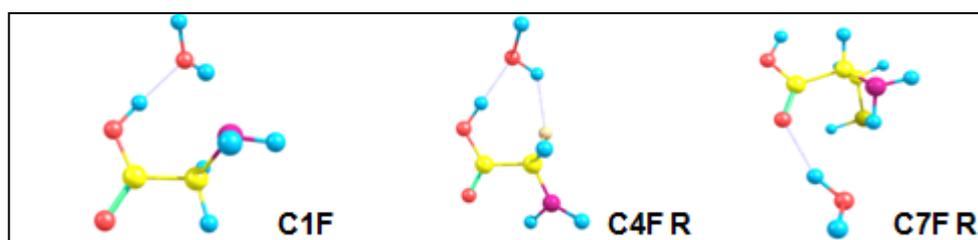
	C1A	C1B	C1F	C4A R	C4B R	C4F R	C7A R	C7B R	C7F R
$\Delta E$	-10,24	-10,84	-12,02	-10,61	-10,75	-10,91	-10,64	-10,52	-5,49
$\Delta E_{ZPE}$	2,40	2,44	2,67	2,32	2,32	2,16	2,36	2,39	1,83
$\Delta E_{cp}$	-9,86	-10,39	-11,39	-10,25	-10,30	-10,40	-10,17	-10,06	-5,02
$\Delta E_{rel}$	-9,53	-9,95	-5,82	-9,90	-9,91	-8,39	-9,85	-9,67	-5,06
RELAXAÇÃO	0,71	0,89	6,20	0,72	0,84	2,51	0,79	0,85	0,43
BSSE	-0,38	-0,46	-0,63	-0,36	-0,45	-0,51	-0,47	-0,46	-0,47

No geral a média da energia de complexação para os complexos de um aminoácido e água é de -5,24 kcal/mol; tendo valores médios de -13,12 a -17,51 kcal/mol quando adicionando ao aminoácido duas e três moléculas de água, respectivamente.

A análise energética mostra que estes agregados são moderadamente ligados (com energias de complexação na faixa de -5,39 a -31,99 kcal/mol para agregados de glicina e água; -3,32 a -35,82 kcal/mol para agregados de flúor-glicina e água; e -3,27 a -33,24 kcal/mol para agregados de cisteína e água).

Com isto, pode-se dizer que de acordo com literaturas (BALABIN, 2010; CHAUDHARI e LEE, 2005; JENSEN e GORDON, 1995), que à medida que se adiciona moléculas de água o aminoácido escolhido vai ganhando uma maior estabilidade. Trabalhamos com até três moléculas de água e esse fato foi comprovado com uma energia de complexação de aproximadamente -31,99 kcal/mol para os complexos otimizados.

Ainda é observada na tabela 57 que compostos como C1F e C4F apresentam uma relaxação alta (6,20 e 2,51 kcal/mol, respectivamente) e isto é devido a uma formação de hidrogênio intramolecular, já discutida anteriormente.



**Figura 119**

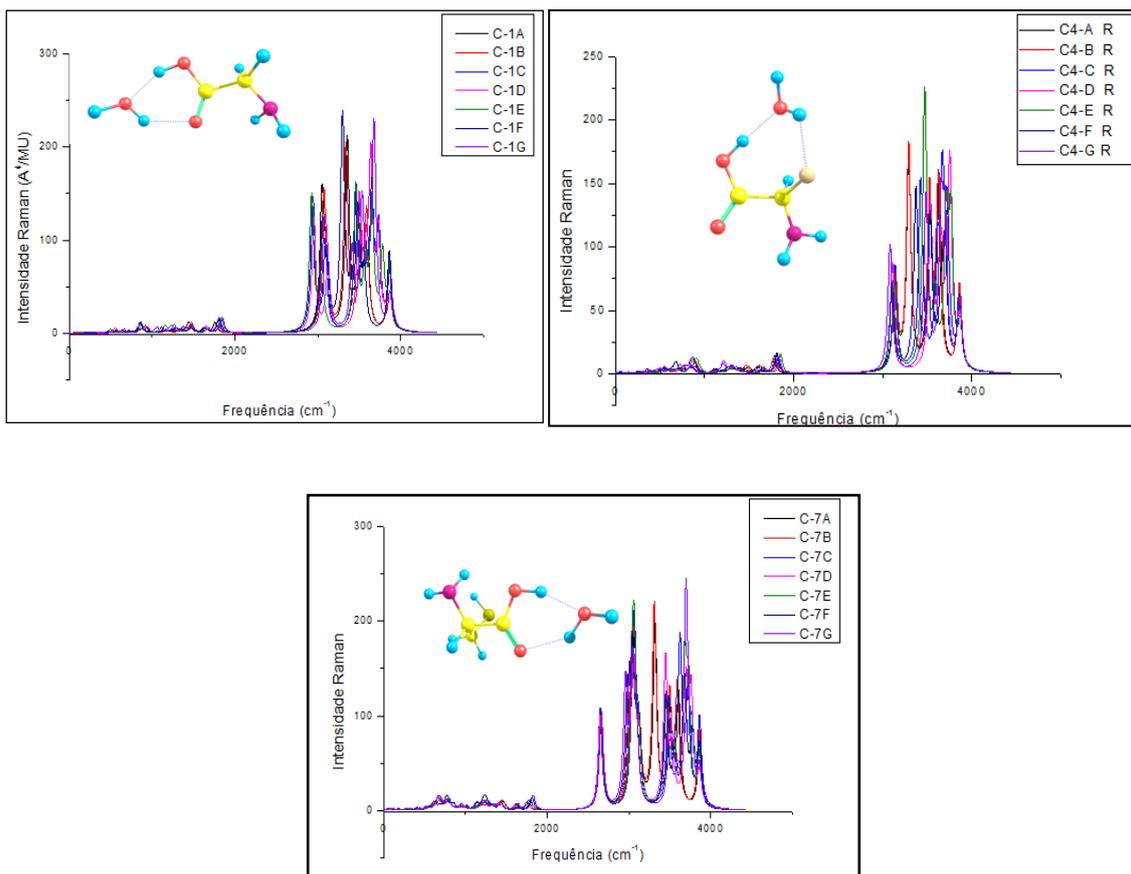
Observando o momento de dipolo dos compostos é verificado que alguns deles, sendo mais relevantes no grupo 02 e no grupo 03. Essa característica não é tão verificada no grupo 01 porque a glicina é o aminoácido de estrutura simples e sem atividade ótica.

A mudança do eixo no carbono possibilita a formação de outro conformêro, reforçando a quiralidade do composto, é conseqüentemente uma nova distribuição de cargas. Tais compostos apresentam propriedades físicas semelhantes, com valores bem próximos (isto pode ser visto, nas análises estruturais e energéticas dos compostos e seus quirais), porém com propriedades químicas diferentes conforme algumas literaturas (MORRISON e BOYD, 1993).

É verificado também em nosso trabalho que os valores de intensidades IR e Raman dos compostos também estão de acordo com a literatura (SADLEJ et al, 2007), figura 120, e que compostos cíclicos apresentam maiores valores de intensidade (229,6 Å<sup>4</sup>/u.m.a. para o C1F, por exemplo, no modo de estiramento C=O que apresenta em seu grupo uma forte intensidade no IV com 313,3 km.mol<sup>-1</sup> neste mesmo modo).

**Tabela 58: Intensidade Raman entre alguns compostos no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

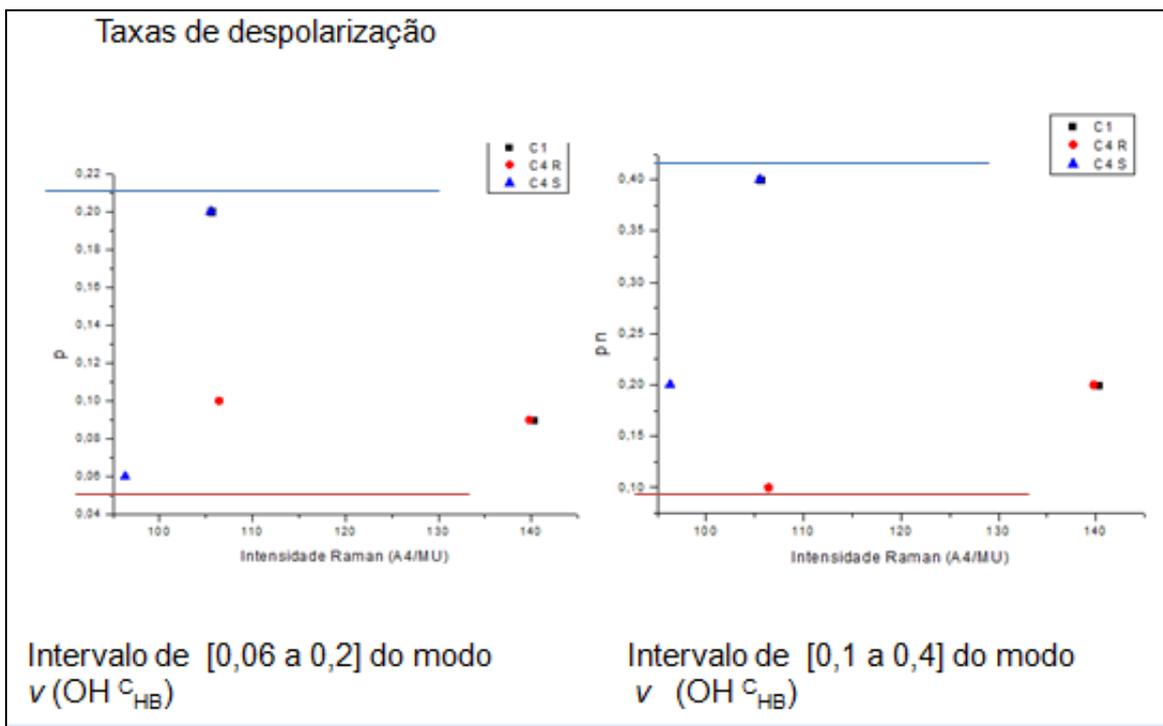
MODOS	Intensidade Raman (Å <sup>4</sup> /AMU)					
	C1-A	C1-F	C4-A	C4-F	C7-A	C7-F
$\nu(\text{OH}_{\text{free}})$	75.5	86.5	-	-	-	-
$\nu(\text{OH}_{\text{HB}})$	83.9	40.3	111.8	-	-	-
$\nu^{\delta}(\text{H}_2\text{O})$	-	-	66.4	58.1	63.5	61.7
$\nu^{\delta}(\text{H}_2\text{O})$	-	-	111.8	92.9	84.3	132.4
$\nu^{\delta}(\text{NH}_2)$	36.6	122.7	36.1	47.9	32.4	50.8
$\nu^{\delta}(\text{NH}_2)$	98.7	58.0	120.7	118.4	93.9	117.9
$\nu(\text{OH}_{\text{cHB}})$	204.7	229.6	174.3	141.7	192.0	71.4
$\nu(\text{C=O}_{\text{HB}})$	11.1	16.5	11.4	15.9	9.9	13.4
$\beta(\text{NH}_2)$	2.7	-	2.1	-	-	-
$\beta(\text{H}_2\text{O})$	3.7	-	3.8	-	-	-
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O})$	-	3.6	-	2.0	2.5	1.5
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O})$	-	2.6	-	3.6	2.5	1.4



**Figura 120: espectros Raman dos compostos C1, C4, C7**

É observado, tabela 58, que a ligação O-H...O(H<sub>2</sub>O) de um dos complexos de flúor-glicina e água apresenta uma intensidade Raman 3,5 vezes maior do que aquelas calculadas para os complexos de glicina e água, mesmo apresentando um *shift* pequeno de 9 cm<sup>-1</sup>, Isto pode ser explicado pelas formações de ligações de hidrogênio O-H...F(Fgly) e O-H...N(Gly) nos compostos estudados.

Como já dito anteriormente, através do espalhamento Raman pode-se ser verificado as taxas de despolarização e de acordo com os nossos resultados (figura 121) é visto que esses mostram valores já esperados, dentro de um intervalo de 0,01 a 0,8 (RIVELINO, MASLAPINA e FILETTI, 2009).



**Figura 121**

Também é válido ressaltar que bandas de intensidade compostas apenas de C e H, são fracas, mas as bandas associadas com as ligações entre os átomos que diferem consideravelmente nas suas eletronegatividades, isto é, C-O, C=O são usualmente muito forte.

Nossos resultados mostram que o número de vibrações que não são normais como o *overtone*, *combination tone* e *acoplamentos* (exemplo o composto C1F no nível de cálculo B3LYP/6-311++G(d,p) que apresentou frequência de  $3487 \text{ cm}^{-1}$  para os modos de estiramento simétricos da água e do grupo  $\text{NH}_2$ ) aparecem em nosso trabalho.

E assim, observar que a intensidade Raman para casos como esse, devido a uma vibração simétrica tem valores diferentes em um espectro Raman, como o C7B (o modo de estiramento S-H é forte nesse espectro e fraco no IV) e o C4E R (modo de estiramento C=O de  $900,3 \text{ km.mol}^{-1}$  no espectro IV e  $25,2 \text{ \AA}^4/\text{u.m.a.}$  no espectro Raman).

Outro ponto interessante a comentar sobre nosso trabalho são os espectros VCD (tabela 59) para os compostos com atividade ótica, isto é, apresentando compostos quirais. Foram encontradas várias bandas VCD que mostram evidentes diferenciações entre os confôrmeros que apresentam

quiralidade. E, na maioria dos casos, seus valores de forças rotacionais variam bruscamente com sinais opostos.

No modo de dobramento do grupo  $\text{NH}_2$  para compostos de um aminoácido com uma molécula de água é visto uma intensidade VCD muito baixa de  $-277,8 \times 10^{-44} \text{ esu}^2 \text{ cm}^2$  para o complexo C4B-R, e o modo estiramento do  $\text{H}_2\text{O}$  para C7G R de  $-85,9 \times 10^{-44} \text{ esu}^2 \text{ cm}^2$ .

**Tabela 59: intensidade VCD dos compostos C4 e C7 no nível de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ**

MODOS	Intensidade VCD ( $10^{-44} \text{ esu}^2 \text{ cm}^2$ )					
	C4-BR	C4-DR	C4G-R	C7-BR	C7-DR	C7-GR
$\nu(\text{OH}_{\text{H}_2\text{O}})$	-	-	-	34.2	-	-
$\nu(\text{OH}_{\text{NH}_2})$	-31.4	-	-	-	-	-
$\nu^s(\text{H}_2\text{O})$	31.9	6.2	30.5	102.2	4.8	75.7
$\nu^a(\text{H}_2\text{O})$	-31.4	2.9	-12.9	-41.5	1.3	-85.9
$\nu^s(\text{NH}_2)$	10.2	-0.1	2.5	-	-20.5	-9.5
$\nu^a(\text{NH}_2)$	-3.4	-1.7	31.3	2.5	16.7	-2.2
$\nu(\text{OH}^{\text{NH}_2})$	27.6		30.6	-162.7	-4.9	-16.8
$\nu(\text{C=O}_{\text{NH}_2})$	69.0	-29.6	-16.4	-124.1	-154.6	-63.2
$\beta(\text{NH}_2)$	-40.6	14.9	-	-	-	-14.4
$\beta(\text{H}_2\text{O})$	-277.8	7.8	-	-	-	-23.9
$\beta(\text{NH}_2 / \text{H}_2\text{O})$	-	-	-0.7	-28.6	-18.4	-
$\beta(\text{NH}_2 / \text{H}_2\text{O})$	-	-	53.8	107.4	-0.43	-

De acordo com o nosso trabalho os espectros VCD para os modos selecionados de cisteína e água foram esperados (SADLEJ et al, 2007), e a interação de diferentes confôrmeros de cisteína com moléculas de água pode ser seletiva pelo espectro no qual revela específicos tipos de interações intermoleculares.

Conforme já dito, a glicina é um aminoácido não quiral, mas, combinadas com água apresenta valores bem pequenos de forças rotacionais, tornando-se ativa no VCD. Ou seja, apesar da glicina não apresentar quiralidade, o espectro VCD dos compostos da glicina e água mostram forças rotacionais no intervalo de  $-135 \times 10^{-44} \text{ esu}^2 \text{ cm}^2$  a  $80 \times 10^{-44} \text{ esu}^2 \text{ cm}^2$ . Por outro lado, os espectros VCD dos

agregados de flúor-glicina e água, e cisteína e água mostram forças rotacionais de até  $300 \times 10^{-44} \text{ esu}^2 \text{cm}^2$  e  $400 \times 10^{-44} \text{ esu}^2 \text{cm}^2$ , respectivamente.

Também é saliente comentar que os quatros níveis de cálculos foram métodos aceitáveis de acordo com as diversas literaturas estudadas, principalmente relacionadas a espectroscopia (RODE e DOBROWOLSKI, 2003; SADLEJ et al, 2007; SADLEJ, RODE e DOBROWOLSKY, 2010)

Em ordem de resultados, os valores mínimos para as propriedades dos agregados trabalhos foram observados forma para o nível de cálculo B3LYP/ 6-311++G(d,p) (40% dos resultados) seguido do B3LYP/aug-cc-pVDZ (37% dos resultados). Resultados das propriedades espectroscópicas nos outros níveis de cálculos trabalhados como os dos conjuntos C2, C3 do grupo 01, os conjuntos do grupo 02 e 03 estão dispostos nos anexos A1, A2, A3.

## CONCLUSÃO

Nessa dissertação estudamos as propriedades geométricas, eletrônicas, energéticas e espectroscópicas dos agregados formados. Nas propriedades espectroscópicas foram destacados os espectros no infravermelho, Raman e o dicroísmo circular vibracional (VCD). Para analisar esse último espectro foi necessária uma compreensão sobre quiralidade e isomeria, evidenciando o comportamento de moléculas que apresentam a mesma fórmula molecular e semelhantes propriedades físicas, contudo propriedades químicas diferentes.

De acordo com os resultados obtidos nessa dissertação, a ligação de moléculas de água em sítios apropriados das moléculas dos aminoácidos investigados (glicina, flúor-glicina e cisteína), através da ligação de hidrogênio, verifica-se que a estabilidade do complexo é ainda maior quando são adicionadas moléculas de água, estando de acordo com a literatura (JENSEN e GORDON, 1995; BALABIN, 2010).

No geral, a média da energia de complexação para os complexos de um aminoácido e água é de -5,24 kcal/mol; tendo valores médios de -13,12 a -17,51 kcal/mol com os aminoácidos estudados adicionando-lhe duas e três moléculas de água, respectivamente.

Foi observado também que a ligação O-H...O(H<sub>2</sub>O) na estrutura C4F (pág. 99), complexo de uma molécula de flúor-glicina e uma molécula de água, apresenta uma intensidade Raman 3,5 vezes maior do que aquelas calculadas para os complexos de glicina e água, mesmo apresentando um *shift* pequeno de 9 cm<sup>-1</sup>, Isto pode ser explicado pelas formações de ligações de hidrogênio O-H...F(Fgly) e O-H...N(Gly) nos compostos estudados.

Além disso, nossos resultados mostram que os espectros VCD dos agregados quirais apresentam intensidades específicas que variam bruscamente e cada banda VCD fornece informações da estrutura molecular e os modos vibracionais das moléculas quirais. No caso da glicina, mesmo não sendo um composto quiral, tem-se intensidade VCD de valores bem pequenos, ao ser combinada com moléculas de água.

Os resultados obtidos nos quatros níveis de cálculos (aug-cc-pVDZ / aug-cc-pVTZ , 6-311++G(3df,3pd), 6-311++G(d,p)) foram métodos aceitáveis de acordo com as diversas literaturas estudadas, principalmente relacionadas a espectroscopia (RODE e DOBROWOLSKI, 2003; SADLEJ et al, 2007; SADLEJ, RODE e DOBROWOLSKY, 2010). A fim de simplificar os resultados obtidos trabalhamos com a média desses e priorizamos as propriedades espectroscópicas, já que é visto que as propriedades estruturais e energéticas mostram valores bem próximos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ALBERTS, Bruce; BRAY, Dennis. *Biologia molecular da célula*. 3ªed. Porto Alegre, RS: Artes Médicas, 1997.
- [2] ALLINGER, Norman L. *Química orgânica*. Barcelona: Reverté, 1991.
- [3] ARÊAS, Elizabeth P.G, KAWANO, Yoshio. Aplicações espectroscópicas vibracionais ao estudo conformacional de proteínas. *Quimica Nova* 14(1), 1991.
- [4] ATKINS, P.W., FRIEDMAN R.S. *Molecular Quantum Mechanics*. 3ed. Oxford, 1996.
- [5] BACHRACH, Steven M. Microsolvation of glycine: a DFT study. *J.Phys.Chem. A*, 112, 3722-3730, 2008.
- [6] BALABIN, Roman M. The first step in glycine solvation: the glycine-water complex. *J.Phys.Chem. B*, 114, 15075-15078, 2010.
- [7] BARROW, Gordon M. *Química Física*. Editorial Reverté, S.A. McGraw-Hill Book Company, Nova York, pg. 547-548; 1964.
- [8] BECKE, A.D. J. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *Chem. Phys.* 98, 5648; 1993.
- [9] BLOM, Martine N.; COMPAGNON, Isabelle; POLFER, Nick C.; HELDEN, Gert von; MEIJER, Gerard Meijer; SUHAI, Sándor ; PAIZS, Béla Paizs; OOMENS, Jos. Stepwise Solvation of an Amino Acid: The Appearance of Zwitterionic Structures. *J. Phys. Chem. A* 2007, 111, 7309-7316.
- [10] BROWN, R., GODFREY P. D., STOREY, J.W.V., BASSEZ, MARIE-PAULEB. Microwave Spectrum and Conformation of Glycine. *J.C.S. CHEM. COMM.*, 1978.
- [11] BUSCH, Kenneth W.; BUSCH, Marianna A. *Chiral Analysis*. Elsevier, Oxford, UK, 1ªEd. 2006.
- [12] CAMARGO, Ademir J.; NAPOLITANO, Halmilton B; OLIVEIRA, Solemar S. Métodos de Química Quântica computacional aplicados á modelagem molecular. *Estudos, Goiânia*, v. 32, n. 11, p. 1923-1952, nov. 2005.
- [13] CAMPO, Mario G. Molecular dynamics simulation of glycine zwitterion on aqueous solution. *The journal of chemical physics* 125, 114511, 2006.

- [14] CANN, Jessie Y. Glycine in Water Solution. *J. Phys. Chem.*, 36 (11), pp 2813–2816; 1932.
- [15] CARVALHO, Mariana F. de; MOSQUERA, Ricardo A.; RIVELINO, Roberto. A density functional theory study of the hydrogen bond interactions in glycine dimers. *Chemical Physics Letters* 445 , pág. 117-124, 2007.
- [16] CHARALAMPOS, G. Pappas; TZAKOS, Andreas G.; GEROTHANASSIS, Ioannis P. On the Hydration State of Amino Acids and Their Derivatives at Different Ionization States: A Comparative Multinuclear NMR and Crystallographic Investigation. *Journal of Amino Acids*, Volume, 2012.
- [17] CHAUDHURI Puspitapallab; CANUTO, Sylvio. Many-body energy decomposition of hydrogen-bonded glycine clusters in gas-phase. *Chem. Phys. Letters* 491, 86-90, 2010.
- [18] COELHO, Fernando A.S. Fármacos e quiralidade. *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*, nº 3, Maio 2001.
- [19] COMPANION, Audrey L. *Chemical Bonding*. Tradutor: Luiz Carlos Guimarães. São Paulo, Editora Edgard Blucher, LTDA, 1975.
- [20] CSÁSZÁR, Attila G. Conformers of gaseous glycine. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.114, no.24, 1992.
- [21] DAVID. L., COX, M. *Lehninger: Princípios de bioquímica*. 3 ed. São Paulo: Savier, 2002.
- [22] DESTRO, R. ROVERSI, P. BARZAGHI, M.; MARSH, R. E. *J. Phys. Chem. A* 104, 2000.
- [23] DOBROWOLSKYL, J.Cz.; RODE, J. E.; SADLEJ, J.; Cysteine conformations revisited. *Journal of Molecular Structure: Theochem* 810, 129–134, 2007.
- [24] DREIZLER, R. M. and E. K. U. GROSS, *Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem* W. Kohn. Springer-Verlag, Berlin, 1993.
- [25] DYER, John R. *Aplicações da Espectroscopia de Absorção aos Compostos orgânicos*. Editora Edgard Blucher LTDA, São Paulo, 1969.
- [26] DUARTE, Hélio A.; ROCHA, W. Ricardo. *Teoria do funcional da densidade. Métodos de química teórica e modelagem molecular*. Nelson

- H.Morgon e Kaline Coutinho (Eds). Editora Livraria da Física, 1º Ed. São Paulo-SP, 2007.
- [27] DUNNING, Thomas H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *J. Chem. Phys.* 90 (2): 1007–1023; 1989.
- [28] FERNÁNDEZ-RAMOS, A.; CABALEIRO-LAGO, E; HERMIDA-RAMÓN, J.M.; MARTÍNEZ-NÚÑEZ,E.; PENA-GALLEGO, A. DFT conformational study of cysteine in gas phase and aqueous solution. *Journal of Molecular Structure (Theochem)* 498, 191–200, 2000.
- [29] FORESMAN, J. B; FRISCH, Eleen. *Exploring Chemistry with electronic structure methods*, 2ª ed., 1994.
- [30] GODFREY, Peter D; BROWN, Ronald D. Shape of glycine. *J.Am.Chem.Soc.* 117, 2019-2023, 1995.
- [31] GONTRANI, L.; MENNUCCI, B.; TOMASI, J. Glycine and alanine: a theoretical study of solvent effects upon energetics and molecular response properties. *Journal of Molecular Structure (Theochem)* 500, 113–127, 2000.
- [32] GRONERT, Scott; O'HAIR, Richard A. J. *Ab Initio Studies of Amino Acid Conformations. The Conformers of Alanine, Serine, and Cysteine.* *J. Am. Chem. SOC.*,117, 2071-2081, 1995.
- [33] HEADLEY, Allan D.; STARNES, Stephen D. Theoretical Analysis of Fluoroglycine Conformers. *Journal of Computational Chemistry*, Vol. 21, no. 6, 426–431, 2000.
- [34] HU, Ching-Han, SHEN, M.; SCHAEFER, H. F., Glycine conformational analysis. *J. Am. Chem. SOC.*, 115, 2923-2929, 1993.
- [35] JENSEN, Frank. Structure and Stability of Complexes of Glycine and Glycine Methyl Analogues with H<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, and Na<sup>+</sup>. *J. Am. Chem. Soc.* 114,9533-9531, 1992.
- [36] JENSEN, Jan H.; GORDON Mark S. On the number of water molecules necessary to stabilize the glycine zwitterion. *J.Am.Chem.Soc.*, 117, 8159-8170, 1995.
- [37] JENSEN, Frank. *Introduction to computational chemistry.* John Wiley & Sons Ltd. 2ªed. 2007.
- [38] KOVÁCS, A.; SZABÓ, I. HARGITTAI, A.. *Chem. Res.*, 35:887, 2002

- [39] KUHNNEN, Carlos Alberto; DUVOISIN Jr, Sérgio; LIMA, Ighor C.V. Estudo das Ligações de Hidrogênio para dímeros formados pelas moléculas de H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, HF, HCl E HBr através de cálculos baseados em primeiros princípios. *Quim. Nova*, Vol. XY, No. 00, 1-9, 2011.
- [40] KUMAR, Santosh; RAI, Amareshwar K.; SINGH, V.B; RAI, S.B. Vibrational spectrum of glycine molecule. *Spectrochim Acta A: Mol Biomol Spectrosc. Sep*;61(11-12):2741-6;Elsevier, 2005.
- [41] KUZMANY, Hans. *Solid-State Spectroscopy: An Introduction*. Ed. Springer, Germany, 1998.
- [42] LEE, C.; YANG, W.; PARR, R.G. *Phys. Rev. B*, 37, 785, 1988.
- [43] LIMA, Vera Lúcia Eifler. Os fármacos e a quiralidade: uma breve abordagem. *Química Nova*, 20(6), 1997.
- [44] LIU, Yang; YANG, Guochun; LOSADA, Martin; XU, Yunjie. Vibrational absorption, vibrational circular dichroism, and theoretical studies of methyl lactate self-aggregation and methyl lactate-methanol intermolecular interactions. *The journal of chemical physics* 132,234513, 2010.
- [45] MAGYARFALVI, Gábor; TARCZAY, Gyorgy; VASS, Elemér. Vibrational circular dichroism. *Advanced Review*, volume1, John Wiley, maio/junho, 2011.
- [46] MONGE, Kenji; Taniguchi, Tohru; Miura, Nobuaki; Vairappan, Charles S.; Suzuki, Minoru. Absolute configurations of endoperoxides determined by vibrational circular dichroism (VCD). *Tetrahedron Letters* 47, 4389–4392, 2006.
- [47] MORRISON, Robert T.; BOYD, Robert N. *Química Orgânica*. 10. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1993.
- [48] MOTTA, V.T. *Bioquímica Clínica para o Laboratório: princípios e interpretações*. 4 ed. Porto Alegre: Editora Médica Missau, pag.75-103, 2003.
- [49] NAFIE, Laurence A. *Vibrational optical activity: principle and applications*. Wiley, 2011.
- [50] NAFIE, Laurence A.; DIEM, Max; POLAVARAPU, Prasad L.; OBOODI, Oboodi. *Vibrational Circular Dichroism in Amino Acids and Peptides: Vibrational Analysis, Assignments, and Solution-Phase Raman Spectra of*

- Deuterated Isotopomers of Alanine. J. Am. Chem. SOC., Vol. 104, No. 12, 1982.
- [51] NAKAMISHI, Koji; SOLOMON, Philippa H. Infrared absorption spectroscopy. 2nd ed. San Francisco: Holden-Day, 1977.
- [52] PAIVA, Ana Paula. O fenômeno da quiralidade. Quimica Nova. Out/Dez 2006.
- [53] PARR, R. G. Density-Functional Theory. Ann.Rev.Phys.Chem. 34:631-56. 1983.
- [54] PARR, R. G.; YANG, W. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, New York, 1989.
- [55] PETITJEAN M. Chirality and Symmetry Measures: Some Open Problems. Workshop on Rigidity and Symmetrys, 17-21 October 2011. Abstracts.
- [56] PERDEW, J.P. Phys. Rev. Lett., 55, 1665; 1985.
- [57] PERDEW, J.P.; WANG, Y. Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron-Gas Correlation Energy Phys. Rev. B, 45, 13244, 1991/1992.
- [58] RAMAN, C. V.; KRISHNAN, K. S.; Nature 121, 501, 1928.
- [59] RAK, J. SKURSKI, P.; GUTOWSKI, M. J. Chem. Phys. 114, 10673 , 2001
- [60] RIVELINO, Roberto; MALASPINA, Thaciana; FILETI, Eudes E. Structure, stability, depolarized light scattering, and vibrational spectra of fullerenols from all-electron density-functional-theory calculations. Physical Review A 79, 013201, 2009.
- [61] ROCHA, Wagner Xavier. Química 2000. Ano1999: disponível em <http://reocities.com/Vienna/choir/9201/espectrometria2.htm> acesso em: 12/01/2012.
- [62] RODE, J. E.; DOBROWOLSKYL, J.Cz. Journal of Molecular Structure 637, 81-89, 2003;
- [63] RODGER, Alison; NORDÉN, Benet. Circular Dichroism e Linear Dichroism. Oxford University Press, New York, 1997.
- [64] SADLEJ, J.; RODE, J. E.; DOBROWOLSKYL, J.Cz.; JAMRÓZ, M.H. Density Functional Theory Study on Vibrational Circular Dichroism as a Tool for Analysis of Intermolecular Systems: (1:1) Cysteine-Water Complex Conformations. J.Phys.Chem. A, 111, 10703-10711, 2007.

- [65] SADLEJ, J.; RODE, J. E.; DOBROWOLSKYL, J.Cz. Chem. Soc. Rev 39, 1478-1488, 2010.
- [66] SALA, Oswaldo. Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho. São Paulo: Ed. UNESP, 1996.
- [67] SANZ, M. Eugenia; BLANCO, Suzana; López, Juan C.; Alonso, José L. Rotational Probes of Six Conformers of Neutral Cysteine. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 6216–6220, 2008.
- [68] SCHEINER, Steve. Hydrogen bonding: a theoretical perspective. Oxford University Press, New York, 1997.
- [69] SLATER, J. C., *Phys. Rev.*, 35:509, 1930.
- [70] SOUZA, S. F.; FERNANDES, P.A.; RAMOS, M.J. General performance of density functionals, 2007.
- [71] STEPHENS, P.J. Theory of vibrational circular dichroism. *J.Phys.Chem*, 89, 748-752, 1985.
- [72] STEPHENS, P. J.; DEVLIN, F. J.; CHABALOWSKI, C.F; Frisch, M.J. *J.Phys.Chem.* 98, pg. 11623-11627, 1994.
- [73] SUERAM, R. D.; LOVAS; F. J. Millimeter Wave Spectrum of Glycine. A New Conformer. *J. Am. Chem. SOC.*, Vol. 102, No. 24, 1980
- [74] SUN, Jian; BOUSQUET, David, FORBERT, Harald; MARX, Dominik. Glycine in aqueous solution: salvation shells, interfacional water and vibrational spectroscopy from ab initio molecular dynamics. *The journal of chemical physics* 133, 114508, 2010.
- [75] THORNTON, Stephen T. MARION, Jeny B. Classical Dynamics of particules and systems. 5<sup>o</sup>ed. Brooks, 2005.
- [76] UVERSKY, Vladimir N. Vibrational Spectroscopy. Nova Science Publishers, NY, 2007.
- [77] VIANNA, D.; CANUTO, S.; FAZZIO, A. Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: simulação computacional. Livraria da Física. São Paulo, 2004.
- [78] VISHVESHWARA, S; POPLE, J. A. *J. Am. Chem. SOC.*,99,2422-2426, 1977.
- [79] VOET, Donald; VOET, Judith G.; PRATT, Charlotte W. Fundamentos de bioquímica. trad. Arthur G. Fett Neto. Editora Artmed, Porto Alegre, 2000.
- [80] WANG, W.; PU, X; ZHENG, W. et al., *J. Mol. Struct.* 626, 127; 2003.

- [81] WILKE, Jeremiah J.; LIND, Maria C. Lind; SCHAEFER III, Henry F.; CSÁSZÁR, Attila G.; ALLEN, Wesley D. Conformers of Gaseous Cysteine. *J. Chem. Theory Comput.* 2009, 5, 1511–1523.
- [82] WILSON, JR., E. B.; DECIUS, J.C.; CROSS, P.C. *Molecular vibrations: the theory of infrared and raman vibrational spectra.* McGraw – Hill Book Company, 1995.
- [83] XU, Shoujun; MICHAEL Nilles, J.; BOWEN Jr, KIT H.. Zwitterion formation in hydrated amino acid, dipole bound anions: How many water molecules are required? *J. Chem. Phys.*, Volume 119, n°20, 22. Novembre, 2003.
- [84] YANG, Gang; ZU, Yuangang; LIU, Chengbu; FU, Yujie,; ZHOU, Lijun. Stabilization of Amino Acid Zwitterions with Varieties of Anionic Species: The Intrinsic Mechanism. *J. Phys. Chem. B*, 112 (23), pg 7104–7110, 2008.

## ANEXOS

### A.1 – Nível de cálculo B3LYP/aug-cc-VTZ

**OBS:** Para comparar e analisar resultados foi realizada uma média dos resultados de cada grupo.

**Tabela 60: compostos do Grupo 01**

MODOS	Grupo 01					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman (A <sup>4</sup> /MU)	P	U
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O A)	3869	87,2	18,8	79,5	0,1	0,3
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O B)	3864	76,6	0,1	74,4	0,2	0,4
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O A)	3513	940,3	-19,4	94,3	0,4	0,6
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O B)	3425	646,1	55,7	112,7	0,1	0,2
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3574	5,4	0,1	35,3	0,7	0,8
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3505	10,3	-1,13	100,9	0,03	0,07
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3125	1246,2	-41,6	255,4	0,2	0,3
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1745	313,5	-104,3	14,8	0,09	0,2
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	1676	19,3	9,6	2,4	0,6	0,7
$\beta$ (NH <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B)	1664	104,4	124,9	2,7	0,3	0,4
$\beta$ (NH <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B)	1645	45,0	55,8	2,4	0,4	0,6
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B)	1612	122,8	162,2	2,9	0,3	0,4
$\beta$ (H <sub>2</sub> O A / H <sub>2</sub> O B)	1618	51,8	57,9	2,6	0,4	0,6

**Tabela 61: compostos do Grupo 02**

MODOS	Grupo 02					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman	Taxa de despolarização P	Taxa de despolarização U
$\nu$ (OH <sub>free</sub> )	3883	91.0	20.0	73.5	0.1	0.2
$\nu$ (OH <sub>HB</sub> )	3877	76.4	-0.9	71.6	0.2	0.4
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O)	3560	838.9	-8.2	116.9	0.3	0.4
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O)	3430	631.2	46.2	101.1	0.1	0.2
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3630	26.7	1.4	56.0	0.6	0.7
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3533	11.4	2.6	122.7	0.08	0.1
$\nu$ (OH <sup>C</sup> <sub>HB</sub> )	3044	1462.7	-51.5	209.5	0.2	0.4
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1770	288.4	-60.7	15.1	0.08	0.1
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	1639	115.2	48.8	2.8	0.7	0.8

Tabela 62: compostos do Grupo 03

MODOS	Grupo 03					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman	Taxa de despolarização P	Taxa de despolarização U
$\nu(\text{OH}_{\text{free}})$	3895	94.8	20.6	75.5	0.2	0.3
$\nu(\text{OH}_{\text{HB}})$	3891	83.6	-0.09	78.2	0.3	0.5
$\nu^{\text{a}}(\text{H}_2\text{O})$	3568	879.7	0.4	101.9	0.4	0.5
$\nu^{\text{s}}(\text{H}_2\text{O})$	3480	567.7	110.7	0.1	0.2	17.8
$\nu^{\text{a}}(\text{NH}_2)$	3583	5.1	0.1	37.6	0.7	0.8
$\nu^{\text{s}}(\text{NH}_2)$	3512	0.7	0.04	90.5	0.07	0.1
$\nu(\text{OH}_{\text{HB}}^{\text{c}})$	3175	1257.6	-38.3	254.6	0.2	0.4
$\nu(\text{C}=\text{O}_{\text{HB}})$	1753	347.5	-92.5	14.8	0.09	0.2
$\beta(\text{NH}_2)$	1680	22.2	6.6	2.5	0.7	0.8
$\beta(\text{H}_2\text{O})$	1630	62.0	42.5	8.4	0.7	0.8
$\beta(\text{NH}_2 / \text{H}_2\text{O})$	1657	102.8	126.5	1.7	0.7	0.8
$\beta(\text{NH}_2 / \text{H}_2\text{O})$	1618	33.9	-2.7	2.5	0.7	0.8

## A.2 – Nível de cálculo 6-311++G(3df,3pd):

Tabela 63: compostos do Grupo 01

MODOS	Grupo 01					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman	Taxa de despolarização P	Taxa de despolarização U
$\nu(\text{OH}_{\text{free}})$	3883	105.5	39.7	53.9	0.4	0.5
$\nu(\text{OH}_{\text{HB}})$	3896	71.7	-3.4	89.4	0.2	0.4
$\nu^{\text{a}}(\text{H}_2\text{O})$	3690	317.3	-68.0	102.3	0.3	0.4
$\nu^{\text{s}}(\text{H}_2\text{O})$	3536	55.9	-9.0	78.0	0.7	0.8
$\nu^{\text{a}}(\text{NH}_2)$	3650	55.1	3.8	88.1	0.3	0.5
$\nu^{\text{s}}(\text{NH}_2)$	3413	365.7	71.3	174.5	0.1	0.2
$\nu(\text{OH}_{\text{C}_{\text{HB}}})$	3669	257.5	127.8	59.9	0.09	0.2
$\nu(\text{C}=\text{O}_{\text{HB}})$	1830	351.4	-29.0	16.6	0.2	0.3
$\beta(\text{NH}_2)$	1702	40.6	-1.7	3.1	0.7	0.8
$\beta(\text{H}_2\text{O})$	1657	39.7	-30.6	0.5	0.7	0.8
$\beta(\text{NH}_2 / \text{H}_2\text{O})$	1634	92.4	56.9	5.6	0.7	0.8

Tabela 64: compostos do Grupo 02

MODOS	Grupo 02					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman	Taxa de despolarização P	Taxa de despolarização U
$\nu(\text{OH}_{\text{free}})$	3887	106.9	-45.6	57.7	0.4	0.6
$\nu(\text{OH}_{\text{HB}})$	3890	67.0	17.3	86.8	0.2	0.4
$\nu^{\text{a}}(\text{H}_2\text{O})$	3665	532.8	-71.7	119.8	0.3	0.4
$\nu^{\text{s}}(\text{H}_2\text{O})$	3562	367.5	111.2	92.5	0.2	0.3
$\nu^{\text{a}}(\text{NH}_2)$	3577	130.6	-64.7	68.7	0.3	0.4
$\nu^{\text{s}}(\text{NH}_2)$	3444	179.3	-108	173.6	0.1	0.2
$\nu(\text{OH}_{\text{C}_{\text{HB}}})$	3790	52.4	0.9	85.6	0.2	0.3
$\nu(\text{C}=\text{O}_{\text{HB}})$	1822	334.9	-6.4	19.9	0.2	0.3
$\beta(\text{NH}_2)$	1704	15.1	-0.4	1.2	0.7	0.8
$\beta(\text{H}_2\text{O})$	1653	44.8	29.1	0.8	0.7	0.8
$\beta(\text{NH}_2 / \text{H}_2\text{O})$	1631	90.8	-24.8	6.7	0.7	0.8
$\beta(\text{NH}_2 / \text{H}_2\text{O})$	1633	97.4	-25.3	7.7	0.8	0.8

Tabela 65: compostos do Grupo 03

MODOS	Grupo 03					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman	Taxa de despolarização P	Taxa de despolarização U
$\nu(\text{OH}_{\text{free}})$	3891	106.1	19.8	57.1	0.3	0.5
$\nu(\text{OH}_{\text{HB}})$	3864	111.8	0.6	95.0	0.3	0.5
$\nu^{\text{a}}(\text{H}_2\text{O})$	3660	391.2	26.4	222.8	0.1	0.2
$\nu^{\text{s}}(\text{H}_2\text{O})$	3700	342.4	-27.4	59.3	0.5	0.6
$\nu^{\text{a}}(\text{NH}_2)$	3619	23.2	-0.1	48.2	0.7	0.8
$\nu^{\text{s}}(\text{NH}_2)$	3542	3.0	1.00	124.9	0.09	0.2
$\nu(\text{OH}_{\text{HB}}^{\text{c}})$	3410	417.5	3.62	95.2	0.1	0.2
$\nu(\text{C=O}_{\text{HB}})$	1821	441.0	12.6	14.3	0.3	0.4
$\beta(\text{NH}_2)$	1686	114.2	-22.3	3.0	0.3	0.5
$\beta(\text{H}_2\text{O})$	1664	33.0	37.6	5.5	0.7	0.8
$\beta(\text{NH}_2 / \text{H}_2\text{O})$	1633	69.9	-1.6	4.2	0.7	0.8
$\beta(\text{NH}_2 / \text{H}_2\text{O})$	1621	34.8	-1.8	4.7	0.8	0.8

### A.3 – Nível de cálculo 6-311++G(d,p)

Tabela 66: compostos do Grupo 01

MODOS	Grupo 01					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman	Taxa de despolarização P	Taxa de despolarização U
$\nu(\text{OH}_{\text{free}})$	3868	93.9	20.0	76.1	0.2	0.3
$\nu(\text{OH}_{\text{HB}})$	3863	79.6	-0.8	73.5	0.3	0.4
$\nu^{\text{a}}(\text{H}_2\text{O})$	3539	858.5	-5.7	115.5	0.3	0.4
$\nu^{\text{s}}(\text{H}_2\text{O})$	3418	636.3	47.7	104.2	0.1	0.2
$\nu^{\text{a}}(\text{NH}_2)$	3628	27.4	1.5	55.9	0.6	0.7
$\nu^{\text{s}}(\text{NH}_2)$	3531	10.7	0.9	128.1	0.08	0.1
$\nu(\text{OH}_{\text{C}_{\text{HB}}})$	3029	1476.5	-55.3	208.2	0.2	0.4
$\nu(\text{C}=\text{O}_{\text{HB}})$	1761	230.4	-67.5	15.0	0.08	0.1
$\beta(\text{NH}_2)$	1641	136.6	70.5	3.5	0.6	0.8
$\beta(\text{H}_2\text{O})$	1665	80.7	92.0	2.2	0.3	0.4
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O})$	1643	22.8	28.8	1.6	0.4	0.5

Tabela 67: compostos do Grupo 02

MODOS	Grupo 02					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman	Taxa de despolarização P	Taxa de despolarização U
$\nu(\text{OH}_{\text{free}})$	3869	87.2	18.8	79.5	0.1	0.3
$\nu(\text{OH}_{\text{HB}})$	3864	76.6	0.1	74.4	0.2	0.4
$\nu^{\text{a}}(\text{H}_2\text{O})$	3513	940.3	-19.4	94.3	0.4	0.6
$\nu^{\text{s}}(\text{H}_2\text{O})$	3425	646.1	55.7	112.7	0.1	0.2
$\nu^{\text{a}}(\text{NH}_2)$	3574	5.4	0.1	35.3	0.7	0.8
$\nu^{\text{s}}(\text{NH}_2)$	3505	10.3	-1.13	100.9	0.03	0.07
$\nu(\text{OH}_{\text{C}_{\text{HB}}})$	3125	1246.2	-41.6	255.4	0.2	0.3
$\nu(\text{C}=\text{O}_{\text{HB}})$	1745	313.5	-104.3	14.8	0.09	0.2
$\beta(\text{NH}_2)$	1676	19.3	9.6	2.4	0.6	0.7
$\beta(\text{H}_2\text{O})$	1664	104.4	124.9	2.7	0.3	0.4
$\beta(\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O})$	1645	45.0	55.8	2.4	0.4	0.6

Tabela 68: compostos do Grupo 03

MODOS	Grupo 03					
	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade IR (km.mol <sup>-1</sup> )	Intensidade VCD (10 <sup>-44</sup> esu <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> )	Intensidade Raman	Taxa de despolarização P	Taxa de despolarização U
$\nu^a$ (H <sub>2</sub> O)	3891	100.8	46.3	58.7	0.4	0.5
$\nu^s$ (H <sub>2</sub> O)	3724	252.1	24.7	131.6	0.1	0.3
$\nu^a$ (NH <sub>2</sub> )	3578	17.9	-4.2	54.6	0.5	0.7
$\nu^s$ (NH <sub>2</sub> )	3476	50.8	-3.37	103.7	0.05	0.09
$\nu$ (OH <sup>c</sup> <sub>HB</sub> )	3753	72.2	-2.7	108.9	0.3	0.4
$\nu$ (C=O <sub>HB</sub> )	1800	335.0	137.1	10.7	0.1	0.3
$\beta$ (NH <sub>2</sub> )	1634	1246.2	-41.6	255.4	0.2	0.3
$\beta$ (H <sub>2</sub> O)	1645	45.0	55.8	2.4	0.4	0.6
$\beta$ (NH <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O)	1680	44.4	-48.4	2.4	0.6	0.7
$\beta$ (NH <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O)	1618	63.5	59.8	4.7	0.7	0.8