

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Dissertação de Mestrado

**Estudo teórico da reação de polimerização do HCN em rotas
abiossintéticas dos blocos fundamentais necessários à vida**

MANAUS

2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Estudo teórico da reação de polimerização do HCN em rotas
abiossintéticas dos blocos fundamentais necessários à vida**

Dissertação de mestrado apresentado ao curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas (UFAM), como requisito para obtenção de título de Mestre em Química, na área de concentração Química de Materiais e Interface.

Mestrando: Earle Silva Araujo Junior

Orientador: Prof. Dr.Kelson Mota Teixeira de Oliveira

MANAUS

2020

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Araujo Junior, Earle Silva
A663e Estudo teórico da reação de polimerização do HCN em rotas abiossintéticas dos blocos fundamentais necessários à vida: estudo a respeito da evolução química da vida / Earle Silva Araujo Junior . 2020
166 f.: 31 cm.

Orientador: Kelson Mota Teixeira de Oliveira
Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Vida. 2. polimerização. 3. espontâneo. 4. ácido cianídrico (HCN). 5. diaminomaleonitrila (DAMN). I. Oliveira, Kelson Mota Teixeira de. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

Dedico este trabalho aos meus pais Earle da Silva Araujo e Maria Zeraita Farias Printes pelo amor, carinho e ensinamentos da vida. Também dedico para a família que me acolheu em momentos difíceis da minha vida em Manaus, em especial Maria do Livramento, Francisco Flores e Sarah Flores.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida e pela graça de colocar ótimas pessoas em meu caminho, que me ajudaram a crescer e a vencer dificuldades. Agradeço a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa que permitiu a execução deste trabalho e meu aperfeiçoamento acadêmico.

Agradeço ao meu querido, e amigo, orientador professor Dr. Kelson Mota pelo apoio, conselhos, ensinamentos, pela paciência e por ter acreditado em meu potencial e neste trabalho. Agradeço ao professor Jonathas Nunes por ter contribuído com o seu conhecimento.

Agradeço a todas as pessoas do LQTC (Laboratório de Química Teórica Computacional) da UFAM pelo companheirismo, ajuda e convivência durante todo esse tempo.

Agradeço a companhia e apoio de amigos e familiares, sem eles eu não seria nada. Agradeço especialmente a Sarah Flores por ter me ajudado em tudo, pela paciência e compreensão comigo.

Lista de Figuras

Figura 1: Aparato utilizado por Miller para realizar seu experimento. Ilustração retirada de seu próprio artigo.	19
Figura 2: Moléculas obtidas por Parker et al. em seu experimento. (Fonte: PARKER et al. 2011)	20
Figura 3: Esquema básico da origem da vida a partir de etapas reacionais.	22
Figura 4: Rota sintética de Uracila pelo experimento realizado por Fox & Harada em 1961.....	23
Figura 5: Moléculas obtidas pelo experimento de Hayatsu e colaboradores em 1968.	24
Figura 6: Moléculas obtidas pelo experimento de Miyakawa e colaboradores em 2001.	27
Figura 7: Proposta de polimerização do HCN para a formação de DAMN.....	28
Figura 8: Rota sintética de Adenina e Guanina através da formação de DAMN. (Fonte: LEVY, M.; MIKKER, S; ORÓ, J, 1999).....	29
Figura 9: Proposta de reação de formação da Adenina pela polimerização do HCN..	30
Figura 10: Propostas de síntese das nucleobases a partir de moléculas simples.	32
Figura 11: FAST (Five hundred meter Aperture Spherical radio Telescope), maior radiotelescópio do mundo localizado na província de Guizhou, na China.....	38
Figura 12: Planeta Saturno e seus anéis, Encélado (Satélite menor) e Titã (Satélite maior)	41
Figura 13: Reação estudada por Bo e colaboradores.....	52
Figura 14: Esquema de mecanismo apresentado por Bo e colaboradores em seu artigo.....	53
Figura 15: Sistema molecular com um núcleo e dois elétrons, i e j . $r(i)$ é a distância elétron i do núcleo. $r(ij)$ é a distância entre os dois elétrons. Fonte: Earle Silva Araujo Junior.....	56
Figura 16: Sistema de muitos corpos descrito por função de onda (esquerda) e densidade eletrônica (direita).	57
Figura 17: Ilustração de um arco de círculo que liga os pontos de reagentes (R) e produtos (P).....	61
Figura 18: Esquema reacional de formação espontânea das conformações cis e trans-DAMN	69
Figura 19: Etapas reacionais espontâneas para formação das conformações cis e trans-DAMN, segundo os resultados termodinâmicos obtidos.	78
Figura 20: Orbitais HOMO, LUMO e variação de energia entre os orbitais (Gap) para as moléculas HCN e HNC.....	80
Figura 21: Mapa superficial de potencial eletrostático para a reação de formação da molécula Dímero (HCN + HNC → Dímero).....	81
Figura 22: Varredura de energia total da reação de formação da molécula Dímero usando o cálculo de IRC.	83
Figura 23: Proposta de mecanismo de reação da formação da molécula Dímero a partir da reação entre HNC e HCN.....	84
Figura 24: Comportamento eletrônico da reação de formação do Dímero pela perspectiva do cálculo de ELF.	86
Figura 25: Orbitais HOMO, LUMO e variação de energia entre os orbitais (Gap) para as moléculas HCN e Dímero.	88

Figura 26: Mapa superficial de potencial eletrostático para a reação de formação do Dímero.....	89
Figura 27: Varredura de energia total da reação de formação do Trímero usando o cálculo de IRC.....	90
Figura 28: Proposta de mecanismo de reação da formação da molécula Trímero a partir da reação entre Dímero e HCN.	92
Figura 29: Comportamento eletrônico da reação de formação do Trímero pela perspectiva do cálculo de ELF.	93
Figura 30: Orbitais HOMO, LUMO e variação de energia entre os orbitais (Gap) para as moléculas HCN e Trímero.	95
Figura 31: Mapa superficial de Potencial Eletrostático para a reação de formação do polímero E1.....	96
Figura 32: Varredura de energia Total da reação de formação do Polímero E1 usando o cálculo de IRC.	97
Figura 33: Mecanismo de reação da formação do polímero E1 a partir da reação entre Trímero e HCN.....	99
Figura 34: Comportamento eletrônico da reação de formação do polímero E1 pela perspectiva do cálculo de ELF.	100
Figura 35: Varredura de energia total da formação da molécula cis-DAMN a partir do polímero E1 em presença de HCN.....	102
Figura 36: Varredura de energia total da formação da molécula cis-DAMN a partir do polímero E1 em presença de NH ₃	102
Figura 37: Varredura de energia total da formação da molécula cis-DAMN a partir do polímero E1 em presença de HNC.....	103
Figura 38: Varredura de energia total da formação da molécula trans-DAMN a partir do polímero E1 em presença de HCN.....	105
Figura 39: Varredura de energia total da formação da molécula trans-DAMN a partir do polímero E1 em presença de NH ₃	105
Figura 40: Varredura de energia total da formação da molécula trans-DAMN a partir do polímero E1 em presença de HNC.....	106
Figura 41: Geometria enumerada e otimizada da molécula de HCN.	136
Figura 42: Geometria enumerada e otimizada da molécula de HNC singleto.	136
Figura 43: Geometria otimizada e enumerada da molécula de HNC tripleto.	137
Figura 44: Geometria otimizada e enumerada da molécula Dímero.....	137
Figura 45: Geometria otimizada e enumerada da molécula Trímero.....	138
Figura 46: Geometria otimizada e enumerada do polímero E1.....	139
Figura 47: Geometria otimizada e enumerada da molécula cis-DAMN.....	140
Figura 48: Geometria otimizada e enumerada da molécula trans-DAMN.....	141
Figura 50: Geometria do TS da formação do Dímero.	142
Figura 49: Resultados de frequência do TS da formação do Dímero.....	142
Figura 52: Resultados de frequência do TS da formação da molécula Trímero.....	143
Figura 51: Geometria do TS da formação da molécula Trímero.	143
Figura 53: Resultados de frequência do TS da formação do polímero E1.	144
Figura 54: Geometria do TS da formação do polímero E1.....	144
Figura 55: Resultados de frequência do TS da formação da molécula cis-DAMN em presença de HNC.....	145
Figura 56: Geometria do TS da formação da molécula cis-DAMN em presença de HNC.....	145

Figura 57: Geometria do TS da formação da molécula de cis-DAMN em presença de HCN.....	146
Figura 58: Resultados de frequência do TS da formação da molécula de cis-DAMN em presença de HCN.....	146
Figura 59: Resultados de frequência do TS da formação da molécula de cis-DAMN em presença de NH ₃	147
Figura 60: Geometria enumerada do TS da formação da molécula de cis-DAMN em presença de NH ₃	147
Figura 61: Geometria do TS da formação da molécula de trans-DAMN em presença de HCN.....	148
Figura 62: Resultados de frequência do TS da formação da molécula trans-DAMN em presença de HCN.....	148
Figura 63: Resultados de frequência do TS da formação de trans-DAMN em presença de HNC.....	149
Figura 64: Geometria do TS da formação da molécula de trans-DAMN em presença de HNC.....	149
Figura 65: Geometria do TS da formação da molécula trans-DAMN em presença de NH ₃	150
Figura 66: Resultados de frequência do TS da formação da molécula trans-DAMN em presença da molécula de NH ₃	150
Figura 67: (a) Variação dos ângulos H-C-N durante o tempo de simulação. (b) RMSD da estrutura da molécula de HCN em meio aquoso. (c) Variação das distâncias C-N durante o tempo de simulação. (d) Geometria média da molécula de HCN durante o tempo de simulação por Dinâmica Molecular. (e) Distribuição radial das moléculas de H ₂ O ao redor da molécula de HCN.....	151
Figura 68: (a) Variação dos ângulos H-C-N durante o tempo de simulação. (b) RMSD da estrutura da molécula de HCN em meio aquoso. (c) Variação das distâncias N-C durante o tempo de simulação. (d) Geometria média da molécula de HNC durante o tempo de simulação por Dinâmica Molecular. (e) Distribuição radial das moléculas de H ₂ O ao redor da molécula de HCN.....	152
Figura 69: (a) Variação do ângulo diedro da molécula Dímero durante o tempo de simulação. (b) RMSD da estrutura da molécula Dímero em meio aquoso. (c) Variação das distâncias N1-C1 e N2-C2 durante o tempo de simulação. (d) Geometria média da molécula Dímero durante o tempo de simulação por Dinâmica Molecular. (e) Distribuição radial das moléculas de H ₂ O ao redor da molécula Dímero.....	153
Figura 70: (a) Distribuição da frequência dos ângulos diedros N1-C1-C2-C3 (em azul) e N1-C1-C2-N3 (em vermelho) da molécula Trímero. (b) RMSD da estrutura da molécula Trímero em meio aquoso. (c) Variação da distância N1-c1 (em preto) e N3-C2 (em vermelho) durante o tempo de simulação. (d) Geometria média da molécula Trímero durante o tempo de simulação por Dinâmica Molecular. (e) Distribuição radial das moléculas de H ₂ O ao redor da molécula Trímero.....	154
Figura 71: (a) Distribuição da frequência dos ângulos diedros do polímero E1 durante o tempo de simulação. (b) RMSD da estrutura do polímero E1 em meio aquoso. (c) Variação das distâncias C1-C3, N1-C1, N2-C2, N3-C3 e N4-C4 durante o tempo de simulação. (d) Geometria média do polímero E1 durante o tempo de simulação por Dinâmica Molecular. (e) Distribuição radial das moléculas de H ₂ O ao redor do polímero E1.....	155
Figura 72: Ângulo diedro entre os átomos (em vermelho) durante o tempo de simulação do polímero E1.....	156

Figura 73: (a) Distribuição da frequência do ângulo diedro da molécula cis-DAMN. (b) RMSD da estrutura da molécula cis-DAMN em meio aquoso. (c) Variação das distâncias C1-C3, N1-C1, N2-C2, N3-C3 e N4-C4 da molécula cis-DAMN durante o tempo de simulação. (d) Geometria média da molécula de cis-DAMN durante o tempo de simulação por Dinâmica Molecular. (e) Distribuição radial das moléculas de H ₂ O ao redor da molécula cis-DAMN.....	157
Figura 74: Ângulo diedro entre os átomos (em vermelho) durante o tempo de simulação da molécula cis-DAMN.....	158
Figura 75: (a) Distribuição da frequência dos ângulos diedros da molécula trans-DAMN. (b) RMSD da estrutura da molécula trans-DAMN em meio aquoso. (c) Variação das distâncias C1-C3, N1-C1, N2-C2, N3-C3 e N4-C4 durante o tempo de simulação. (d) Geometria média da molécula de trans-DAMN durante o tempo de simulação por Dinâmica Molecular. (e) Distribuição radial das moléculas de H ₂ O ao redor da molécula trans-DAMN.....	159
Figura 76: Ângulo diedro entre os átomos (em vermelho) durante o tempo de simulação da molécula trans-DAMN.....	160

Lista de Tabelas

Tabela 1: Metodologias usadas para as sínteses das nucleobases com as respectivas referências.....	33
Tabela 2: Lista de aminoácidos encontrados no meteorito Murchison.....	40
Tabela 3. Valores de ΔG_r (em kJ/mol) para a reação $\text{HCN} + \text{HCN} \rightarrow$ Dímero em fase gás.	70
Tabela 4: Resultados de ΔG_r para a reação $\text{HNC} + \text{HCN}$ Dímero em fase gás. Molécula de HNC se encontram no estado singleto. Valores se encontram em kJ/mol.	72
Tabela 5: Resultados de ΔG_r para a reação $\text{HNC} + \text{HCN} \rightarrow$ Dímero em fase gás. Molécula de HNC se encontram no estado tripleto. Valores se encontram em kJ/mol.	73
Tabela 6: Resultados de ΔG_r para a reação $\text{HCN} +$ Dímero \rightarrow Trímero em fase gás. Valores se encontram em kJ/mol.....	74
Tabela 7: Resultados de ΔG_r para a reação $\text{HCN} +$ Trímero \rightarrow Polímero E1 em fase gás. Resultados se encontram em kJ/mol.....	75
Tabela 8: Resultados de ΔG_r para a reação Polímero E1 \rightarrow cis-DAMN em fase gás. Valores se encontram em kJ.	76
Tabela 9: Resultados de ΔG_r para a reação Polímero E1 \rightarrow trans-DAMN em fase gás. Valores se encontram em kJ.	77
Tabela 10: Energia molecular total, orbitais HOMO e LUMO e índices de reatividade química das moléculas HCN e HNC.	79
Tabela 11: Energia molecular total, orbitais HOMO e LUMO e índices de reatividade química das moléculas HCN e Dímero.....	87
Tabela 12: Energia molecular total, orbitais HOMO e LUMO e índices de reatividade química das moléculas HCN e Trímero.....	94
Tabela 13. Barreira de energia total para a formação de cis e trans-DAMN. Valores em kCal/mol.	107
Tabela 14: Resultados experimentais de $\Delta_f H^\circ$ e S° para as moléculas HCN e HNC (singleto) no site https://cccd.bdb.nist.gov/ em temperatura de 298,15 K.....	108
Tabela 15. Energia livre (em kJ/mol) da reação $\text{HCN} \rightarrow \text{HNC}$ (singleto) em temperatura de 298,15 K e seus desvios em relação à dados experimentais.....	109
Tabela 16. Energia livre (em kJ/mol) da reação $\text{HCN} \rightarrow \text{HNC}$ (singleto) em diferentes temperaturas.	110
Tabela 17. Energia livre (em kJ/mol) da reação $\text{HCN} \rightarrow \text{HNC}$ (tripleto) em diferentes temperaturas.	110
Tabela 18. ΔG_r (em kJ/mol) para as reações de formação de Dímero, Trímero, polímero E1, cis-DAMN e trans-DAMN, em meio aquoso, na temperatura de 298 K.	115
Tabela 19: Resultados das barreiras de energia potencial (em kcal/mol), em fase gás e aquosa, das etapas reacionais de formação de DAMN.....	117
Tabela 20: Valores de energia total obtidas pelo método B3LYP/6-31G do sistema de reagentes e estado de transição das conformações cis e trans de DAMN.	118
Tabela 21: Distâncias (Å) e ângulos de ligação da molécula de HCN otimizada.	136
Tabela 22: Distâncias (Å) e ângulos de ligação da molécula de HNC singleto otimizada.....	136
Tabela 23: Distâncias (Å) e ângulos de ligação da molécula de HNC tripleto otimizada.	137
Tabela 24: Distâncias (Å) e ângulos de ligação da molécula Dímero otimizada.	137
Tabela 25: Distâncias (Å) e ângulos de ligação da molécula Trímero otimizada.....	138

Tabela 26: Distâncias (Å) e ângulos de ligação do polímero E1 otimizada.....	139
Tabela 27: Distâncias (Å) e ângulos de ligação da molécula cis-DAMN otimizada. ...	140
Tabela 28: Distâncias (Å) e ângulos de ligação da molécula trans-DAMN otimizada.	141
Tabela 29: Distâncias (Å) e ângulos de ligação do TS da formação do Dímero.	142
Tabela 30: Distâncias (Å) e ângulos de ligação do TS da formação do Trímero.....	143
Tabela 31: Distâncias (Å) e ângulos de ligação do TS da formação do polímero E1.	144
Tabela 32: Distâncias (Å) e ângulos de ligação do TS da formação da molécula cis-DAMN em presença de HNC.	145
Tabela 33: Distâncias (Å) e ângulos de ligação do TS da formação da molécula de cis-DAMN em presença de HCN.	146
Tabela 34: Distâncias (Å) e ângulos de ligação do TS da formação de cis-DAMN em presença de NH ₃	147
Tabela 35: Distâncias (Å) e ângulos de ligação do TS da formação da molécula de trans-DAMN em presença de HCN.	148
Tabela 36: Distâncias (Å) e ângulos de ligação do TS da formação de trans-DAMN em presença de HNC.	149
Tabela 37: Distâncias (Å) e ângulos de ligação do TS da formação de trans-DAMN em presença de NH ₃	150

Sumário

1. INTRODUÇÃO	11
2. REVISÃO DA LITERATURA	13
2.1 Definindo e caracterizando a vida.....	13
2.2 Teorizando sobre a origem da vida.....	16
2.2.1 Abiogênese química	17
2.2.2 Panspermia	34
2.2.3 Sobre o RNA world	42
2.2.4 Origem da vida por ação divina.....	46
2.3 Química computacional e Origem da vida.....	51
2.4 Acerca da química teórica.....	54
2.4.1 DFT (Teoria do Funcional de Densidade)	55
2.4.2 Cálculos Computacionais	58
3. OBJETIVOS	59
3.1. Objetivo geral.....	59
3.2. Objetivos específicos.....	59
4. METODOLOGIA	60
4.3.1 Estado de Transição (TS).....	61
4.3.2. IRC (Coordenadas de reação intrínseca).....	62
4.3.3 Ordem de ligação (OL) de Mayer.....	63
4.3.4 Índices de reatividade química.....	64
4.3.5 ELF (Função de Localização de Elétrons).....	65
4.4 Obtenção da energia livre de Gibbs	66
4.4.1 Energia livre de reação em solução aquosa.....	66
4.5 Rotas de reação da polimerização do HCN	68
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
5.1 Espontaneidade das etapas reacionais de formação de DAMN em fase gás	68
5.2. Índices de reatividade química, Barreiras energéticas e Ordem de ligação na formação da molécula Dímero em fase gás	78
5.3. Índices de reatividade química, Barreiras energéticas e Ordem de ligação da formação da molécula Trímero em fase gás.....	87
5.4. Índices de reatividade química, Barreiras energéticas e Ordem de Ligação da formação do polímero intermediário E1 e as conformações de DAMN.....	94
5.5 Formação da molécula de HNC a partir de HCN.	107

5.6 Espontaneidade e barreiras energéticas das etapas reacionais de formação de DAMN em fase aquosa. Um estudo usando solvatação explícita por Dinâmica Molecular (DM)	113
5.7 Presença de DAMN em polímero de HCN sintetizado em laboratório.	119
6. CONCLUSÃO.....	121
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	124

RESUMO

A origem da vida é um mistério sem solução, abrindo espaço a ideias e argumentos que tentam explicar seu surgimento em nosso planeta. Uma das propostas atualmente em voga é a teoria da evolução química (TEV), que defende que o primeiro ser vivo terrestre advém de reações complexas, a partir de composto simples, em um ambiente sem oxigênio. Entre essas reações, a polimerização do HCN para a formação de DAMN (diaminomaleonitrila), tem papel principal na explicação de formação das bases nitrogenadas, ou bases nucleicas, moléculas importantes na construção e viabilidade do DNA e RNA. Com base nesta proposta da TEV, foi realizada a modelagem molecular das rotas abiossintéticas pela rota do HCN. Foi utilizado cálculos computacionais para propriedades termodinâmicas e estruturais para avaliação da espontaneidade de tal rota de polimerização. Com base nos resultados termodinâmicos obtidos, a polimerização do HCN, em fase gás, para a formação de DAMN não ocorre espontaneamente em temperatura ambiente. No entanto, a reação se torna espontânea se na etapa inicial de dimerização do HCN, houver a presença de HNC como reagente, em baixas temperaturas. Nesse contexto, a presença da molécula HNC em rotas abiossintéticas demanda a presença de um ambiente não terrestre – como o espaço sideral – para sua formação, uma vez que é impossível sua presença natural na Terra por conta da sua alta instabilidade. Sendo assim, sugere-se que a polimerização do HCN apresentar-se-á espontânea em condições hipotéticas muito específicas, e uma nova rota é apresentada neste trabalho. O modelo teórico aplicado sugere que a possível formação de DAMN pode ocorrer em fase líquida através de reações envolvendo íons CN^- e H^+ . Contudo, a formação deste complexo requer grandes quantidades iniciais de HCN, em ambiente específico e altamente controlado, capaz de gerar as condições necessárias para vencer barreiras energéticas de 32 kCal/mol para a formação do Dímero, e de 56 kCal/mol para a formação do Trímero polimérico, para poder promover as demais etapas das rotas abiossintéticas.

Palavras chaves: Vida, HCN, DAMN, polimerização, espontâneo.

ABSTRACT

The origin of life is a mystery, making room for ideas and arguments that try to explain how the damage done to our planet. One of the proposals currently in progress is the theory of chemical evolution (EVT), which defends what is the first terrestrial living thing from complex complications, from simple compounds, in an oxygen-free environment. Among these estimates, a polymerization of HCN for the formation of DAMN (diaminomaleonitrile), has a main role in explaining the formation of nitrogenous bases, or nucleic bases, important molecules in the construction and viability of DNA and RNA. Based on this EVT proposal, a molecular modeling of the abiosynthetic routes by the HCN route was performed. Computational calculations for thermodynamic and structural properties were used to assess the spontaneity of the polymerization route. Based on the thermodynamic results obtained, polymerization of HCN, in the gas phase, for the formation of DAMN does not occur spontaneously at room temperature. However, a reaction becomes spontaneous in the initial HCN dimerization stage, there is the presence of HNC as a reagent, at low temperatures. In this context, the presence of the HNC molecule in abiosynthetic routes requires the presence of a non-terrestrial environment - such as the outer space - for its formation, since its natural presence on Earth is impossible due to its high instability. Therefore, it is suggested that HCN polymerization is spontaneous in very specific spatial conditions, and a new route is published in this work. The theoretical model applied suggests that the possibility of formation of DAMN can occur in the liquid phase through the participation of CN^- and H^+ ions. However, complex training requires large amounts of HCN, in specific and controlled environments, capable of generating the necessary conditions to overcome energy barriers of 32 kCal/mol for the formation of the Dimer, and 56 kCal/mol for the formation of the polymer Trimer, to be able to promote as other stages of the abiosynthetic routes.

Keywords: Life, HCN, DAMN, polymerization, spontaneous.

1. INTRODUÇÃO

A natureza curiosa do homem o instiga a buscar os “porquês” de tudo que ainda permanece oculto ao seu entendimento. Com o tempo, cada questionamento que reside em seu pensamento é respondido, mas ainda há, e sempre haverá, questões que desafiam o passar dos séculos sem respostas definitivas. Entre as muitas questões, “*como a vida surgiu em nosso planeta Terra?*” tem-se revelado uma das mais fundamentais e instigantes, permanecendo ainda sem um ponto final. No entanto, teorias, modelos e variadas hipóteses têm sido propostas, alavancando não somente o desenvolvimento científico em diversas áreas do conhecimento humano, como também boa literatura de ficção. Para tentar responder a este mistério, a observação criteriosa da natureza, e a descrição dos fatores necessários para manutenção da vida, visando recriar as condições que emulem o passado distante do planeta Terra, tem sido o método utilizado.

A ideia mais difundida, de cunho teórico naturalista, sobre a origem da vida, advoga que seu surgimento é consequência aleatória de reações simples, entre moléculas pequenas, ocorridas há milhões de anos atrás que, ao longo das eras, foram se tornando complexas e seguindo inexoravelmente uma corrente de evolução química. A formação de aminoácidos, açúcares e fosfatos oriundos deste sistema abiótico, fruto dessa corrente evolutiva, levou ao surgimento do primeiro organismo vivo neste mundo – um salto imenso do meio inorgânico estéril para sistemas biológicos vivos. Discussões sobre como essas reações aleatórias ocorreram ainda é alvo de grandes discussões no meio acadêmico até hoje (LAL, 2008; KARSILI et al, 2018; CHYBA e SAGAN, 1992). Um exemplo importante de rotas reacionais fundamentais ao surgimento da vida é a formação das nucleobases através da rota ciânica, por meio da polimerização do HCN (KIKUCHI et al, 2000), cuja modelagem e pesquisa detalhada será o alvo perseguido no decorrer desta dissertação. Sem rotas reacionais viáveis não haveria formação de nucleobases, e sem estas não haveria a estruturação das fitas de DNA e RNA,

sem as quais, não teríamos nenhuma informação genética capaz de codificar as estruturas biomoleculares necessárias à existência dos seres vivos. Ou seja, não haveria a possibilidade de vida.

Outra ideia que vem conquistando mentes e corações no último século advoga uma origem da vida extraterrestre. Diversos estudos afirmam que há evidências no espaço extraterrestre suficientes para defender o surgimento de moléculas, cujas rotas sintéticas parecem ser improváveis no planeta Terra, mas que teriam importância no papel da origem da vida, assim como a detecção de HCN e seu isômero, o HNC (MATHEWS e MINARD, 2006). Algumas investigações do espaço profundo, utilizando a espectroscopia rotacional, mostraram picos de moléculas orgânicas complexas nos corpos celestes, o que leva a crer que essas moléculas poderiam ter sido levadas ao nosso planeta por meio dos meteoritos que vagueiam pelo sidéreo (LOENEN et al, 2007). Assim, devido as diversas propostas da origem da vida, seja considerando o ambiente terrestre, como ambientes extraterrestres, é necessária uma investigação acurada da espontaneidade das rotas reacionais em diferentes condições ambientais afim de verificar a validade do modelo de evolução química. Nesse contexto, este trabalho busca responder aos questionamentos sobre os fatores favoráveis para a espontaneidade dessas reações, usando a química computacional no estudo da polimerização do HCN para a formação da molécula de diamino-maleonitrila (DAMN), precursora na síntese de adenina e guanina como propõe diversos autores através de mecanismos reacionais (FERRIS e HAGAN, 1984; FERRIS et al, 1978).

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Definindo e caracterizando a vida

A definição de vida tem rendido um longo debate ao longo dos séculos, o que, em certo sentido, confirma a ignorância da humanidade diante da importância do tema. Se a sua definição é difícil de conceituar, discutir sobre a sua origem tem se mostrado um gigantesco desafio, especialmente sua emergência a partir de um ambiente inorgânico prebiótico (OPARIN, 1957; CRICK, 1966; LUISI, 2006; LOURENÇO, 2007). Mas por que precisamos definir o que é vida? É uma questão primeiramente de natureza epistemológica, não podemos estudar corretamente um objeto sem saber, ou entender, sua definição e fronteira. Se um indivíduo não sabe o que é uma agulha, será em vão procura-la em um palheiro. Após dois milênios de evolução científica, filosófica, tecnológica e de descobertas nos variados campos da ciência, será que a vida já possui uma definição concreta? Se sim, o que é vida?

Os filósofos antigos são invejados, até nos dias de hoje, sobre seus pensamentos acerca dos fenômenos da natureza, da natureza do homem e até sobre a definição da vida. Para Aristóteles, a alma ($\Psi\upsilon\chi\eta$, *psyche*) está diretamente ligada à vida: “*Aquilo que possui alma se distingue daquilo que não possui alma, pela vida*” (ARISTÓTELES, *De anima*, 2006). Para uma definição mais aprofundada, Aristóteles se concentrou nas funções vitais dos vários tipos de seres existentes. Um animal é capaz de se mover, de sentir, recordar-se, de alimentar, de respirar, de reproduzir-se e etc. Porém, qual destas características são corretamente válidas para distinguir um ser vivo de um ser inanimado? Aristóteles percebeu que algumas dessas características não se aplicam a todos os seres vivos. As plantas, por exemplo, são organismos vivos, mas não se movem e não aparentam ter sentimentos e pensamentos. Então, essas características não poderiam ser o mínimo universal entre os seres possuidores de vida. A capacidade de se nutrir, crescer e se desenvolver, características existentes nos animais e plantas, pareceu a ele ações mínimas que todos os seres

vivos possuem. Assim, para o filósofo, nutrir-se é transformar os alimentos, bem como redistribuir por todo o corpo do ser. Crescer significa o aumento de cada uma das partes do corpo e dos órgãos. Desenvolver significa passar pelas diferentes fases da vida, características de cada animal ou planta. Por consequência, sua caracterização de vida superava alguns problemas de interpretação que surgiram nos séculos XIX e XX ao tentar definir o que é vida. Entre essas interpretações, se defendia que se a nutrição, crescimento e desenvolvimento são características necessárias para classificar um ser vivo, então os cristais e as estalactites se enquadram como um. Um cristal “cresce” em uma solução saturada e, em certo sentido, se “alimenta” de íons da solução para se desenvolver. Mas essas ações ocorrem nas superfícies de um cristal e, para este caso, se difere bastante de uma nutrição animal ou vegetal, o que também é visto no desenvolvimento pois o cristal não passa pelas “fases”, ou transformações, da vida. Nesse contexto, Aristóteles foi um dos primeiros estudiosos a dar um sentido, ou definição, para a vida. Seu trabalho mostrou que a observação da natureza pode nos ajudar a defini-la fenomenologicamente. Sua contribuição foi louvável e de grande utilidade, mas, de acordo com as novas descobertas científicas, outras definições e caracterizações foram formuladas a partir da pergunta: “o que é vida?” Além de perceber funções comuns entre os seres vivos, foi necessário levar em conta alguns critérios termodinâmicos e biológicos que se somam aos conceitos antigos, o que amplia ainda mais a caracterização, definição e complexidade da vida.

Com os critérios termodinâmicos formalizados no século XIX, pesquisadores passaram a definir a vida em termos de sistemas altamente ordenados, bem como pelo fluxo de energia necessário para manter essa ordem (SCHRÖDINGER, 1944) O critério baseado na segunda Lei da Termodinâmica, aponta que o estado de vida mantém um alto grau de ordem (baixa entropia), que persiste em desequilíbrio com o meio ambiente (SCHRÖDINGER, 1944). Processos vitais se mantêm às custas de outros sistemas vivos, visando manter a carga entrópica a mais baixa possível. Assim a consequência de um ser vivo

entrar em equilíbrio termodinâmico permanente com o meio ambiente é possível somente na morte, o cessar de qualquer processo vital. Nesse contexto, as definições modernas de vida incorporam a suposição que estados altamente ordenados degradam e consomem energia na forma de trabalho bioquímico como forma de resistir ao equilíbrio. Dessa forma, supõe-se que a vida no nosso planeta evoluiu de tal maneira, que a energia química é extraída de moléculas complexas através de uma série de reações que as decompõem. Essa energia não é somente usada para manter a alta ordem do sistema vivo, mas também para realizar trabalho biomecânico/neuromuscular necessários à obtenção permanente de fontes de energia capazes de manter o organismo vivo. Ou seja, o metabolismo passou a ser a via pela qual organismos vivos passaram a enfrentar a inexorabilidade da segunda lei da termodinâmica. Nas palavras de Schroedinger, *“Como o organismo evita decair (para o equilíbrio)? A resposta é óbvia: Comendo, bebendo e respirando”* (SCHRÖDINGER, 1944).

A descoberta da estrutura do DNA no ano de 1950 e, posteriormente, a compreensão de sua ação, aprofundou e ampliou o entendimento de vida ao anexar o conceito de informação genética (JIANHUI, 2019; SCHULZE-MAKUCH; IRWIN, 2018). Nesse caso, a reprodução, a passagem da informação genética para seres vivos descendentes, passou a ser um outro critério para caracterizar a vida. Os organismos vivos, nessa definição, se reproduzem com características quase idênticas aos seus pais, de maneira que a informação genética seja passada aos descendentes. A reprodução, que foi definida por Aristóteles como uma das características fundamentais de um ser vivo, é vista agora como necessária para replicação dos componentes macromoleculares, capazes de resistir à degradação entrópica final do organismo – a morte. A reprodução garante a sobrevivência do metabolismo das espécies e das informações que os codifica. Na teoria evolucionista, toda espécie tem uma história marcada por mudanças ao longo do tempo. Essas mudanças, que podem ser entendidas como mutações, são introduzidas no código genético através da seleção natural, sendo passadas para espécies descendentes. De uma forma breve essa teoria defende

que a evolução das espécies, ao longo do tempo, é um dos critérios que define a vida. Nas palavras de G. F. Joyce “*A vida é um sistema químico autossustentável, capaz de sofrer a evolução Darwiniana*” (JOYCE, 1994). Mas esta definição é amplamente criticada, pois organismos sem capacidade reprodutiva, e por consequência sem participação na evolução, são considerados como objetos inanimados. Um exemplo de organismo sem capacidade reprodutiva é a mula, que é resultante do cruzamento de um Jumento (*Equus asinus*) com uma Égua (*Equus caballus*). Pelo fato da mula não participar de processos evolutivos, o mesmo pode ser considerado um objeto (mula) e não um ser vivo. E é neste ponto que a teoria da evolução falha em definir ou caracterizar vida, pois é sabido da existência de animais híbridos que não possuem capacidade de se reproduzir. Este é o caso do “problema da mula” sobre a questão da definição de vida (CHODASEWICZ, 2014).

Todas as definições e caracterizações que existiram como resposta a pergunta: “o que é vida?”, têm tons de incertezas. Isso mostra que o tema é bastante complexo e desafiador. Ainda temos uma noção elementar sobre como definir ou caracterizar a vida, mesmo com toda evolução científica e descobertas obtidas ao longo do tempo. Se sua definição está longe de ser algo concreto, veremos que a sua origem carrega a mesma dificuldade.

2.2 Teorizando sobre a origem da vida.

A origem e surgimento da vida figura entre os mais relevantes e intrigantes temas da pesquisa científica: como se deu, quando se deu e em que condições? Sem mencionar sua implicação metafísica maior: por que se deu? Há diversas propostas que tentam dar uma resposta para a origem da vida, tais como a abiogênese em meio terrestre, a geração de vida em meio extraterrestre e por fim a ação divina, entre tantas outras de cunho abiogênico (SHELDON, 2005; PALMER, 2013). Boa parte destas propostas são sugestões, baseadas em experimentos laboratoriais em condições muito especiais, rotas teóricas sem

confirmação experimental final e discussão filosófica baseada em todas as descobertas feitas pelo homem até o presente momento. A seguir será comentado, de forma sucinta, as diversas propostas que trata sobre o assunto.

2.2.1 Abiogênese química

Abiogênese, de forma simples, define-se como o processo de surgimento da vida a partir da não-vida como algo natural (GOTTLIEB et al. 2002). O termo abiogênese na história da ciência pode ser empregado para duas hipóteses diferentes: Geração espontânea e origem química da vida. A geração espontânea afirmava que a vida poderia surgir a partir da matéria orgânica, sem a necessidade de vias reprodutivas. Na matéria orgânica em decomposição apareciam organismos, como larvas, que induziu a essa forma de pensamento, a vida surgia espontaneamente. O médico naturalista Félix Archimède Pouchet iniciou uma série de publicações, em 1856, onde investigava o aparecimento de “pequenos animais”, ou animáculos, no material de estudo previamente esterilizado. Após o primeiro microscópio provar a existência de microrganismos no ano de 1683, muitos cientistas concluíram que seu surgimento era de origem espontânea (MARTINS, 2009).

Mesmo com a boa repercussão do trabalho de Pouchet entre os defensores desta teoria, alguns pesquisadores discutiam a possibilidade de contaminação em seu experimento, que poderia induzir o aparecimento dos microrganismos. Mas foi Pasteur, e suas análises, que colocou à prova a geração espontânea, conseguindo refutá-la perante a comunidade científica de Paris. Pasteur mostrou que microrganismos não surgiam quando a água era fervida com levedo de cerveja, porém ao se introduzir um algodão contendo poeira no sistema logo apareciam diversos tipos de micróbios (MARTINS, L. 2009). Para ele, a poeira continha organismos, ou seus ovos ou esporos que se desenvolviam no líquido.

Como a teoria da geração espontânea não teve progresso, a abiogênese passou a ser observada como uma evolução química. Nessa proposta é

considerado o salto do meio inorgânico para o meio biológico como fator para o surgimento da vida, através de etapas reacionais desconhecidas. Cientistas endossaram esta teoria propondo reações que poderiam acontecer nos mais diversos ambientes do planeta Terra. Charles Darwin, autor seminal do evolucionismo histórico, foi o primeiro a argumentar que “*a vida poderia ter surgido através da química em algum pequeno lago, com todos os tipos de sais de amônia e fosfórico, luz, calor, eletricidade...*” (LAL, 2008), apontando para uma origem química da vida.

Os pesquisadores Oparin e Haldane (OPARIN, 1957; TIRARD, 2017), foram os defensores principais da abiogênese química, propondo que as reações básicas vitais ocorreram devido a presença abundante de moléculas simples como CH_4 , NH_3 e H_2 na atmosfera da Terra primitiva. Essas pequenas moléculas, em presença de raios ultravioleta provenientes do sol, em condições especiais, poderiam formar um lago, ou sopa primordial de compostos orgânicos simples. Imaginaram que, lentamente essas moléculas se tornariam complexas através de sucessivas reações desconhecidas, tendo como condição necessária uma atmosfera isenta ou com uma baixa quantidade de O_2 , ou seja, uma atmosfera com características redutivas.

Posteriormente, Stanley Miller, buscando mostrar provas experimentais das idéias de Oparin e Haldane, idealizou e realizou um experimento singular, ainda que controverso, que gerou, à época, impacto na comunidade científica. Este experimento estava baseado na hipótese das condições da terra primitiva de ambiente redutivo, na qual a terra primitiva, antes da origem da vida, não tinha oxigênio em sua atmosfera. Usando um aparato engenhoso (Figura 1), sujeito a fortes descargas elétricas, Miller deixou reagindo os gases CH_4 , NH_3 , H_2 e vapor de H_2O por uma semana, sob fortes descargas elétricas, com o intuito de identificar quais compostos foram formados posteriormente, utilizando para tanto a limitada cromatografia da época. O resultado do experimento foi uma pasta preta, na qual Miller conseguiu identificar glicina, α -alanina, β -alanina, ácido aspártico e α -amino-n-ácido butírico, em quantidades traço (MILLER, 1953).

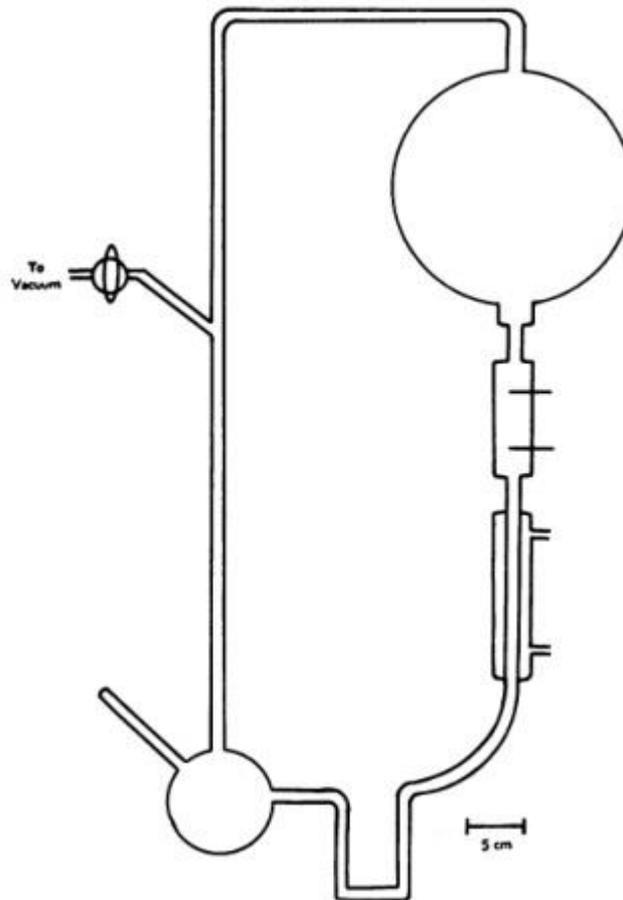


Figura 1: Aparato utilizado por Miller para realizar seu experimento. Ilustração retirada de seu próprio artigo.

Em 2011, Parker e colaboradores tentaram reviver um experimento, de 1958, feito por Stanley Miller, com adição de H_2S ao seu trabalho original, mas que, por algum motivo desconhecido, nunca foi publicado como comenta Parker. Neste trabalho, os autores, utilizando o mesmo aparato rascunhado por Miller, adicionou moléculas de H_2S para reagir com os gases CH_4 , NH_3 e CO_2 (PARKER et al., 2011), novamente sem a presença de O_2 molecular. Utilizando cromatografia líquida de ultra performance com detector de UV fluorescente acoplado no espectro de massa (UPLC-UVFD/ToF-MS), foram obtidas 23 aminoácidos e 4 aminas, que estão sumarizados na Figura 2 a seguir. Nenhuma das moléculas pertencentes aos blocos fundamentais à vida foram sintetizados (Timina, Uracila, Citosina, Guanina e Adenina). Os autores apontam que a

abundância das moléculas sintetizadas, neste experimento, em presença de H₂S, cuja abundância seria devido aos vulcões, é similar aos encontrados em meteoritos carbonáceos, meteorito Murchison por exemplo (PIZZARELLO; HUANG; FULLER, 2004), sugerindo que reações envolvendo o H₂S possui importância na abiogênese no sistema solar (PARKER et al., 2011),.

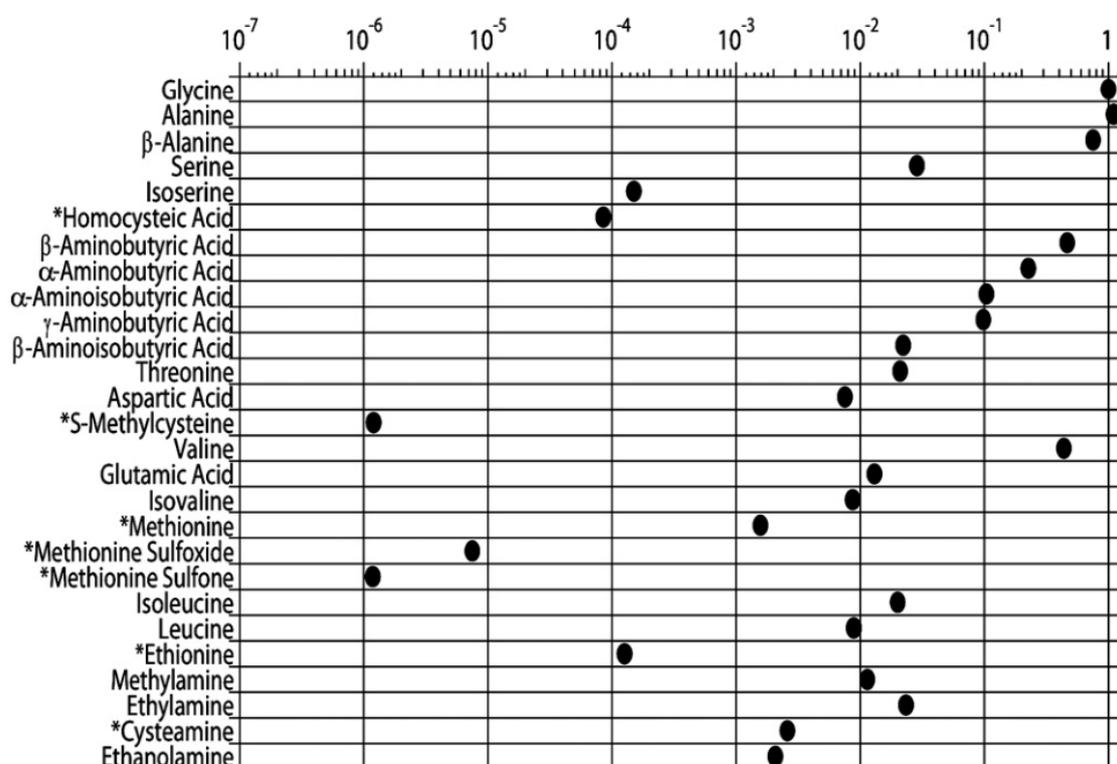


Figura 2: Moléculas obtidas por Parker et al. em seu experimento. (Fonte: PARKER et al. 2011)

Sobre o caráter da atmosfera primitiva, ainda não se tem certeza sobre o perfil dos gases, à época existentes. Este tema é de grande importância pois tem impacto direto na síntese prebiótica, a qual vez sofre influência direta dos constituintes atmosféricos primitivos (e que são desconhecidos). Assim, como na época de Miller especulavam-se que a atmosfera possuía caráter redutivo, algumas pesquisas afirmam que poderia ser oxidativa. O trabalho de Dustin Trail mostrou que o caráter da atmosfera primitiva não poderia ser isento de compostos oxidativos, nem mesmo ter baixas concentrações (TRAIL et al, 2011). Seu

trabalho consistiu em relatar um método de calibração sensível para determinar o estado de oxidação do derretimento magmático do período *Hadeano*, o éon mais antigo da Terra que começou há cerca de 4,57 bilhões de anos. Aplicando este método desenvolvido em cristais de Zircônio, único a avaliar as condições oxidativas da era *Hadeana*, foi observado que o estado oxidativo da atmosfera primitiva são similares as de hoje. Assim, o autor concluiu que a eliminação de gases através dos vulcões não resultaria em uma atmosfera redutiva e sim com características oxidativas.

Por fim, depois das implicações do experimento de Miller, explicar a origem da vida através de reações químicas simples, passou a ser uma obrigação por parte dos pesquisadores do tema, por conta das reações que se mostrassem possíveis. Deu-se uma corrida para descobrir quais reações, mecanismos, e em que condições ambientais foram necessárias para constituir o primeiro ser vivo a partir de uma química abiogênica (Figura 3). Naturalmente, cabe ressaltar que as diversas rotas prebióticas sugeridas ao longo dos anos dependem que sequências de suposições acerca de condições ambientais, perfis físico-químicos, relevo geográficos, dentre muitos outros, sejam tidas como verdadeiras (MÜLLER, 2006; HUBER, 2010)

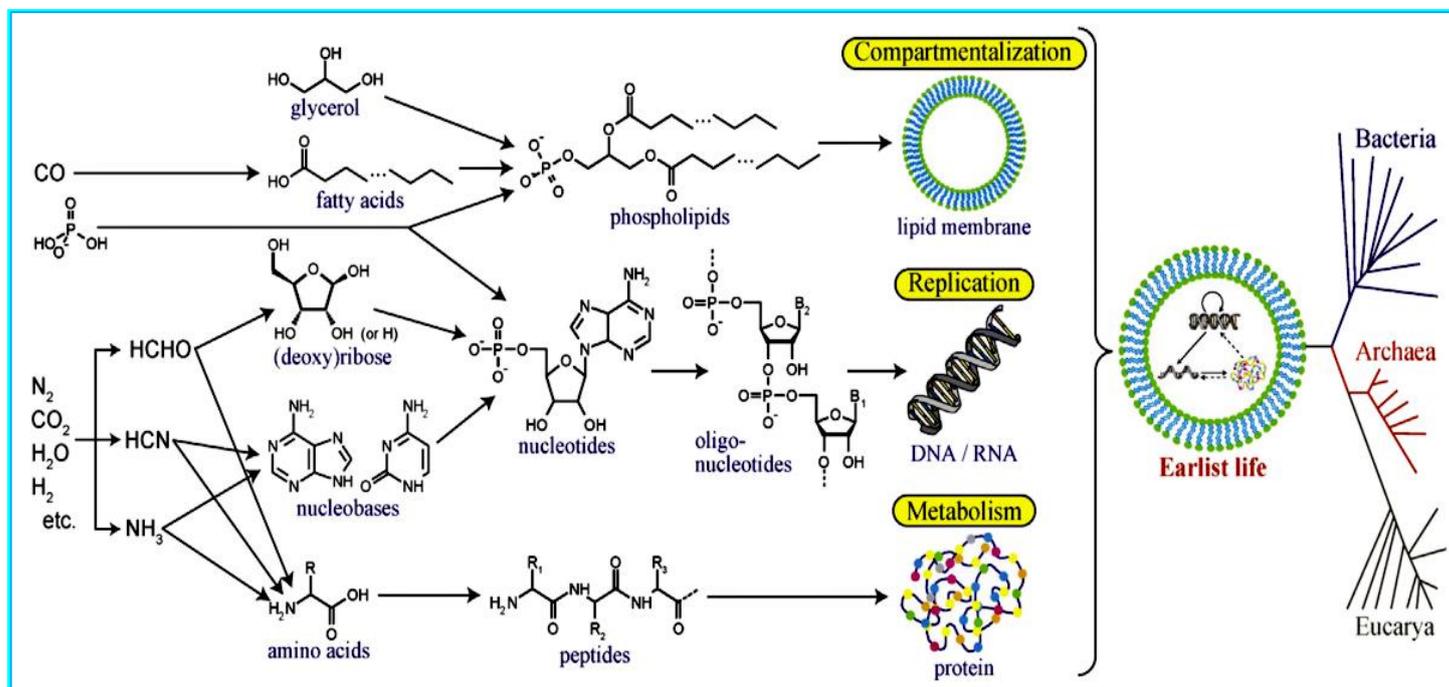


Figura 3: Esquema básico da origem da vida a partir de etapas reacionais.

(Kitadai e Maruyama, Figura sob licença CC BY-NCND <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>)

Trabalhos publicados por pesquisadores renomados mostram com quais reagentes, concentrações, temperaturas e pHs são possíveis de sintetizar moléculas importantes para a vida (KITADAI; MARUYAMA, 2018). Nestes trabalhos, são consideradas condições extremas ou alto grau de pureza dos compostos, e suas conclusões tentam transpor o experimento do laboratório, em condições controladas, para uma Terra primitiva. São poucos os trabalhos que se preocupam em mostrar como os reagentes utilizados poderiam, hipoteticamente, surgir de uma forma prebiótica, como no caso do trabalho de Fox e Harada, descritos a seguir. Ambos realizaram a síntese de Uracila através de ácido málico e ureia (Figura 4), argumentando, com base em outros trabalhos, como os reagentes poderiam estar presentes ou serem formados no meio prebiótico. Os resultados obtidos pelos autores foram uma produção de 1,4 mmol de Uracila, a partir da reação de 0,010 mol de ácido málico e 0,015 mol de ureia com 16 ml de

ácido polifosfórico, na temperatura de 130° C por 60 minutos, ou seja, em condições controladas (FOX; HARADA, 1961).

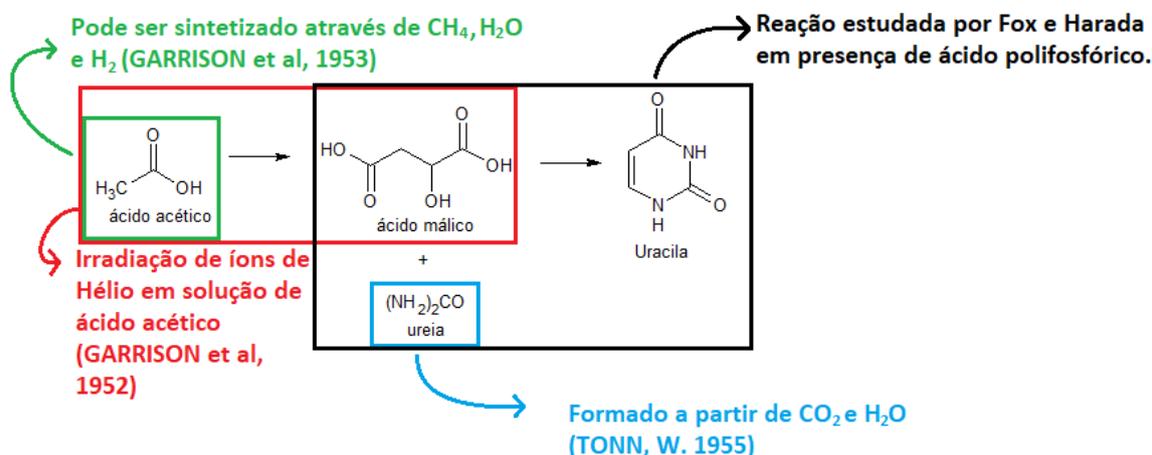


Figura 4: Rota sintética de Uracila pelo experimento realizado por Fox & Harada em 1961.

Outros trabalhos tentam incorporar as hipóteses dos constituintes gasosos da atmosfera primitiva para explicar, e provar, a formação de moléculas importantes para a vida. O trabalho de Hayatsu e colaboradores é um exemplo que segue esta linha de pensamento (HAYATSU et al., 1968). Em seu experimento realizado, os gases CO , NH_3 e H_2 foram colocados em frascos nos quais a pressão final da mistura variava entre 0,3-3 atm, todos inicialmente em temperatura ambiente. Os frascos foram aquecidos em temperaturas que variavam de 60° a 1000° C em presença de pó do meteorito Canyon Diablo, que teria efeito catalisador no meio reacional. Após o processo de aquecimento dos frascos, as amostras finais já destiladas foram analisadas por espectrometria de massa e cromatografia de coluna. Os autores, utilizando tais métodos, conseguiram isolar 0,2 mg de Adenina, 0,12 mg de Citosina e 0,21 mg de Guanina além de compostos como melamina e guanilureia (Figura 5).

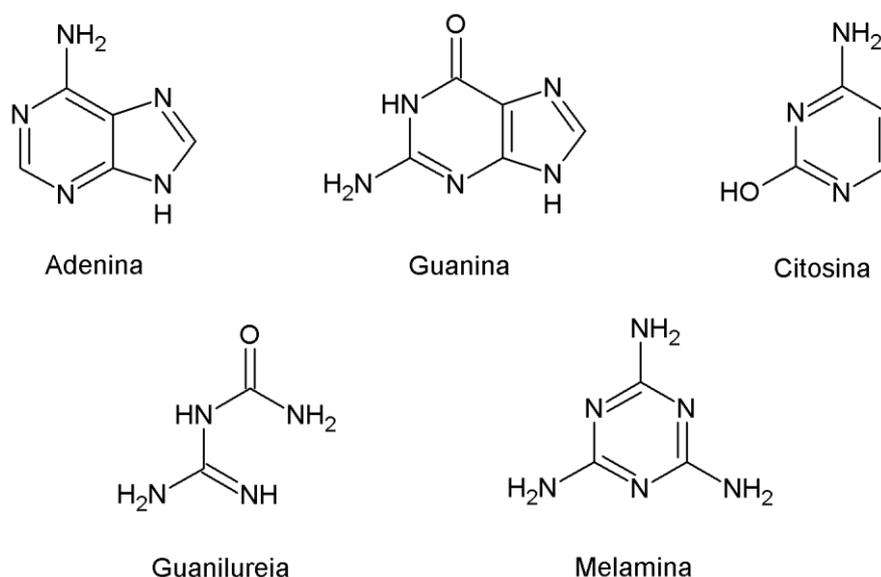
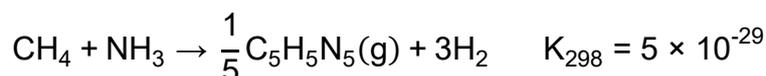
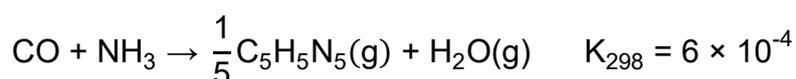


Figura 5: Moléculas obtidas pelo experimento de Hayatsu e colaboradores em 1968.

Hayatsu e colaboradores destacam que a síntese prebiótica utilizando como reagentes os constituintes atmosféricos primitivos (CH_4 , NH_3 e H_2O) são termodinamicamente instáveis, citando como exemplo a constante de equilíbrio para a formação de adenina a partir de CH_4 e NH_3 em 298 K a 1 atm.



Porém, essa reação se torna mais favorável com as moléculas CO , HCN e CN_2 presentes no ambiente. Essas moléculas são termodinamicamente estáveis em temperaturas altas, decrescendo sua estabilidade em baixas temperaturas (HAYATSU et al, 1968). Os autores citam que a constante de equilíbrio da adenina usando a molécula de CO como reagente se torna mais apreciável, como está descrito na equação a seguir:



A reação acima é possível pois há também a formação de HCN no meio, tornando a síntese de adenina possível. Se CO e NH_3 são presentes no meio reacional, então a formação de HCN é espontânea. Essa formação é termodinamicamente possível com um tempo de meia vida cerca de alguns

segundos entre as temperaturas de 500° e 700° C, argumenta Hayatsu e colaboradores citando o trabalho de Bredig e Elod (1930). A molécula de HCN pode intermediar as reações de muitos compostos nitrogenados de interesse biológico, portanto, essa molécula possui uma grande importância na química prebiótica. No entanto, convém notar que essa rota é possível em condições muitíssimo específicas, como a presença de um catalisador oriundo de um meteoro específico, pressões altas dos gases (até 3 atm), altas temperaturas de aquecimento (até 1000°C), compostos específicos na atmosfera (como HCN e CN₂), com resultados instáveis. Em suma, como já dito anteriormente, são necessárias etapas específicas em laboratório, na obtenção de compostos precursores, e transportar essa hipótese para um ambiente terrestre remoto aberto às intempéries, cujas condições naturais não refletem o controle laboratorial.

No entanto, tendo em vista a potencialidade do HCN para a síntese prebiótica, os pesquisadores tentaram explicar a formação dos blocos fundamentais à vida a partir dela. Contudo, o HCN não foi proposto como um dos constituintes abundantes da Terra primitiva, sendo necessário propor rotas alternativas para a sua formação a partir dos gases CH₄, NH₃, H₂, CO₂ presentes na atmosfera antiga (TIRARD, 2017). Nesta proposta, o HCN não será visto como um intermediário reacional, como descrito por Hayatsu, mas sim uma molécula com certa estabilidade no ambiente, ainda que tal condição não ocorra nas condições terrestres atuais. Algumas explicações para a formação do HCN surgiram de experimentos com os gases primitivos que se mostraram possível na sua produção, partindo de reações proposto por Ferris e Hagan (FERRIS, HAGAN; 1984).

- CH₄ + NH₃ + H₂ + H₂O em presença de descargas elétricas
- CH₄ + N₂ em presença de descargas elétricas
- CH₄ e NH₃ em presença de radiação UV

Tian, Kasting e Zahnle, em 2011, contribuíram para a proposta da formação do HCN na Terra primitiva, relacionando a formação do HCN com as

concentrações dos gases CH_4 e CO_2 . A maior produção de HCN estimada em suas simulações foi cerca de 30 tg/ano (teragramas por ano), dando uma faixa de 30 bilhões de quilos de HCN produzido por ano na Terra primitiva (TIAN; KASTING; ZAHNLE, 2011). Contudo, essa proposta e simulação não reflete a realidade das condições atmosféricas atuais.

Uma vez aceitando essas propostas de reações que tentam explicar a existência do HCN na Terra primitiva, a comunidade científica passou a dar crédito para reações que envolvem a molécula de HCN para a síntese da vida. As bases nitrogenadas, que têm suma importância na construção do DNA, têm suas origens propostas através de grandes números de passos reacionais, baseado na polimerização do HCN (BARKS et al., 2010; LEVY, MILLER e ORÓ, 1999; SALADINO et al., 2001). Levy e colaboradores conseguiram obter 0,0035-0,04% de adenina a partir de uma solução diluída de HCN amoniacal, congelada por 25 anos entre as temperaturas de -20°C e -78°C . Um dos maiores rendimentos de adenina já publicada foi de 15%, que partiu de uma mistura de 4 ml de HCN com 20 ml de amônia líquida aquecida a 120°C por 20 horas, em um frasco com pressão reduzida (WAKAMATSU et al., 1966). Miyakawa e colaboradores identificaram compostos importantes para a vida através, também, do congelamento de NH_4CN por um longo período. Nesse caso, a solução de NH_4CN foi previamente preparada pela mistura do gás HCN com NH_3 congelada a -78°C em um frasco no ano de 1972, sendo este selado por 27 anos. A concentração de HCN e NH_3 no preparo da mistura foram de 0,15 e 0,1 M respectivamente. No ano 2000, o polímero insolúvel em água, resultante do longo período de congelamento, foi submetido a separação em amostras fracionadas de acordo com o pH. Após a separação e purificação das mesmas, foram feitas análises químicas com o intuito de identificar quais compostos foram possíveis de sintetizar nas condições descritas. Os compostos isolados das amostras por Miyakawa e colaboradores foram Adenina, Guanina, hipoxantina, xantina, 2,6-diaminopurina, Uracila, 5-aminouracila, 5-hidroxiuracila, ácido orótico, 5-ácido aminoorótico e 4,5-dihidroxipirimidina (MIYAKAWA; CLEAVES; MILLER, 2002) estruturas

apresentadas na Figura 6. A partir da Uracila sintetizada prebioticamente nos experimentos citados acima, Choughuley conseguiu produzir a molécula de timina aquecendo-a com ácido fórmico e acetaldeído entre as temperaturas de 100°-140°C (CHOUGHULEY et al., 1977).

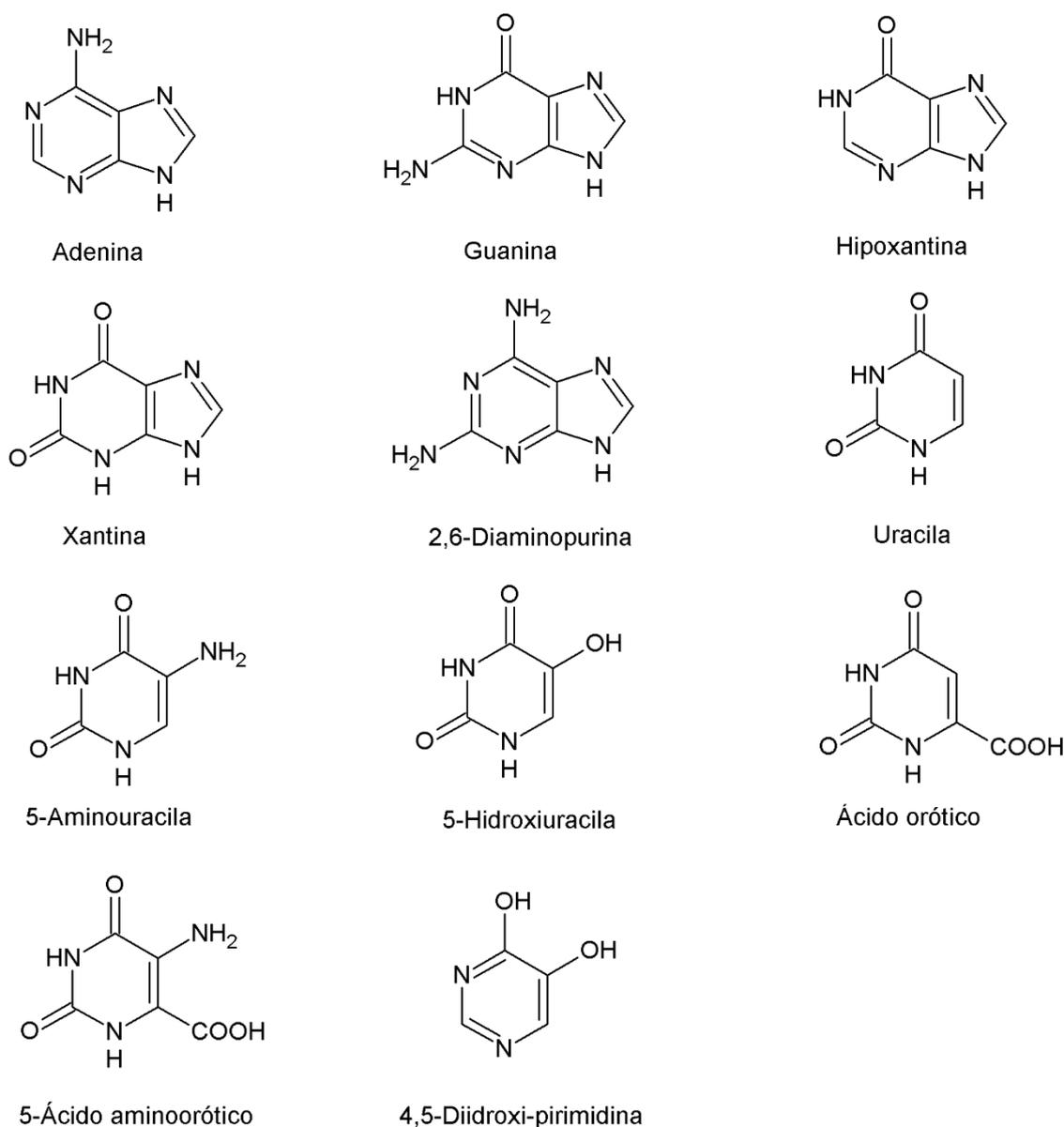


Figura 6: Moléculas obtidas pelo experimento de Miyakawa e colaboradores em 2001.

As reações propostas, estudadas por alguns autores citados acima, tem como requisito básico a polimerização do HCN, ilustrada na Figura 7, para a

formação das bases fundamentais da vida. Esta ilustração está presente no artigo de Hudson (HUDSON et al., 2012) onde o mesmo e colaboradores mostram um mecanismo unificado da síntese de adenina a partir da rota ciânica, em que, para o salto da molécula Trímero para a formação de DAMN é posposta uma estrutura intermediária, assinalada com um asterisco acima, que não é exibida nas propostas nos trabalhos citados mais acima.

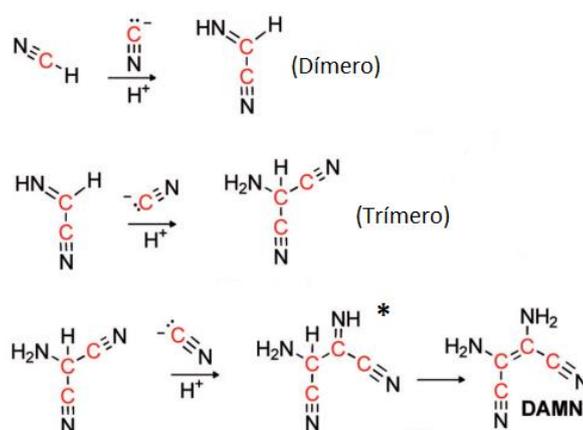


Figura 7: Proposta de polimerização do HCN para a formação de DAMN.

A partir do composto diaminomaleonitrila (DAMN) obtêm-se compostos intermediários para síntese de nucleobases purinas como adenina e guanina (BARKS et al., 2010; FERRIS, 1984). Diversos autores (LEVY et al 1999; BARKS et al, 2010; FERRIS, 1984) descrevem, e propõem, minuciosamente um possível mecanismo de reação de síntese da Guanina e Adenina (Figura 8), mostrando passos dispendiosos de como o DAMN resulta na estrutura fechada das purinas. Uma outra rota diferenciada para a formação de Adenina é ilustrada na figura 9. Neste outro caminho reacional, é ilustrada os produtos da polimerização do HCN em rotas diferenciadas para a síntese de Adenina, uma usando a molécula de DAMN e uma outra usando a molécula de AICN (4- aminoimidazol, 5-carbonitrila).

Trabalhos recentes observam que o HCN líquido polimeriza espontaneamente em presença de NH_3 e em temperatura ambiente (FERNÁNDEZ et al, 2018; MATTHEWS e MINARD, 2006). No entanto, essas reações estudadas ocorreram em sistema fechado e em condições especiais

controladas, e não em sistemas abertos e naturais, como se pressupõe que teriam sido as condições em um ambiente primitivo.

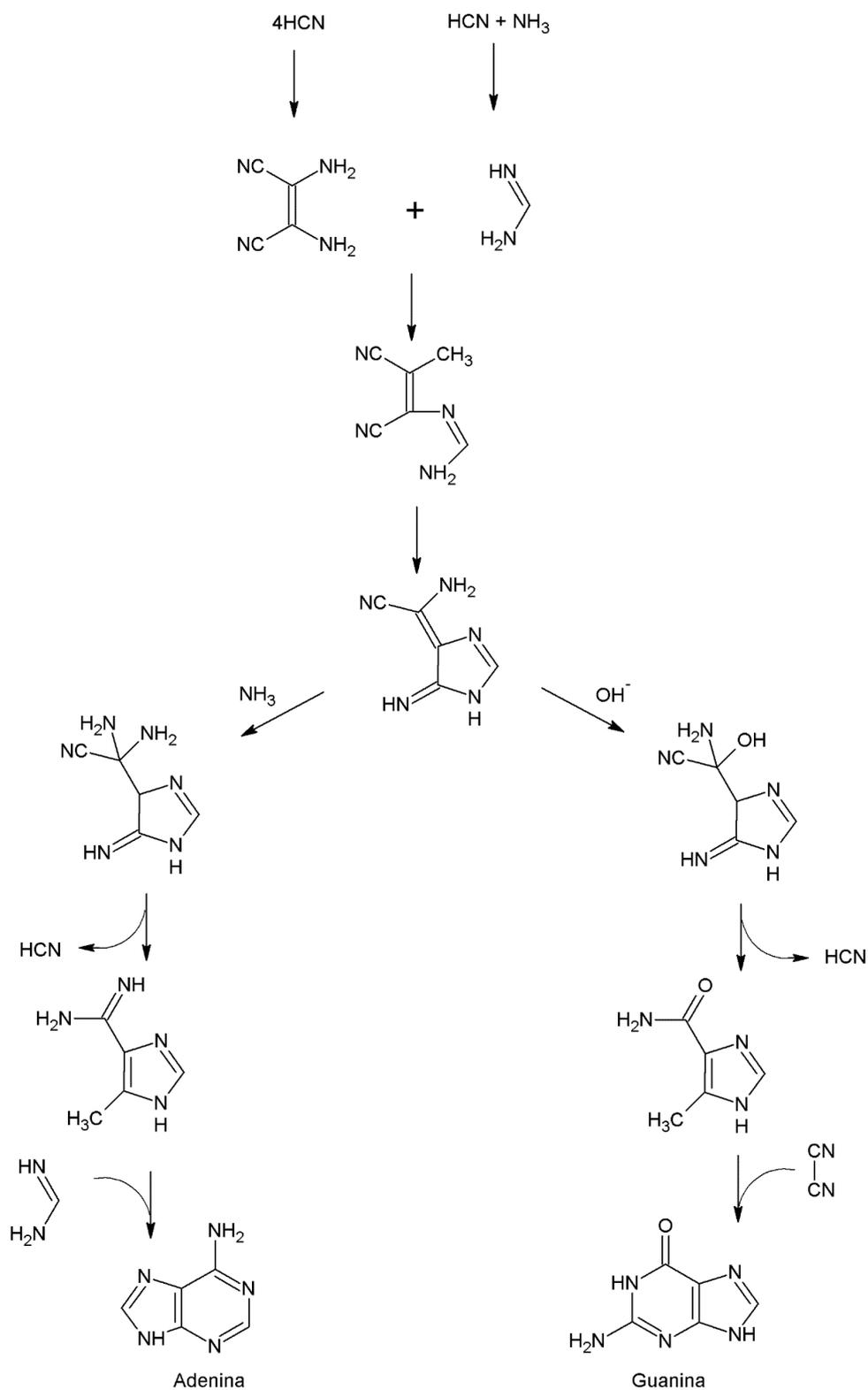


Figura 8: Rota sintética de Adenina e Guanina através da formação de DAMN. (Fonte: LEVY, M.; MIKKER, S; ORÓ, J, 1999)

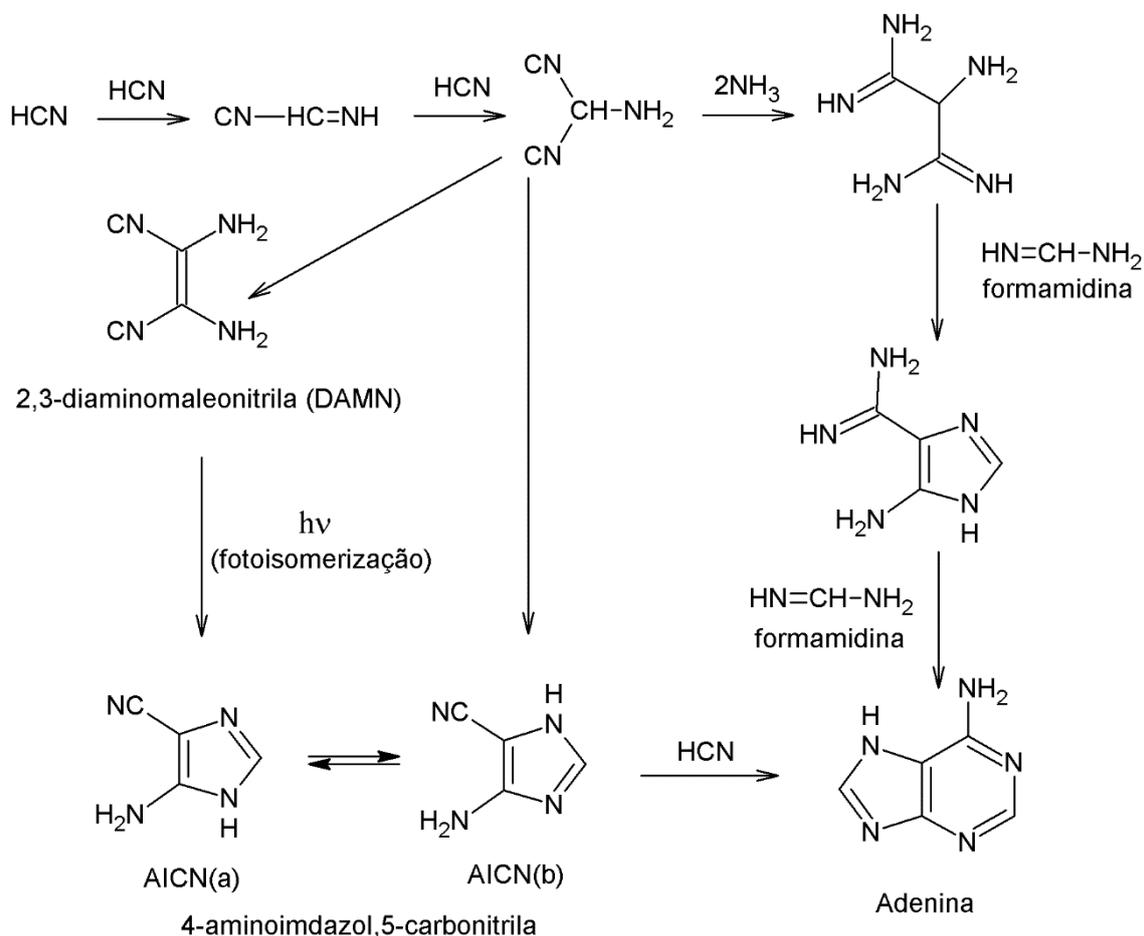


Figura 9: Proposta de reação de formação da Adenina pela polimerização do HCN.

Algumas das diversas etapas reacionais sugeridas parecem ser duvidosas, ou irrealistas, e pesquisadores como Richert tem reiterado a irrealidade de algumas dessas propostas (RICHERT, 2018). Cada etapa demonstrada precisa de adição de reagentes com concentrações puras, ou condições específicas para que ocorra. Por exemplo, reações de eliminação requer condições diferentes do que as de adição, e em etapas reacionais como ilustrado na Figura 8 acima, onde exige que ambas as reações ocorram no mesmo ambiente, é improvável que tais exigências sejam possíveis nas mesmas condições (RICHERT, 2018).

O motivo de o HCN ser o mais proposto em rotas iniciais de síntese, é que o mesmo satisfaz a condição de disponibilidade de carbono na Terra. As moléculas mais prováveis constituídas de carbono, na Terra primitiva, eram as que continha apenas um átomo do mesmo nas estruturas (SUTHERLAND, 2016). Um outro ponto é que o Dímero de HCN formado, que é um processo lento de síntese, é uma molécula muito reativa, o que leva a crer na possibilidade do HCN em ser o precursor das sínteses abióticas, com ênfase nas nucleobases (SANCHEZ; FERRIS; ORGEL, 1967).

Estudo de tempos de meia vida das nucleobases, sintetizadas através de HCN, afirmam que as condições mais favoráveis de ambas são em temperaturas baixas. A 100°C, o tempo de meia vida de Adenina, Guanina, Uracila, e Timina são respectivamente 1 ano, 0,8 anos, 12 anos e 56 anos enquanto que Citosina é de apenas 18 dias (LEVY; MILLER, 1998). Em 0°C, o tempo de meia vida de Adenina, Guanina, Uracila, e Timina são respectivamente de 6×10^5 anos, $1,3 \times 10^6$ anos, $3,8 \times 10^8$ anos, e 20×10^8 anos enquanto que a Citosina é de 17.000 anos (LEVY, MILLER, 1998). Isso mostra que a molécula de citosina tem uma instabilidade maior que as demais, o que poderá refletir na possibilidade, ou impossibilidade, da síntese da informação genética, principalmente se esta síntese necessitar de dezenas de milhares de anos em um ambiente não controlado, sujeito às intempéries.

Pelo fato das nucleobases apresentarem alguma estabilidade em ambientes frios, é possível imaginar que suas formações pudessem ocorrer nas profundezas frias de um oceano prebiótico primitivo. Mas esta possibilidade enceta sérias dificuldades para reações que dependem da radiação UV, pois o ambiente profundo certamente inibiria sua ação (SUTHERLAND, 2017). Nesse contexto, reações de interconversão, como a formação de AICN através de DAMN, ilustradas na figura 9, não seria possível ocorrer nesses ambientes.

As diversas propostas reacionais que trata sobre a origem da vida do ponto de vista químico apresentadas neste tópico, com ênfase somente nas nucleobases, estão resumidas na Figura 10 e na tabela 1.

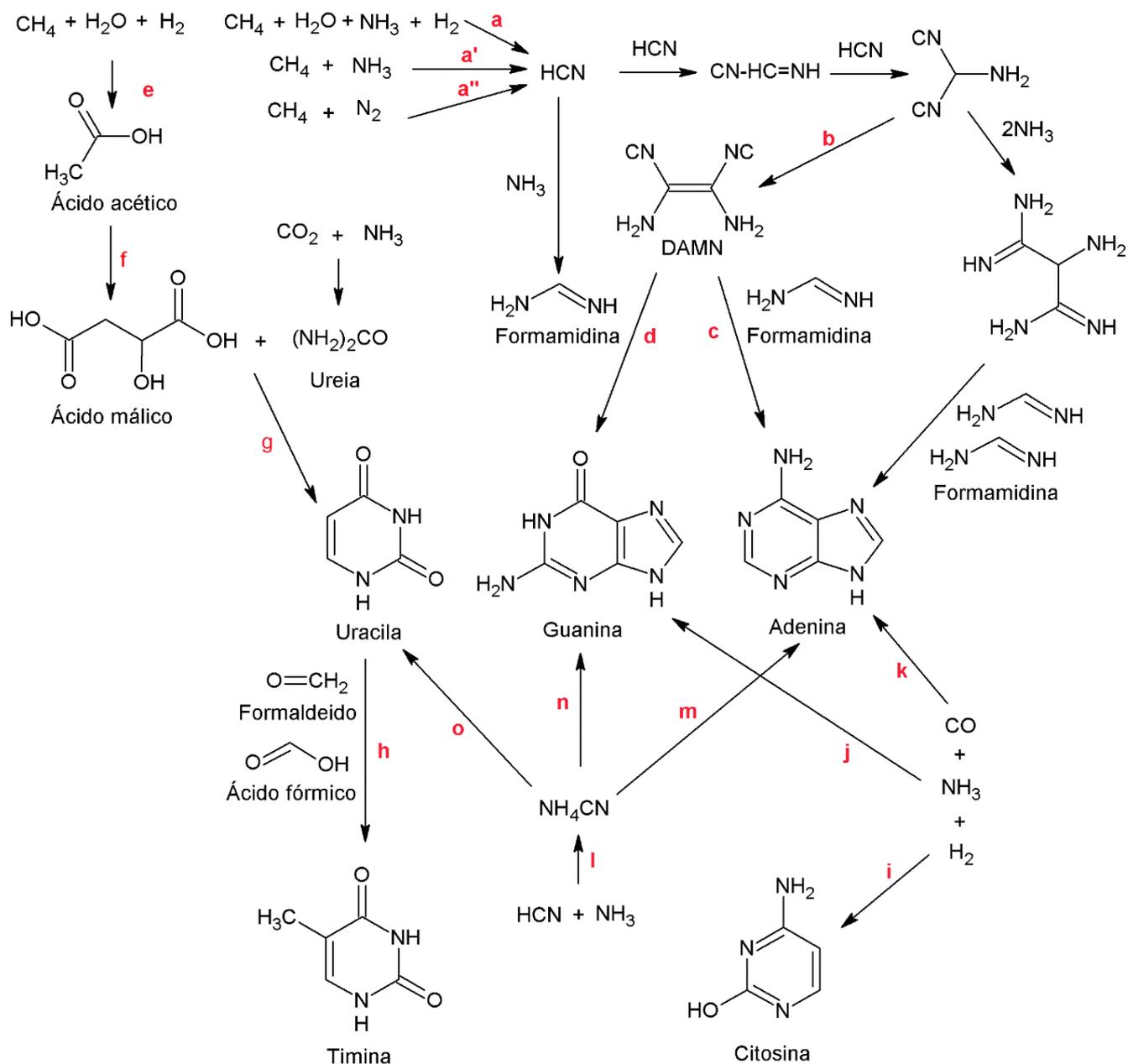


Figura 10: Resumo das propostas de síntese das nucleobases a partir de moléculas simples.

Tabela 1: Resumo das metodologias usadas para as sínteses das nucleobases com as respectivas referências.

Etapas reacionais	Metodologia	Produtos	Referências
a	Descarga elétrica	HCN	FERRIS, HAGAN., 1984
a'	Descarga elétrica		
a''	Radiação UV		
b	Polimerização do HCN	DAMN	LEVY, M.; MIKKER, S; ORÓ, J, 1999
b	Reação com etapas envolvendo DAMN, HCN, NH ₃ e formamidina	Adenina	LEVY, M.; MIKKER, S; ORÓ, J, 1999
d	Reação com etapas envolvendo DAMN, OH ⁻ , HCN e CN-CN	Guanina	LEVY, M.; MIKKER, S; ORÓ, J, 1999
e	-	Ácido acético	GARRISON et al., 1953
f	Irradiação de íons de hélio em solução de ácido acético	Ácido málico	GARRISON et al., 1952
g	0,01 mol ácido málico + 0,015 mol de ureia + 16 ml ácido polifosfórico aquecidos por 60 minutos a 130° C	Uracila	FOX, S. & HARADA, K. 1961
h	Uracila + ácido fórmico + acetaldeído aquecidos entre 100°-140°C	Timina	CHOUGHULEY, A. et al., 1977
i	CO + NH ₃ + H ₂ entre 0,3-3 atm e 60° a 1000° C	Citosina	HAYATSU et al., 1968
j		Guanina	
k		Adenina	
l	0,15 mol/L de HCN + 0,1 mol/L de NH ₃	NH ₄ CN	MIYAKAWA et al, 2001
m	NH ₄ CN congelado por 27 anos a -78°C	Adenina	MIYAKAWA et al, 2001
n		Guanina	
o		Uracila	

Diante de todas as propostas reacionais mostradas neste tópico que apontam para a possibilidade de formação da vida, a evolução química se mostra a teoria mais aceita por acadêmicos que buscam explicar o surgimento da vida. Entretanto, algumas etapas reacionais trazem dúvidas sobre a capacidade da formação abiogênica de moléculas ocorrerem em ambiente primitivo. Uma outra proposta, ora em voga, para o surgimento de moléculas importantes para a origem da vida na Terra, que evita a interminável discussão das etapas difíceis de ocorrer, defende que esses compostos têm origem no espaço extraterrestre, e é conhecida como Pseudo-Panspermia ou nova Panspermia. No tópico seguinte, será

explanado, de forma resumida, os aspectos principais dessa teoria, seu histórico e suas propostas para o tema origem da vida.

2.2.2 Panspermia

Anaxágoras (500 a.C-428 a.C) foi o primeiro a fazer menção ao termo panspermia, que vem do grego “pan” e “sperma”, cujos significados são *tudo* e *semente* respectivamente. Segundo Anaxágoras, no universo existiria sementes que, ao germinarem a Terra por exemplo, teriam dado origem às formas de vida como conhecemos. Esta idéia permaneceu sem qualquer destaque por cerca de 23 séculos, por conta da dificuldade em conceber a origem sidérea de tais sementes, até que nomes famosos, como Arrhenius, trouxeram à tona novamente com algumas modificações (NICHOLSON, 2009).

Para Arrhenius, a panspermia se refere às formas de vidas microscópicas, como esporos, que são dispersados no espaço pela pressão de radiação do sol até semear a vida nos planetas com ambientes favoráveis à germinação da vida (HORNECK et al., 2001). A questão que não é discutida, e que traz grande dificuldade é a de como esses “esporos” surgiram, devendo se admitir sua existência inicial basicamente por um ato de fé. Muitas críticas foram feitas acerca da panspermia, pois ela não pode ser testada experimentalmente, e a ideia de esporos sobreviverem em ambientes agressivos do espaço, especialmente no vácuo e expostos a radiações, não foi convincente para muitos pesquisadores (NUSSINOV, 1983).

A questão que fica é a de como que essa vida poderia ser germinada em nosso planeta vindo do meio extraterrestre. Para isto, não precisa de muita imaginação ou ciência para tentar responder este questionamento, pois é sabido que muitos corpos celestes caem ou passam próximo do nosso planeta, como os meteoritos. Por conta de alguns meteoritos encontrados na Terra, como o grupo SNC (Shergotitos, Nakilitos, Chassinitos) na qual acreditam que vieram de Marte, cientistas apontaram a possibilidade e capacidade dos mesmos de serem os transportadores de vida. Nessa interpretação, a vida poderia ser cultivada em um

planeta e depois ser semeada em outro, e nesse caso os meteoritos levariam os organismos, ou esporos, em seu interior, protegendo-os contra as radiações existentes no espaço. Mas como um planeta pode semear a vida em outro? Se aventava a possibilidade de um impacto do planeta origem com cometas e asteroides, podendo ejetar uma mistura de poeira, pedras e microrganismos como consequência, que, possivelmente, colonizaria o outro planeta (MELOSH, 1988). Com essa ideia é fácil acreditar que a Terra pode colonizar Marte após um grande impacto com um asteroide. A dificuldade dessa hipótese é que necessita de explosões e colisões planetárias para dar origem à vida em outros campos planetários, e não explica a origem da vida no planeta inicial. Esta hipótese transfere o problema da origem da vida de um planeta para outro. No entanto, ultimamente, a hipótese da panspermia ganhou forças com a descoberta de microrganismos capazes de suportar condições ambientes extremas, como a exposição à altas radiações. É o caso da bactéria *Deinococcus radiodurans*. Essa bactéria possui a capacidade de sobreviver muito bem a radiações ultravioleta, ambientes ionizados e no vácuo. Seu mecanismo de sobrevivência continua a intrigar pesquisadores de todo o mundo. Quando esta bactéria é exposta a radiações, ocorre naturalmente a fragmentação de seu DNA, no entanto, o mais fascinante é a capacidade da bactéria de se regenerar (COX; BATTISTA, 2005). É como se ela morresse e depois renascesse.

A hipótese da Panspermia sofreu modificações ao longo dos anos. Uma das propostas envolve seres altamente inteligentes extraterrestres, ou aliens em termos atuais, que conceberam a vida propositalmente em outros lugares do universo. Estes seres teriam dispersando organismos pelo espaço, capazes de sobreviver ao ambiente agressivo deste, para semear vida em outros planetas, como a Terra. Esta teoria é chamada de Panspermia Dirigida, e tinha como um dos defensores famosos, na época, o conquistador do prêmio Nobel Francis Crick com a sua descoberta do DNA (CRICK; ORGEL, 1973). Atualmente, pesquisadores tentam confirmar a existência de vida extraterrestre através do projeto SETI (do inglês Search for Extraterrestrial Intelligence). Este projeto, na

qual acolhe pesquisadores e entusiastas do mundo todo que aceitam o pensamento, captura e interpreta sinais de rádio que possuem alguma característica que aponte para uma origem inteligente. Em 1977, o voluntário do projeto Jerry Ehman rabiscou “Wow” ao lado de um resultado que parecia surpreendente, pois era um sinal de inteligência vinda da constelação de Sagitário (PARIS, 2017). Este fato intrigou cientistas pois era, talvez, um sinal de extraterrestres vindo do espaço. Quarenta anos depois do misterioso sinal, o astrônomo Antônio Paris (PARIS, 2017) mostrou que os sinais detectados eram provenientes das nuvens de hidrogênio de dois cometas quando se aproximavam, na constelação de Sagitário. O astrônomo classificou esse fenômeno como algo de ocorrência natural naquela região do espaço.

Uma vertente atual da Panspermia que ganha maior destaque na comunidade científica é chamada de Pseudo-Panspermia ou nova panspermia. Esta vertente não propõe que a vida foi transportada de outro lugar para o planeta Terra, e sim os compostos moleculares, de difícil síntese em uma Terra prebiótica, mas que imprescindíveis para a constituição dos seres vivos (SEARGENT, 2016). A partir desta ideia, houve um grande direcionamento da astroquímica na busca de moléculas orgânicas no espaço.

2.2.2.1 Um pouco de astroquímica e suas descobertas

A astroquímica é um ramo da astronomia que estuda a formação, destruição e abundância de moléculas que constituem os corpos celestes presentes no universo. Esta ciência começou no ano de 1864 com os astrônomos britânicos William Huggins e William Allen Miller, este sendo um químico também. O trabalho deles era baseado nos estudos do físico alemão Gustav Robert Kirchhoff, que revolucionou a espectroscopia juntamente com Robert Bunsen (HUGGINS; MILLER, 1864).

Em 1859, Kirchhoff se interessou em usar a espectroscopia em algo que só podemos enxergar, com uma certa dificuldade – o Sol. De sua investigação, concluiu que as linhas escuras, que apareciam no espectro solar, eram causadas

pelas camadas externas mais fria de gases na atmosfera do sol, que tinha como constituinte o sódio (THOMAS, 1991). Mais tarde, em 1861, Kirchhoff e Robert Bunsen, utilizando da mesma técnica, descobriram elementos novos na natureza, engrandecendo ainda mais a espectroscopia que estava se desenvolvendo aos poucos. Ao estudarem juntos os sais provenientes da água mineral de Durkheim, foi detectado uma linha azul no espectro pertencente ao elemento nomeado, por eles, de caesium, que significa “céu azul”, sendo o primeiro elemento descoberto por tal técnica. Este elemento é mais conhecido como cézio atualmente.

O grande sucesso da descoberta de alguns constituintes do Sol por Kirchhoff, usando a espectroscopia, despertou o interesse de W. Huggins e W. Miller em aplicar este método em estrelas fixas do universo (Aldebaran, α -Orionis e β -Pegasi). Em seu artigo seminal, de 1864, é possível encontrar os primeiros dados tabelados dos constituintes (metais) das estrelas, juntamente com um esquema de linhas espectrais datados e do aparato utilizado em seu trabalho (HUGGINS; MILLER, 1864). Huggins continuou a explorar os constituintes de vários corpos celestes incluindo cometas, o que suscitou inspiração em outros astrônomos por anos com a tecnologia, mesmo que simples, da época.

Atualmente são usados telescópios sofisticados para investigação do espaço profundo, interpretando linhas espectrais para avaliar os constituintes do objeto estudado. Com o crescimento de micro-ondas e rádio comunicação durante a II Guerra Mundial, houve a possibilidade de descobrir estruturas mais complexas, graças a espectroscopia rotacional (FORTENBERRY, 2017). Esta técnica mede a interação da radiação eletromagnética com os movimentos de rotação de um sistema molecular em fase gás.

As novas gerações de radiotelescópios modernos (Figura 11) propuseram um aumento no grau de acuracidade da técnica, identificando novas linhas espectrais que não haviam sido registradas anteriormente, e de natureza molecular desconhecida (FORTENBERRY, 2017). Acerca dessas linhas especula-se que sejam de moléculas instáveis, não existentes no planeta Terra,

impossibilitando a relação entre dados laboratoriais com as observações astronômicas.



Figura 11: FAST (Five hundred meter Aperture Spherical radio Telescope), maior radiotelescópio do mundo localizado na província de Guizhou, na China.

Fonte: oglobo.globo.com

Como alternativa à impossibilidade de reprodução laboratorial das rotas propostas com os compostos instáveis, oriundos do espaço sideral, a modelagem molecular se tornou a solução para a simulação e o entendimento de linhas espectrais desconhecidas. A partir de uma estrutura molecular, por cálculos quantum-mecânicos via computador, o centro de massa e as constantes rotacionais podem ser encontradas para comparar com os espectros obtidos nas observações astronômicas (FORTENBERRY, 2017). Naturalmente, o uso da química quântica não se restringiu somente a elucidação de estruturas moleculares existentes no espaço sideral. Alguns trabalhos publicados destacam reações que podem ocorrer somente em cometas, nebulosas, satélites etc. Destaca-se o artigo de David E. Woon, que estudou reações envolvendo ácido fórmico (HCOOH), metilamina (CH_2NH), ácido cianídrico (HCN), ácido isocianídrico (HNC) e amônia (NH_3) para caracterizar possíveis vias de espécies orgânicas com cadeias maiores, que são prevalentes em núcleos de cometas e no meio interestelar (WOON, 2001). Karsili e colaboradores estudaram a possível

síntese prebiótica, que pode ocorrer em cometas, da molécula de etilenoglicol a partir do metanol nos estados neutros e excitados (KARSILI et al, 2018).

Com a evolução da Astroquímica e suas descobertas, a discussão sobre a Origem da Vida ganhou mais um cenário, a Pseudo-Panspermia. Agora a busca de respostas para essa indagação não se restringe somente ao planeta Terra, mas também ao espaço sideral. Assim, as propostas de evolução química para dar origem à vida em nosso planeta, passaram a levar em conta a possível contribuição de outros corpos celestes em uma terra primeva.

Esta ideia que está em curso até hoje, propõe que uma parte dos compostos com importância biológica vieram do espaço, sendo introduzidos no planeta Terra a partir de meteoritos, micrometeoritos e cometas (CHYBA e SAGAN, 1992). Análises laboratoriais de compostos químicos presentes em alguns meteoritos, tem revelado a presença de moléculas complexas que poderiam, em tese, ser usados para a síntese de moléculas importantes à vida. Como exemplo conhecido na literatura, os fragmentos do meteorito Murchison, que caiu na Terra em 28 de setembro de 1969, foram coletados e levados a análises química por Kvenvolden seis meses depois da queda (KVENVOLDEN et al., 1970). A análise revelou traços de alanina, ácido glutâmico, prolina e sarcosina dos fragmentos caídos. Kvenvolden afirmou que a síntese desses compostos fora feita antes da queda e não em momentos depois, mas não descartado a possibilidade de contaminação terrestre. Steele e colaboradores mostraram em artigo publicado, que um período longo de exposição do meteorito ao ambiente terrestre, como exemplo o Murchison, pode ser altamente contaminado, levando a uma descrença nos resultados de análises químicas do meteorito (STEELE; TOPORSKI; MCKAY, 2001). Anos depois, Pizzarello refez algumas análises usando partes internas do mesmo meteorito, na qual se considerou baixa a possibilidade de contaminação, tendo encontrado traços de moléculas orgânicas que estão listadas na tabela 2 (PIZZARELLO et al, 2004). O trabalho e os argumentos de Steele sobre a contaminação de meteoritos aponta dúvidas em relação aos resultados obtidos por Pizzarello, pois uma diferença de

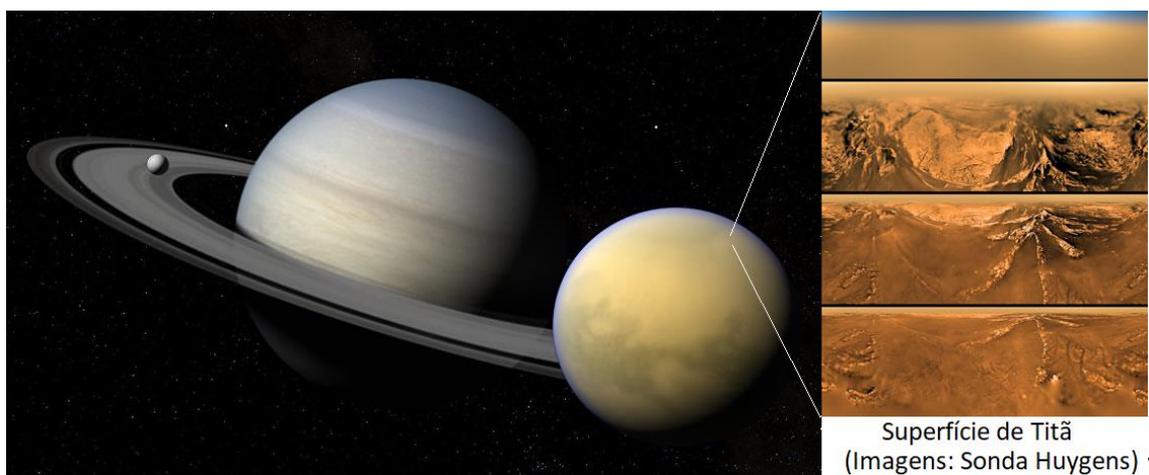
aproximadamente 35 anos, desde a queda do meteorito Murchison em 1969 até a análise realizada em 2004, já não assegura nenhuma confiança nos resultados obtidos.

Tabela 2: Lista de aminoácidos encontrados no meteorito Murchison.

Aminoácidos		
Hipoxantina	Ácido D-2-aminobutírico	D-valina
Xantina	Ácido L-2-aminobutírico	D-prolina
4-hidroxi-2-metilpirimidina	L-isoleucina	L-prolina
4-hidroxi-6-metilpirimidina	5-aminovalérico	Ciclo leucina
4-hidroxipirimidina	Ácido 3-amino 2,2-metilpropanoico	Sarcosina
β -alanina	Ácido 3—3metilbutírico	N-metilalanina
Ácido N-metil-2-aminoisobitírico	Ácido D-glutâmico	Glicina
D-norvalina	Ácido 4-amino-2-metilbutírico	L-Alanina
D-prolina	Ácido 4-amino-3-metilbutírico	D-Alanina
L-prolina	L-valina	

Os constituintes de alguns satélites naturais e suas condições climáticas, nos chamam atenção sobre possibilidades de surgimento de vida em ambiente extraterrestre. A missão Cassini-Huygens, lançada em 1997, entrou na órbita de Saturno no ano 2004 a fim de estudar seus anéis, satélites e suas condições ambientais. Uma das luas de Saturno, Titã (Figura 12), apresentou maior interesse por partes dos pesquisadores. Alguns deles sugeriram que as condições ambientais em Titã e na Terra foram semelhantes em muitos aspectos, há cerca de 4 bilhões de anos atrás, o tempo aproximado em que se propõe ter originado a vida (SCHULZE-MAKUCH e GRINSPOON, 2005). Com uma densa atmosfera de N_2 e CH_4 , um possível lago de hidrocarbonetos, luz Ultravioleta, raios cósmicos e íons energéticos provenientes da magnetosfera de Saturno faz com que Titã (Figura 12) se apresente como um bom candidato a laboratório para a evolução

química (RAULIN; OWEN, 2002). A observação deste satélite e outros corpos celestes, podem apontar para maneiras alternativas de abordagem da teoria da evolução química, sugerindo meios mais efetivos de testar a sua veracidade.



Fonte: Montagem do autor¹

Figura 12: Planeta Saturno e seus anéis, Encélado (Satélite menor) e Titã (Satélite maior).

No planeta Terra e no espaço, é possível encontrar moléculas de grande importância que podem sugerir meios de se testar a possibilidade do surgimento da vida. Mas se de fato a abiogênese ocorreu ainda é um mistério. O problema não se resume, contudo, somente à necessidade da existência de certas moléculas orgânicas, que após sucessivas reações, sejam capazes de formar o primeiro ser vivo. É sabido, desde a descoberta da dupla hélice por Watson e Crick, que existe um código genético altamente complexo, por onde são armazenados e transmitidos terabytes de informações codificadas, que passam de geração para geração em organismos vivos. Mas como explicar e concatenar este fato quando se trata da origem da vida? Eis um ponto importante que levou a surgir mais uma teoria que busca responder esta indagação, o RNA World. Esta teoria visa preencher a lacuna do problema da informação genética que todos os seres vivos carregam.

¹Montagem feita a partir das imagens tiradas do site br.sputniknews.com e astronoo.com

2.2.3 Sobre o RNA world

Os biólogos concordam que as células não podem se formar a partir de substâncias químicas (inorgânicas ou não, simples ou complexas) em uma única etapa abiogênica, sendo necessário um processo ou forma intermediária de vida pré-celular que levaria sua informação para seus descendentes (LAL, 2008). Uma teoria que veio preencher essa lacuna se chama RNA World (Mundo RNA) (ORGEL, 2004). Convém ressaltar que o RNA é um ácido nucleico que consiste em monômeros de nucleotídeos que atuam como mensageiros entre o DNA, que está presente em todos os organismos vivos e compostos proteicos fundamentais ao metabolismo celular. Sua função é essencial na síntese de proteínas pois possui a impressionante capacidade de expressar as informações contidas no DNA, na formação de estruturas proteicas.

Uma vez que seja admitido a formação dos blocos fundamentais à vida, o último passo é explicar como moléculas de RNA podem ser formados a partir de uma polimerização prebiótica. O açúcar presente em um nucleotídeo forma uma ligação química com o fosfato do próximo, de modo que os mesmos se unem em uma cadeia, em uma espécie de montagem de um quebra cabeça, fazendo surgir pequenos fragmentos de RNA. Pode se imaginar que a reação de polimerização para a síntese de moléculas RNA prebiótica ocorreu em um lago ou oceano, porém, o meio aquoso não favorece as ligações entre os nucleotídeos, sendo necessário uma contribuição externa (RICARDO; SZOSTAK, 2009). O problema pode ser resolvido se houver uma alta concentração dos mesmos, ou se uma reação de condensação ocorrer em um meio orgânico ou em estado seco, sendo este último descartado das hipóteses prebióticas (SALADINO et al., 2009). No entanto, as outras ideias parecem ser irrealistas se levar em conta as condições prebióticas da Terra, pois deveria ser proposto uma alta concentração de nucleotídeos sintetizados em um lago orgânico prebiótico, o que apresenta sérias dificuldades físico-químicas, que vão muito além da simples evolução em termos de acaso e necessidade (TREVORS & ABEL, 2004).

Para tentar explicar as reações prebióticas que resultaria na formação do RNA, pesquisadores argumentam que as mesmas teriam ocorrido em superfícies minerais, nas lamas ricas de argila encontradas no fundo de poças de água, que foram formadas por fontes termais (FERRIS, 1993; HAZEN, 2001; RICARDO; SZOSTAK, 2009). Os minerais foram a solução encontrada para contornar o problema da formação do RNA prebiótico, uma vez que considera-se que são capazes de concentrar moléculas por adsorção em sua superfície, catalisar as reações de polimerização das moléculas adsorvidas e protege-las da destruição por radiação UV, dependendo do ambiente (FERRIS, 1993). Essas capacidades do meio foram propostas por serem similares aos processos de polimerização para a formação do RNA em sistemas vivos, que ocorrem em solução aquosa contando com a presença de enzimas, ribozimas e polinucleotídeos.

Diversos autores descrevem o RNA World como principal teoria a respeito da origem do código genético. Orgel e Crick sugeriram que o RNA deve ter sido a primeira molécula genética (ORGEL & CRICK, 1993; ORGEL, 2004). Segundo eles, a evolução baseada na replicação do RNA antecede qualquer síntese proteica. Gilbert também foi um dos primeiros a afirmar que a evolução veio por moléculas de RNA, pois ele tem a capacidade de auto-catálise (GILBERT, 1986). Em sua visão, a primeira sequência primitiva de RNA auto-replicante no mundo desempenhou funções que hoje são executadas pelas proteínas, pelo DNA e também pelo RNA. Assim, propôs que as moléculas de RNA ao se auto replicarem usam recombinações e mutações para explorarem novas funções e se adaptarem a novos nichos (GILBERT, 1986). É a teoria da evolução sendo aplicada em nível molecular.

Esses argumentos foram reforçados pelos experimentos de Sol Spiegelman, entre 1963 e 1967, que consistiu no estudo de replicação viral. Spiegelman, primeiramente, ao inserir RNA genômico do bacteriófago Q β na bactéria *Escherichia coli*, conseguiu isolar e purificar replicases Q β (enzimas) de RNA (HARUNA; SPIEGELMAN, 1965; MILLS; SPIEGELMAN, 1967). As replicases Q β obtidas foram misturadas com mononucleotídeos de RNA em um

tubo de ensaio, sendo inserido posteriormente o RNA genômico do bacteriófago Q β para ser usado como modelo de replicação. Neste tubo, foi observado que o RNA foi replicado igualmente ao modelo inicial. Cada RNA replicado era transferido para um diferente tubo contendo enzimas replicase Q β e mononucleotídeos de RNA, fazendo um total de 75 transferências. Na transferência de número 74 foi evidenciado uma eliminação genômica de 83% em comparação ao modelo inicial, mostrando um tamanho bem menor em relação ao inicial (MILLS; SPIEGELMAN, 1967). Este experimento, em certo sentido favorece o evolucionismo, pois infere-se que a evolução, em certo grau, pode acontecer em níveis moleculares. No entanto, é observado que para o experimento ocorrer é necessário um RNA genômico já existente e condições laboratoriais controladas, não apontando como o mesmo surgiu.

Um outro experimento, que foi conduzido por Manfred Sumper em 1974, mostrou que a replicase Q β , purificada e em uma solução contendo nucleosídeos trifosfatados (ATP, GTP, UTP e CTP), conseguiu reproduzir moléculas de RNA (EIGEN et al., 1981; SUMPER; LUCE, 1975). Variados testes realizados posteriormente, eliminaram a possibilidade de algum traço de impureza por RNA genômico que poderia estar contido. Como resultado, o experimento afirma que não é necessário um modelo de RNA, do bacteriófago Q β por exemplo, para que a síntese de RNA seja possível. Embora tivessem descoberto uma solução para o questionamento da origem da vida a partir do RNA, o fato de ter adicionado a replicase viral, nucleosídeos trifosfatados e o experimento ser realizado em condições controladas, não mostrou ser o ponto final da pergunta, uma vez que moléculas precursoras complexas foram previamente adicionadas ao experimento.

A proposta RNA World, levada a cabo, suscita uma nova questão: o surgimento da molécula de DNA. Uma hipótese para a formação do DNA a partir do RNA world é baseada na evolução dos vírus. Esta teoria exige que formas celulares rudimentares já estejam existentes pela teoria do RNA world, e que os mesmos evoluíram para parasitas por conta de processos evolutivos de

competição por sobrevivência (FORTERRE; FILEE; MYLLYKALLIO, 2004). Era o surgimento do RNA-vírus. Os mesmos poderiam evoluir para formas com U-DNA – presença da uracila em uma fita dupla –, como uma modificação genética para proteção do seu genoma contra as RNases existentes, enzima que degrada o RNA (FORTERRE, 2001). Posteriormente, os vírus modificariam sua forma U-DNA para a forma T-DNA, presença da timina na fita dupla, marcando a transição RNA world para o DNA world, como vemos hoje. Uma outra proposta afirma que o mundo RNA continha ribozimas de RNA polimerase, as quais foram capazes de produzir DNA complementar de fita simples, e depois convertê-los em genomas de DNA de cadeia dupla estável (COJOCARU; UNRAU, 2017). Ribozima é uma molécula complexa com capacidade auto-catalítica semelhante às enzimas. Nessa hipótese, a síntese de nucleotídeos de DNA por RNA, só seria possível se os precursores estivessem presentes no início da evolução, permitindo a geração do primeiro código genético.

Muitos pesquisadores apontam incongruências na hipótese básica do RNA World. Uma delas é de que o RNA é instável em um ambiente prebiótico, particularmente por ser lábil em temperaturas altas e moderadas. Assim, pesquisadores tentando contornar esse fato, sugerem que o mesmo pode ter evoluído no gelo (ATTWATER et al., 2010). Em temperaturas baixas, o RNA pode formar complexos intermoleculares o que pode implicar em suas atividades, uma delas, catalítica (SUN; LI; WARTELL, 2007). Uma das críticas mais pesadas sobre o RNA World é que a autocatálise é uma propriedade rara, pouco provável, em sequências longas de RNA (BERNHARDT; LANDWEBER, 2012). Para efeito de comparação, a melhor ribozima replicase criada até agora possui 190 nucleotídeos de comprimento (WOCHNER, 2012). Tipicamente seriam necessários entre 10^{13} e 10^{15} nucleotídeos de RNA aleatórias como ponto de partida para atividade ribozímica ou de ligação (BERNHARDT; LANDWEBER, 2012). Contudo, a descoberta de ribozimas extremamente pequenas na natureza coloca em xeque a necessidade de cadeias longas (VLASSOV et al., 2005).

Mesmo sendo improvável a hipótese do RNA World do ponto de vista químico, a comunidade científica a tem visto como a mais presumível para responder sobre a origem da codificação genética. “*A hipótese do RNA world, embora longe de ser perfeita ou completa, é a melhor que temos atualmente...*” (BERNHARDT; LANDWEBER, 2012).

2.2.4 Origem da vida por ação divina

Considerando a dificuldade em explicar todos os fenômenos envolvidos na origem e evolução da vida, a teoria da ação divina defende a proposta que Deus intervém na criação de forma sutil, direcionando os eventos naturais para surgimento e manutenção da vida (RUSSEL, 2009). Apesar de parecer mais um dogma religioso, essa teoria se ampara em uma interpretação inusitada da mecânica quântica e na falta de evidências científicas sólidas que expliquem a complexidade da vida.

É forçoso notar que a evolução química e a teoria do RNA World apresentam diversas dificuldades em responder determinadas questões sobre a origem e natureza vida. Fatores que parecem ser impossíveis de acontecer ao acaso e naturalmente – como etapas reacionais extremamente específicas e delicadas – em uma Terra prebiótica, são citados por diversos pesquisadores que consideram tais propostas insuficientes para responder a origem, natureza e desenvolvimento da vida (BEHE, 1996; MEYER, 2014), bem como a característica intrinsecamente aritmética do código genético universal (SHCHERBAK, 2003). Pesquisadores como TREVORS e ABEL (2004), defendem que chance e necessidade, por si só, não são suficientes para explicar a origem da vida. Mesmo cientistas da área médica têm escrito sobre a fragilidade das teorias de origem da vida baseadas em mecanismos evolucionistas (KUHN, 2012). As teorias de formação da vida, a partir de uma sopa opariana primordial, em um ambiente terrestre sem uma atmosfera oxigenada, também tem sofrido fortes revisões e críticas (CLEMMEY e BADAM, 1982; LAZCANO, 1997; ZAIA e ZAIA, 2008;

FOLLMANN e BROWNSON, 2009), o que tem contribuído para fortalecer o modelo de ação divina. No ramo da biologia evolutiva, críticas sugerindo a falência do modelo de geração de vida por chance e acaso, bem como a evolução humana, também têm aumentado (SANDFORD, 2015). Uma pesquisa conduzida por Douglas Axe mostrou que as proteínas utilizam uma grande variedade de dobras, as quais são necessárias para a realização de suas funções biológicas, e demonstra que a prevalência geral das sequências que realizam uma função específica devido a uma determinada dobra é na ordem de 1 em 10^{77} , indicando que dobras funcionais requerem sequências altamente extraordinárias, impossíveis de ocorrer naturalmente (AXE, 2004).

Klaus Dose, em um artigo afirmou que em *“mais de 30 anos de experimentação sobre a origem da vida nos campos da evolução química e molecular levaram a uma melhor percepção da imensidão do problema da origem da vida na Terra, ao invés de levar a uma solução. Atualmente todas as discussões sobre as principais teorias e experimentos no campo terminam em impasse ou em uma confissão de ignorância”* (DOSE, 1988). Assim, sobra poucas alternativas quando se tira de cena estas propostas naturalistas. Nesse contexto, a teoria, ou dogma por assim dizer, que se propõe a explicar tamanha impossibilidade do surgimento natural da vida, a não ser por meio da intervenção de Deus, chamada de Ação Divina ou simplesmente Criacionismo, tem dividido o cenário acadêmico (REISS, 2009).

A possibilidade da ação divina em eventos específicos, sem interferir nas leis da natureza descobertas pelo homem até agora, é defendida por alguns pesquisadores. Francis Collins, renomado pesquisador que foi diretor do projeto internacional responsável pelo mapeamento do Genoma Humano, defende que vida surgiu, mesmo contra as impossibilidades físicas químicas e matemáticas, por meio de ação divina, usando como caminho a evolução e seleção natural, sendo a codificação do DNA a prova contundente da linguagem de Deus na natureza (COLLINS, 2007). Uma proposta de modelo de intervenção divina, defendida pelo físico Robert John Russel, diretor do Centro de Teologia e Ciências

Naturais, se propõe a explicar como Deus pode agir e intervir no mundo material sem, contudo, interferir nas leis da natureza. E a chave para este paradoxo seria a utilização dos princípios de mecânica quântica (RUSSEL, 2009). Para construir seu ponto de vista, Russel destaca que a física newtoniana não é totalmente válida para lidar com o universo, pois este possui um nível quântico intrínseco presente na matéria, afirmando que o mesmo é ontologicamente indeterminista, no que diz respeito sobre o Princípio da incerteza de Heisenberg. Russel considera o nível quântico o modo pela qual Deus pode agir no mundo, uma vez que fornece espaço para sua ação na natureza sem a alteração de suas leis. Ele propõe o modelo de Ação Divina Objetiva Não Intervencionista por meio da Mecânica Quântica (da sigla inglesa QM-NIODA). Neste modelo, estados de superposição emergem e colapsam continuamente em todo o universo, constituindo cada vez um evento aleatório. Deus pode influenciar a função de onda em colapso de forma a obter o resultado que deseja, dentre as possibilidades ontologicamente aleatórias. Uma vez que haja o colapso da onda, o estado escolhido irá refletir no mundo macroscópico, caracterizando assim uma ação não intervencionista divina. A implicação deste modelo é tomar por verdade que o reino de Deus reside invisivelmente na criação, por meio de eventos quânticos fundamentais na condução, que permanecem invisíveis ao mundo macroscópico normal. Portanto, todos os processos que são impossíveis na natureza, como a criação da vida a partir de uma química complexa e posteriormente a evolução das espécies, podem ser interpretadas como o resultado da ação de Deus em nível quântico. Russel afirma que a QM-NIODA é uma base relevante para o desenvolvimento de uma evolução teísta, pois Deus não infringe as leis da natureza por este meio (JUNG, 2018; RUSSEL, 2009).

O Modelo de Russel não é uma unanimidade, e algumas críticas pesam especialmente acerca da ação divina na condução da evolução, e que resultaria na origem da vida. Em síntese, a crítica segue o argumento: se a evolução teísta pretende afirmar que Deus guiou a visão neodarwiniana de seleção/mutação como um processo não direcionado, ou aleatório, então pode ser inferido que

Deus, de alguma maneira, guiou um processo não-guiado e não direcionado (MEYER, S 2019). Por força de lógica, nenhum ser inteligente pode guiar um evento com alto grau de dificuldade de forma aleatória (pois, se é guiado, não pode ser aleatório), e ter como resultado algo complexo e altamente ordenado, como a vida. Por outro lado, a evolução teísta pode conceber o mecanismo natural de seleção/mutação como um processo direcionado a algum objetivo (Deus dirigindo todas as mutações específicas e as etapas impossíveis, no lugar da simples e cega seleção natural). Mas nesse caso, essa concepção representa uma grande afronta à concepção darwiniana de evolução, o que por sua vez constitui um dos pontos fundamentais da teoria do Design Inteligente, que afirma que a criação dos seres vivos por algum ser dotado de inteligência, Deus por exemplo, possui algum propósito, sendo, portanto, uma criação planejada e não um processo aleatório. Aqui cabe um adendo: o Design Inteligente entra em concordância com a evolução teísta no que diz respeito à ação de Deus/Designer sobre a origem da vida, mas não compactua com a aleatoriedade proposta pela evolução teísta, uma vez que para a TDI (Teoria do Design Inteligente), a química da vida revela planejamento e propósito (EBERLIN, 2019).

A ação divina também sofre críticas da parte do TDI, pois um dos argumentos que afronta a TDI sobre o assunto da criação é a relação da ação divina com o princípio da conservação da energia. A crítica é montada sobre os seguintes postulados: (I) “Energia não pode ser formada e nem destruída” e (II) “em um sistema isolado, a energia total permanece constante”. O conceito de que a energia não pode ser criada e nem destruída, (I), vai contra à criação de Deus, pois exclui a atuação divina no plano material, uma vez que elimina a possibilidade de Deus criar algo *ex nihilo* (do nada). Mas esta é uma afirmação com alguma conotação metafísica, pois ainda não é claro, em termos científicos, uma definição cabal, bem como e experimentação concreta, sobre o que é energia. Em relação ao conceito (II) “Em um sistema isolado, a energia total é constante”, é postulado que o único sistema perfeitamente isolado é o próprio universo. Se esta afirmação for verdadeira, podemos pensar que o mesmo não pode sofrer qualquer alteração

como a adição de matéria e energia, uma vez que a adição de energia de forma espontânea e misteriosa em um sistema contrariaria o princípio da conservação de energia. No entanto, os criacionistas não ignoram que a energia em um sistema isolado é constante, mas questionam se o próprio universo é de fato um sistema isolado. A afirmação de que o universo é um sistema isolado é de natureza ainda especulativa (LARMER, 2015). A implicação dessa especulação pode levar a aventar-se a possibilidade de que o universo possa ser um sistema aberto. Sistemas abertos podem sofrer alteração de massa e energia, ou seja, podem ser modificados. Então, ao se considerar o universo como um sistema aberto, pode ser deduzido que Deus tem a capacidade de modificar e criar, como, por exemplo, a vida, adicionando energia e matéria no sistema, e esta ação, segundo essa linha de interpretação, não é contrária às leis científicas que temos atualmente. De uma forma breve, os criacionistas tendem a considerar um princípio quando este é apresentado como uma lei científica, mas tendem a rejeitá-lo quando é apresentado como um conceito metafísico (LARMER, 2015). Aceitar as alegações teístas/criacionistas não compromete ignorar as variadas evidências experimentais, como a conservação de energia em um sistema isolado. Como diz Alvin Plantinga (PLANTINGA, 2011):

“É perfeitamente possível que Deus crie um cavalo adulto no meio da Times Square sem violar o princípio da conservação de energia. Isso ocorre porque os sistemas, incluindo o cavalo, não seriam fechados ou isolados. Por essa mesma razão, não haveria violação do princípio de conservação de energia, que diz apenas que energia é conservada em sistemas fechados ou isolados casualmente. Não diz nada sobre a conservação de energia em sistemas que estão abertos, e, se Deus criou um cavalo *ex nihilo* na Times Square, nenhum sistema contendo esse cavalo, incluindo o universo material, seria fechado.”

A teoria da ação divina entra em choque com o racionalismo naturalista, quando este se apresenta como a única fonte autorizada do conhecimento humano, ao reconhecendo outras esferas de conhecimento. COUTINHO e SILVA

(2013) defendem a tese que este conflito é desnecessário, pois o conflito entre ciência e religião se instaurou por uma concepção demasiadamente estreita de racionalidade e pela crença de que todas as esferas da vida humana deveriam estar submetidas a essa racionalidade.

No presente momento, um artigo recente publicado por JOHNSON e WING (2020), sugere que há fortes evidências que a terra, há cerca de três bilhões de anos, era completamente coberta de água, sem qualquer continente, mudando completamente o panorama naturalista proposto sobre a origem da vida, e ao mesmo tempo dando base para os criacionistas que defendem a ação divina refletir na citação bíblica inicial sobre o princípio da criação do planeta terra e manter em aberto a discussão:

“No princípio, criou Deus os céus e a terra. A terra, porém, estava sem forma e vazia; havia trevas sobre a face do abismo, e o Espírito de Deus pairava por sobre as águas.” (Gênesis 1:1-2, Bíblia SAGRADA, 1969)

A questão que resta não é se o modelo de intervenção divina é incorreto ou simplesmente objeto de fé, e sim por que o modelo naturalista, com tantas dificuldades em suas proposições, continua sendo defendido sem uma análise crítica das evidências científicas. Sem dúvida uma questão em aberto.

2.3 Química computacional e Origem da vida

Com o grande conhecimento científico produzido e a evolução de computadores com capacidade de processamento crescente, o tema da origem da vida ganhou uma outra abordagem de estudo – a de simulações computacionais. As leis da física clássica e moderna e a química podendo ser trabalhadas em computadores potentes, faz com que os pesquisadores busquem maneiras acuradas de simular ambientes, e fenômenos da natureza, através de algoritmos matemáticos complexos. A maioria dos trabalhos publicados sobre a origem da vida, que utiliza simulações computacionais, trabalha com sistemas reacionais, buscando mostrar a viabilidade de determinada rota de obtenção de

algum composto precursor dos blocos fundamentais da vida. Neste t3pico, alguns trabalhos relevantes ser3o comentados com o intuito de mostrar o estado da arte.

Tan e colaboradores descreveram, em um estudo te3rico usando DFT nas bases 6-31G** e 6-311G+**, o mecanismo de forma33o de IMCPA (anidrido carbox3lico-fosf3rico misto intramolecular) a partir de PAA (Figura 13), na presen3a de 3gua (TAN et al., 2004). O esquema de mecanismo de rea33o est3 apresentado na figura 14. Neste esquema, a rea33o sem a presen3a da 3gua exibe uma energia de ativa33o de 19,5 kcal/mol enquanto que em meio aquoso a energia diminui para 9,9 kcal/mol. Destacaram tamb3m a import3ncia de compostos N-fosforil amino3cidos, PAA, na s3ntese prebi3tica, com 3nfase na teoria do RNA World. Os PAA s3o uma esp3cie qu3mica 3nica com muitas reatividades e propriedades, incluindo a capacidade de se auto formar em oligopept3deos. O trabalho de Tan destaca que rea33es prebi3ticas envolvendo o PAA possuem algumas vantagens, como o de ocorrer em condi3es amenas sem nenhum outro catalisador presente no ambiente (caso contr3rio, 3 necess3rio o ambiente ter temperaturas altas e com quantidade baixa ou ser isento de 3gua, ou ser redutivo). Sob tais condi3es, a condensaa3o de amino3cidos ou nucleot3deos 3 aleat3ria e n3o possui muita atividade qu3mica. Em presen3a de 3gua, a hidr3lise dos reagentes e dos produtos da rea33o 3 significativa e a condensaa3o 3 plaus3vel.

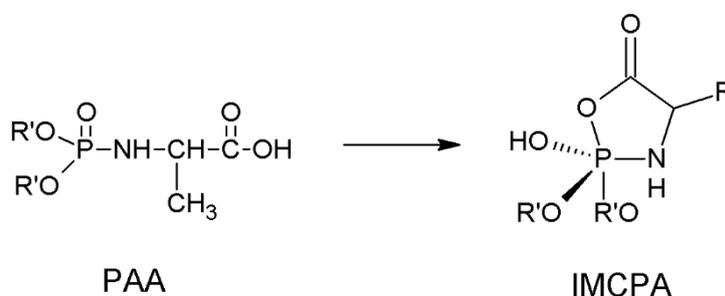


Figura 13: Rea33o estudada por Bo e colaboradores.

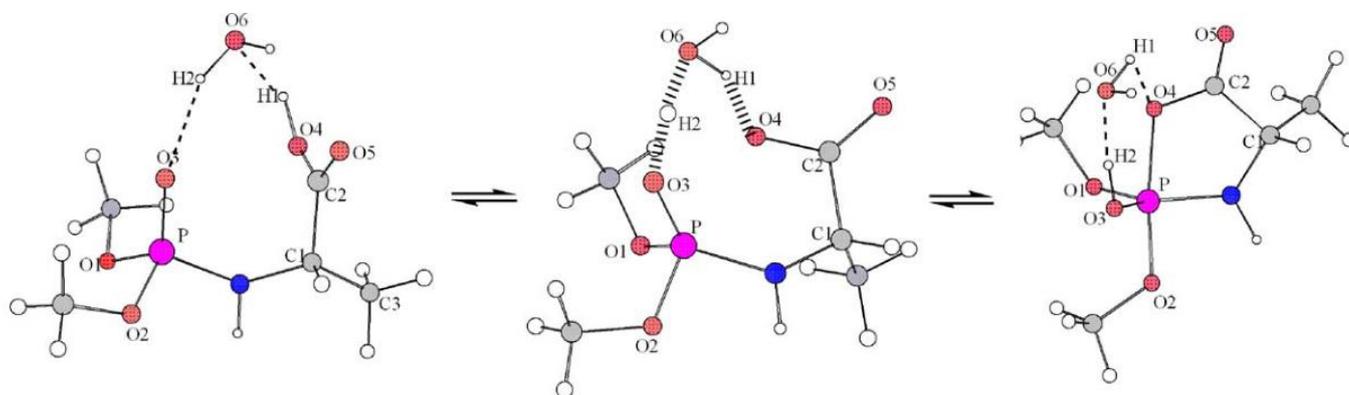


Figura 14: Esquema de mecanismo apresentado por Bo e colaboradores em seu artigo.

Fonte: TAN, Bo et. Al. 2004

Outro exemplo interessante do uso da química teórica na questão do surgimento da vida é creditado aos pesquisadores Debjani Roy e colaboradores (ROY; NAJAFIAN; RAGUE, 2007). Em seu trabalho descreveram mecanismos da síntese de Adenina a partir da molécula AICN com várias etapas, dando ênfase à polimerização do HCN. De começo, Debjani calculou a energia livre de Gibbs, usando o funcional B3LYP na base 6-311G**, da reação de pentamerização do HCN para a formação de Adenina, encontrando um resultado de $\Delta G_r = -93,8$ Kcal/mol, o que indica que a reação é favorável. No entanto, o mesmo cita que a entropia é desfavorável para esta reação, o que não é incluída em cada etapa. Por fim, Debjani mostrou que a síntese de adenina a partir da molécula AICN exibe energias de ativação que variando entre 3 kcal/mol e 38 kcal/mol em torno de 7 a 8 etapas reacionais, com e sem presença de NH_3 e H_2O nos mecanismos.

Um outro trabalho interessante que utiliza química computacional para estudo de compostos com importância à vida está o de Nir Goldman (GOLDMAN et al., 2010). Para ele, a entrega de compostos prebióticos para a Terra, a partir de meteoritos ou cometas, é um mecanismo improvável devido as condições químicas desfavoráveis no planeta e o alto calor causado pelo impacto. No entanto, acredita que a onda de choque produzido pela queda de corpos celestes pode ser um fator que possibilita reações prebióticas. Para seu estudo, Goldman e colaboradores utilizaram simulações DFT-MD (simulação *ab initio* usando DFT

com Dinâmica Molecular), para estudar a contribuição de ondas de choques em sistemas reacionais. Foi simulado velocidades de choques de 5, 6, 7, 8, 9 e 10 Km/s, no tempo de 2 ps, em um sistema com 20 moléculas de H₂O e 10 moléculas de CH₃OH, NH₃, CO e CO₂. Como resultado, Goldman mostrou ser possível a formação de HCN e NH₂COOH e glicina (NH₂-CH₂-COOH), afirmando que, nas condições apresentadas, a formação de ligações C-N oligomérica é favorecida.

Diante de alguns trabalhos comentados neste tópico, vemos a química computacional como uma ferramenta utilizada para explicar situações químicas que é de difícil acesso experimentalmente, assim como sua aplicabilidade em hipóteses ligadas ao tema origem da vida. Sobre o assunto de química computacional, ou química teórica, será abordado com mais ênfase no tópico a seguir.

2.4 Acerca da química teórica

A química teórica é uma ferramenta de apoio na análise e interpretação de dados experimentais trazendo informações que muitas vezes não são possíveis de serem obtidas por experimentos (MORGON, 2001). Diferente de um químico experimental, o químico teórico obtém seus resultados através de equações complexas que descreve o sistema molecular de interesse. Para descrever tais sistemas, o químico teórico se baseia em fundamentos da mecânica quântica e da mecânica clássica. Para a mecânica quântica, o fundamento é a resolução da equação Schrödinger ($\hat{H}\Psi=E\Psi$), utilizando uma função de onda como a principal descrição dos sistemas moleculares. Do ponto de vista da mecânica clássica, os sistemas são descritos em termos de forças Newtonianas e pseudo-potenciais (NAMBA; DA SILVA; DA SILVA, 2008). Por conta da incapacidade humana em obter manualmente os resultados das equações descritoras do sistema de interesse, em um curto espaço de tempo, os computadores são utilizados para desempenhar tal tarefa, tornando-os o principal instrumento de trabalho para o profissional da área.

Os métodos de cálculos em química teórica com abordagem quântica podem ser classificados, de forma simples, em *ab initio* e semi-empírico, tendo na teoria do funcional de densidade (DFT) um método *ab initio* à parte. Para mecânica clássica temos como principais a dinâmica molecular e Monte Carlo. Há também a possibilidade de mesclar métodos quânticos e clássicos, tornando as simulações mais robustas. Esse trabalho, por ser de natureza teórica, usa a abordagem quântica, pelo que será dado mais ênfase neste assunto.

Os métodos *ab Initio*, do latim “desde o princípio”, não utilizam, *a priori*, nenhum parâmetro experimental em suas equações. Esses métodos procuram resolver a equação de Schrödinger dentro dos formalismos da mecânica quântica (LASCHUK, 2005), usando somente as constantes físicas e suas leis. Os métodos semi-empíricos são baseados nos princípios dos métodos *ab initio*, no entanto, usam parâmetros ajustados, oriundos de dados experimentais (LEAL et al., 2010) que melhoram o custo computacional. O método do funcional de densidade (DFT) parte do princípio *ab initio*, porém está fundamentado na densidade eletrônica $\rho(r)$ ao invés da função de onda Ψ . Este último, por ser utilizado neste trabalho, será explicado com mais ênfase a seguir.

2.4.1 DFT (Teoria do Funcional de Densidade)

O princípio da teoria do funcional de densidade (DFT) está atrelado à função de onda de E. Schrödinger, que possui toda a informação de um sistema molecular. A figura 15 descreve um sistema com um núcleo e dois elétrons, que será usado para explicar de uma maneira simples a função de onda.

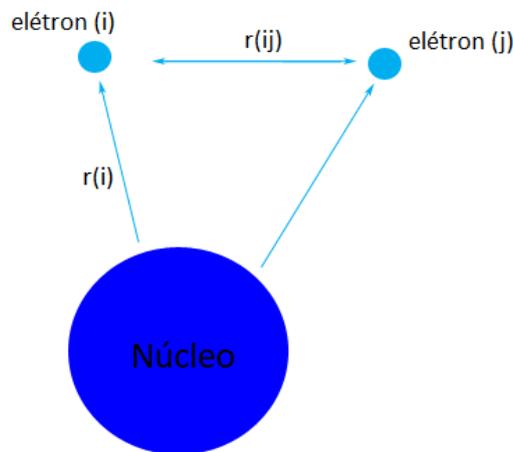


Figura 15: Sistema molecular com um núcleo e dois elétrons, i e j. $r(i)$ é a distância elétron i do núcleo. $r(ij)$ é a distância entre os dois elétrons. Fonte: Earle Silva Araujo Junior.

A função de onda, ilustrado na figura 15, é escrita na equação de Schrödinger $\hat{H}\Psi = E\Psi$. O termo E é a energia eletrônica, \hat{H} é o operador Hamiltoniano e Ψ é a própria função de onda. O operador hamiltoniano é conhecido também como operador energia e tem a forma:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n v(r_i) + \sum_j \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}}$$

Onde:

$$\text{Energia cinética elétron (i): } -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2$$

$$\text{Potencial externo: } v(r_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}}$$

$$\text{Energia potencial de repulsão elétron(i)-elétron(j): } \sum_j \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}}$$

A quantidade $v(r_i)$ representa a energia potencial de interação entre o elétron i e o núcleo, com carga Z_{α} , que depende das coordenadas x_i , y_i e z_i do

elétron sob o núcleo (LEVINE, 2014; PARR; YANG, 1989). Os elétrons podem ser entendidos como pontos no espaço, sendo descritos por notação vetorial. A equação se torna mais complicada quando se tem muitos elétrons pois além de descrever a interação de cada um deles com o núcleo, temos que descrever a interação mútua entre todos os elétrons.

Uma das formas que contorna o problema da função de onda de muitos elétrons é trabalhar com densidade eletrônica, que resume a função de onda de N-elétrons, por exemplo $\Psi(x_1, x_2, x_3 \dots x_n)$, em uma simples densidade de elétrons, $\rho(r)$ (PARR; YANG, 1989). Essa ideia foi proposta por Hohenberg e Kohn a partir de seu trabalho sobre gás de elétrons não-homogêneos. Eles demonstraram que $\rho(r)$ pode determinar o potencial externo e bem como o número de elétrons do sistema pela equação $\int \rho(r) dr = n$ (HOHENBERG; KOHN, 1964). A figura 16 exibe um esquema da diferença em como descrever um sistema com muitos elétrons por função de onda e densidade eletrônica.

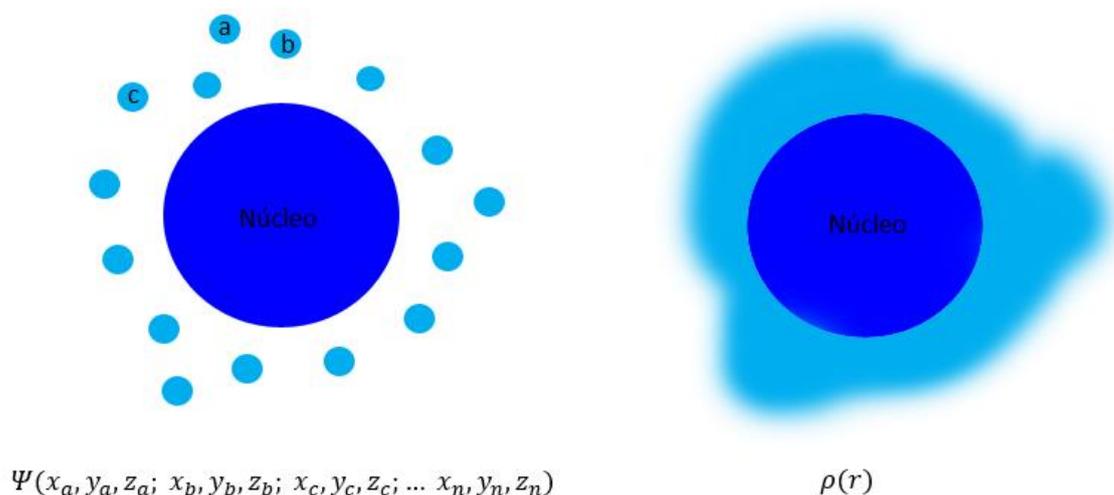


Figura 16: Sistema de muitos corpos descrito por função de onda (esquerda) e densidade eletrônica (direita).

Essa ideia garantiu o prêmio Nobel aos autores, pois demonstrou ser um método acurado para cálculos de propriedades químicas, sendo difundido e usado em diversas áreas, incluindo biológicas e medicinais. O método DFT proporcionou uma diminuição no custo computacional quando em comparação com métodos *ab*

initio tradicionais, como exemplo o HF (Hartree Fock) (MORGON; CUSTODIO, 1995), tornando-o um dos métodos mais usados por pesquisadores atualmente.

2.4.2 Cálculos Computacionais

O desenvolvimento da Química teórica nos últimos 30 anos e o avanço na arquitetura e processamento dos computadores têm tornado os métodos teóricos uma ferramenta indispensável na pesquisa química. Cálculos teóricos permitem prever a energia envolvida em alguns processos químicos com valores muito próximos em relação a valores experimentais. SAEYS e colaboradores (2003), determinaram os valores de entalpias de formação de 58 hidrocarbonetos usando diversos métodos computacionais, obtendo desvios de 0,25 kJ/mol em relação a dados experimentais. MILLER (2003), calculou a energia livre de Gibbs para as espécies SF_n (n=1, 2, 3...) usando o método G2, G3 e DFT, com valores aproximados em relação ao experimental, dando uma excelente previsão na espontaneidade de reações. Jinich apresentou o primeiro método computacional para estimar a energia livre de Gibbs para reações metabólicas, afirmando que a química computacional tem grande potencial para estudos termodinâmicos de todos os metabolismos (JINICH et al, 2014).

Atualmente, tem sido consenso entre os pesquisadores a conclusão de que a química computacional tem se mostrado uma ferramenta indispensável no estudo de sistemas químicos, podendo ser aplicado com grande margem de segurança no cálculo da espontaneidade de reações (OLIVEIRA & HARADA, 2015). Nesse contexto, quando se trata de estudos de caminhos reacionais, a determinação do estado de transição entre reagentes e produtos é de suma importância e tem sido a meta em vários trabalhos. Como exemplo, BOZ (2012), usando a teoria do estado de transição (TS), evidenciou que a barreira energética da reação catalisada por rutênio de alquinos com azidas, para obtenção de triazóis substituídos, é uma via mais fácil de produção, em contraste de outros processos que requerem uma barreira alta de energia.

Nesse sentido, cálculos envolvendo a coordenada intrínseca de reação (IRC-Intrinsic Reaction Coordinate), vem se mostrando grande aplicabilidade para o estudo de caminhos reacionais. Este tipo de cálculo tem a finalidade de fazer uma varredura de energia potencial que vai das moléculas de reagentes até a formação dos produtos usando um TS pré-definido. Neste tipo de estudo, temos o trabalho de Anand Verma (VERMA; KISHORE, 2017), que mostrou a produção de benzeno por 2-hidroxibenzaldeído por vários caminhos reacionais usando cálculos de IRC pelo método DFT, concluindo que a hidrogenação do carbono aromático seguido com a remoção de um oxi-funcional é o caminho mais favorável.

Pelo que foi exposto, a química computacional é uma excelente ferramenta no estudo de reações. Neste trabalho aplicamos seus princípios ao estudo de reações abiossintéticas a partir do HCN, para verificar a viabilidade de algumas etapas. Os métodos e as teorias citados anteriormente foram aplicadas em uma das reações-chave para a formação de moléculas com grande importância na origem da vida, a saber, a polimerização do HCN na formação da molécula de DAMN nas condições terrestres e extraterrestres.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

Simular a reação prebiótica de formação da DAMN, via rota ciânica, por meio de ferramentas de química teórica, e verificar sua viabilidade termodinâmica no surgimento da vida.

3.2. Objetivos específicos

- Modelagem e simulação das rotas de polimerização do HCN, em sistemas reacionais espontâneos prebióticos, em diferentes temperaturas.
- Obtenção de propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas das moléculas participantes das rotas de polimerização do HCN.
- Identificação do estado de transição (TS) das etapas reacionais.

- Quantificar a barreira energética das etapas reacionais, via IRC (Intrinsic Reaction Coordinate).
- Propor, se possível, mecanismos de reação das rotas de polimerização do HCN via Índices de reatividade química e ELF.
- Propor, se possível, rotas alternativas viáveis de polimerização do HCN.
- Verificar a viabilidade das rotas ciânicas propostas na literatura à luz dos resultados obtidos.

4. METODOLOGIA

4.1. Softwares utilizados

Lista de softwares utilizados

- Gaussian 09 versão windows e Linux (Gaussian Inc., 2009)
- GaussView 5.0 (NIELSN; HOLDER, 2009)
- HyperChem versão 7.5 (Hypercube Inc.)
- Gromacs versão 2019.4 (HESS et al., 2008)
- USFC Chimera (PETTERSEN et al., 2004)
- Multiwfn (LU; CHEN, 2011)

4.2. Hardwares utilizados

Os cálculos teóricos foram realizados em PC INTEL®*inside*™QuadCore™ com processadores CORE™i7 (16GB de memória RAM mais 2GB de memória dedicada), em plataforma Windows 10 e Linux, nas instalações do Laboratório de Química Teórica e Computacional (LQTC/UFAM).

4.3. Cálculos realizados

Foi utilizado inicialmente o programa HyperChem 7.5 para desenhar as estruturas das moléculas submetidos aos métodos teóricos (etapa inicial da preparação dos arquivos de entrada, chamados de inputs, de cálculo). As estruturas, uma vez modeladas, foram tratadas via software GaussView 5.0 para cálculos teóricos, em nível DFT com o funcional B3LYP para cálculos de Estado

de Transição (TS), IRC (Intrinsic Reaction Coordinate) e índices de reatividade química. O uso deste funcional é justificado pelo fato de ter um excelente custo computacional em relação aos métodos *ab initio* tradicionais, além de proporcionar excelentes resultados. Passando a etapa do tratamento dos cálculos, o software utilizado para a execução dos cálculos foi o Gaussian 09W.

4.3.1 Estado de Transição (TS)

Para encontrar o estado de transição nas etapas reacionais propostas, foi usado o método QST (Quadratic Synchronous Transit method) (PENG; SCHLEGEL, 1993), que se baseia no antigo método LST (Linear Synchronous Transit). Os dois métodos tentam encontrar regiões de máximos energéticos entre as geometrias de reagentes e produtos, que correspondem ao espaço onde se encontra uma geometria, ou estado, de transição entre os pontos citados. O método QST consiste em fazer uma interpolação quadrática das distâncias internucleares entre reagentes e produtos, enquanto o LST utiliza uma interpolação linear. Em geral, os dois métodos exibem uma curva que mostra a região de máximo energético, diferenciando somente no formalismo matemático.

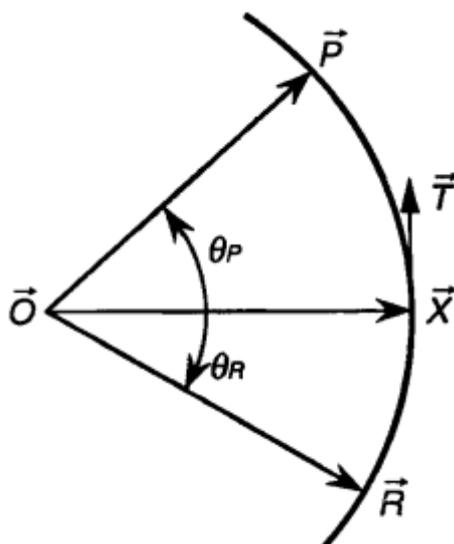


Figura 17: Ilustração de um arco de círculo que liga os pontos de reagentes (R) e produtos (P).

No método QST, o caminho que interliga os reagentes e produtos é descrito como um arco de um círculo (Figura 17) com origem no ponto \vec{O} (PENG; SCHLEGEL, 1993). A partir dessa curva, a tangente normalizada, \vec{T} , que serve como um guia para a região próxima do estado de transição (TS), é calculada pela equação:

$$\vec{T} = a \left[\left(\frac{\vec{P} - \vec{X}}{|\vec{P} - \vec{R}|^2} \right) - \left(\frac{\vec{R} - \vec{X}}{|\vec{R} - \vec{X}|^2} \right) \right]$$

Onde:

$$a^2 = \frac{|\vec{R} - \vec{X}|^2 \times |\vec{P} - \vec{X}|^2}{\left(|\vec{R} - \vec{X}|^2 + |\vec{P} - \vec{X}|^2 - 2(\vec{R} - \vec{X}) \times (\vec{P} - \vec{X}) \right)}$$

Uma vez calculada o vetor tangente e por consequência encontrada a região onde o TS está, o método quasi-Newton é utilizado para completar a otimização que mostra a geometria de TS. Por meio do pacote GaussView, as geometrias modeladas dos reagentes e produtos foram submetidas usando o método QSTn (n=2, 3). O método QST2 usa somente as geometrias de reagentes e produtos (n=2) no input do cálculo, enquanto o QST3 usa as geometrias de reagentes, produtos e uma geometria tentativa para o TS inicial que é usado como esboço (n=3).

Uma vez obtido a geometria de TS, foi usado o cálculo de frequência para verificar sua consistência. Estados de Transições entre reações exibem somente uma frequência negativa, ou modo imaginário. Para tal verificação, a geometria do TS foi submetida ao cálculo de frequência usando o mesmo funcional e base para encontra-lo. Sua validação se dá pela análise de vibrações, onde deve constar uma única frequência imaginária.

4.3.2. IRC (Coordenadas de reação intrínseca)

O IRC é um método desenvolvido por Fukui (FUKUI, 1981b) para estudo de caminhos reacionais. Sua ideia central se baseia em mapear toda a trajetória

de como os reagentes prossegue para a formação dos produtos. Este mapeamento começa do TS, ponto de alta energia em uma reação, e que depois vai descendo através da energia total do sistema molecular. O cálculo de IRC é uma solução da equação diferencial a seguir (MAEDA et al., 2015, FUKUI, 1981b).

$$\frac{dq(s)}{ds} = v(s)$$

Onde q representa as coordenadas cartesianas de massa, s as coordenadas ao longo do caminho reacional e v é o vetor tangente normalizado com autovalor negativo no ponto do TS. O cálculo de IRC dá o resultado único da conexão do TS com seus mínimos, os reagentes e produtos, o que pode quantificar a barreira de energia total a ser vencida para que uma reação ocorra.

Para este cálculo, é necessário a geometria do TS encontrada segundo a metodologia descrita anteriormente. Em seguida, a geometria foi submetida ao cálculo de IRC usando de 30 a 40 pontos em ambas as direções (*Forward* e *Reverse*) usando o método B3LYP/6-31G.

4.3.3 Ordem de ligação (OL) de Mayer

A ordem de ligação (OL) proposto por Mayer é uma extensão do método proposto por Wiberg para métodos semi-empíricos e a análise populacional de Mulliken (MAYER, 1984; BRIDGEMAN et al., 2001). Este método desenvolvido é voltado para métodos *ab initio*, que utiliza a função de onda calculada para estimar a ordem de ligação entre átomos nas moléculas pela equação a seguir:

$$B_{AB}^{Mayer} = \sum_s^A \sum_t^B (PS)_{st} (PS)_{ts}$$

As letras A e B representa dois átomos ligados. Os índices s e t representa a soma dos orbitais atômicos centrados nos átomos A e B. O índice PS indica a sobreposição da população de Mulliken, que de uma maneira mais sucinta, exibi a contribuição de cada par de orbital para a força da ligação química.

Para a obtenção dos resultados de OL Mayer, as geometrias obtidas em cada coordenada do IRC foram submetidas ao cálculo de energia para obtenção da função de onda total. Com o uso do software Multiwfn, a função de onda de cada molécula foi usada para obter os resultados de OL das ligações de interesse durante uma reação. Ao final, foi usado o EXCEL para plotagem gráfica dos resultados de OL da quebra e formação bem como as deslocalizações eletrônicas que ocorrem em uma reação.

4.3.4 Índices de reatividade química

Os índices de reatividade química, que são η (Dureza), μ (potencial químico), χ (eletronegatividade), ω (eletrofilicidade) e N (nucleofilicidade), foram obtidas pela análise das energias dos orbitais HOMO e LUMO (PARR; PEARSON, 1983; KOOPMANS, 1933; DOMINGO et al., 2002), chamados também de orbitais de fronteiras. O índice potencial químico mede a viabilidade da troca de densidade eletrônica do sistema com o ambiente no estado fundamental. Entre duas moléculas, o fluxo de troca de densidade eletrônica acontece da molécula que possui maior potencial químico para o de menor potencial. Sua definição matemática possui a seguinte equação:

$$\mu = \left(\frac{\delta E}{\delta N} \right)_V$$

O termo E é a energia da molécula e N o número total de elétrons. Aplicando uma diferenciação finita na primeira derivada a equação anterior se torna:

$$\mu \approx -\frac{(I + A)}{2}$$

Onde I representa o potencial de ionização experimental e A a afinidade eletrônica da molécula. Usando o teorema de Koopmans, essas energias podem ser aproximadas aos valores energéticos dos orbitais HOMO e LUMO, onde $I \approx -HOMO$ e $A \approx -LUMO$.

O índice de eletronegatividade mede a resistência da molécula em perder elétrons, ou em atrair, sendo relacionado ao potencial químico pela equação.

$$\chi = -\mu = \left(\frac{\delta E}{\delta N} \right)_V \approx \frac{(I + A)}{2}$$

O índice de η (Dureza) está relacionado à reatividade da molécula podendo ser classificada em mais reativa ou menos. Sua expressão está concatenada ao potencial químico pela equação:

$$\eta = \left(\frac{\delta \mu}{\delta N} \right)_V \approx \frac{(I - A)}{2}$$

O índice ω mede a estabilização de uma molécula quando ela adquire carga adicional, definido pela equação:

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta}$$

Por fim, o índice N que permite classificar a molécula em um forte nucleófilo, moderado ou não. Sua expressão se encontra a seguir:

$$N = E_{HOMO}(Nu) - E_{HOMO}(TCE)$$

O termo $E_{HOMO}(TCE)$ é referente ao composto tetracianoetileno, um forte nucleófilo. Todos estes descritores foram obtidos com os valores de energia dos orbitais de fronteira calculados via DFT.

4.3.5 ELF (Função de Localização de Elétrons)

O cálculo de ELF revela a localização de pares de elétrons em regiões presentes nas moléculas através de volumes de densidades (BECKE; EDGEcombe, 1990). Esta função traz a possibilidade de observar a Teoria da repulsão dos pares de elétrons da camada de valência (da sigla inglesa VSEPR), o que para um estudo de reação revela ser uma boa ferramenta para propor mecanismos de reações. ELF é um cálculo topológico, ou seja, abstém de resultados quantitativos, exibindo somente topologias, ou formas.

O cálculo de ELF utilizou as geometrias resultantes do cálculo de IRC. As geometrias selecionadas, de cada etapa reacional, obedeceram ao critério de formação, quebra e deslocalização das ligações entre os átomos de acordo, também, com os resultados de Ordem de Ligação. As geometrias selecionadas, já no formato .wfn, foram levadas ao software Multiwfn para performar o cálculo de ELF, usando a faixa de 0,8 de precisão. Após este processo, os volumes gerados pelo cálculo dentro dessa faixa foram coloridos usando o software USCF Chimera de acordo com os átomos. As figuras finais foram arranjadas de acordo com o caminho reacional de cada etapa da reação.

4.4 Obtenção da energia livre de Gibbs

O resultado termodinâmico de Energia livre de Gibbs (G) foi obtido a partir de cálculos de frequência das moléculas envolvidas em cada etapa da reação. Os funcionais utilizados para tal cálculo foram o B3LYP com as bases 6-31G, 6-31+G (d,p), 6-311G e 6-311+G (d,p) e o funcional M06-2x com base 6-311G e 6-311G+(d,p). Os resultados de energia livre do funcional B3LYP, que será utilizado neste trabalho para outras propriedades, foi analisado juntamente com o M06-2X pois este é desenvolvido para atender cálculos que envolvam propriedades termodinâmicas (ZHAO; TRUHLAR, 2008, 2011).

A avaliação da espontaneidade das reações pela variação da Energia livre de Gibbs de reação, ΔG_r , por métodos teóricos se deu pela aplicação da equação 1 (OCHTERSKI; PH, 2000):

$$\Delta G_r = \sum(\varepsilon_0 + G_{corr})_{produtos} - \sum(\varepsilon_0 + G_{corr})_{reagentes} \quad (\text{equação 1})$$

Os índices ε_0 e G_{corr} são respectivamente a energia eletrônica e a correção térmica da energia livre de Gibbs presentes no resultado do cálculo de frequência.

4.4.1 Energia livre de reação em solução aquosa.

A equação que descreve o estudo de energia livre de reação em solução por via de modelagem computacional está no artigo de (HELLWEG; ECKERT, 2017) e se segue a forma da equação 2:

$$\Delta G_{\text{Solução}} = \Delta E_{\text{gás}} + \Delta G_{\text{Térmico}} + \Delta G_{\text{Solvatação}} \quad (\text{Equação 2})$$

O termo $\Delta E_{\text{gás}}$ pode ser encontrado submetendo as moléculas à cálculos via mecânica quântica de otimização e *single point*, enquanto que $\Delta G_{\text{Térmico}}$ segue a rotina de cálculos de otimização e frequência. Ambos usaram os funcionais e bases citadas no tópico acima, de energia livre de reação.

Os resultados de energia livre de solvatação, $\Delta G_{\text{Solvatação}}$, foram obtidas através de Dinâmica Molecular, com o auxílio e supervisão do Dr. Jonathas Nunes da Silva. Os ácidos bem como o Dímero, Trímero e polímeros foram montados utilizando Automated Topology Builder (ATB), podendo ser acessado pelo site <https://atb.uq.edu.au/index.py>, e para a água foi utilizado o modelo SPC/E. Em todos os casos usamos uma caixa cúbica de 47 nm³ para as simulações. O sistema formado por HCN solvatado em água continha 4527 átomos. O sistema formado por HNC solvatado em água continha 4506 átomos. Para o Dímero solvatado tivemos 5109 átomos. No sistema Trímero solvatado em água continha 5106 átomos. No sistema E1 continha 5556 átomos. Para o sistema *cis*-DAMN e *trans*-DAMN continha 5871 átomos. As simulações de todos os átomos da dinâmica molecular foram realizadas com o campo de força GROMOS96 54A7 (GUNSTEREN et al, 1996; SCOTT et al. 1999; SCHMID, N. et al. 2011) usando o software GROMCAS versão 2019. Para o cálculo das interações iônicas de longo alcance foi usado o método Particle Mesh Ewald (PME) (ESSMANN, U. et al. 1995). As ligações covalentes em que átomos de hidrogênio estão presentes foram restritas pelo LINCS (LINear Constraint Solver) (HESS, B. et al. 1997). Para cada sistema, uma minimização de 50000 passos foi usada seguidas de uma corrida de equilíbrio de 100 a 2 fs de step size. Isto foi seguido pela utilização de ensemble NPT (Pressão/temperatura constante) a 298 K usando 0,5 fs passos de tempo para 10 ns. A pressão (1 bar) foi controlada utilizando o método Berendsen

(BERENDSEN, H. et al. 1984) com um acoplamento a cada 2 ps. A temperatura foi controlada usando o modified Berendsen Thermostat (BUSSI, DONADIO & PARRINELLO, 2007) com acoplamento a cada 0,1 ps.

4.5 Rotas de reação da polimerização do HCN

A rota de polimerização do HCN para a formação de DAMN, descrito em literatura (BARKS et al., 2010; LEVY; MILLER; ORÓ, 1999; SALADINO et al., 2001 HUDSON et al., 2012), mostrado na figura 7, página 28, foi usado como objeto de estudo. Cada etapa reacional foi estudada separadamente nas temperaturas de 298, 273 e 250 K à 1 atm como simulação de ambientes terrestres. A temperatura de 3 K à 0 atm foi escolhida para simulação de ambientes extraterrestres. As fases da matéria simulada foram gás, para uma idealização da reação em uma atmosfera primitiva, e em fase aquosa por conta da possibilidade de a reação acontecer em um lago e/ou oceano primitivo.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Espontaneidade das etapas reacionais de formação de DAMN em fase gás

Neste tópico será descrito a espontaneidade das etapas reacionais da polimerização do HCN para a formação da molécula DAMN. O critério aqui utilizado será o cálculo da energia livre de Gibbs, pois o mesmo mostra se a reação é espontânea ou não pelo valor obtido. Se o mesmo possuir um valor de $\Delta G_r < 0$, (valor negativo), é um indicador de que a reação é espontânea, sem levar em conta fatores cinéticos. Por outro lado, se o resultado apresentar valores de $\Delta G_r > 0$, (valor positivo), a reação não ocorrerá espontaneamente, em quaisquer condições concebíveis. As etapas reacionais de polimerização do HCN para a formação de DAMN que foram modeladas, e cujas variações de energia livre

foram calculados, estão ilustradas na figura 18 e os resultados descritos e comentados nos tópicos seguintes.

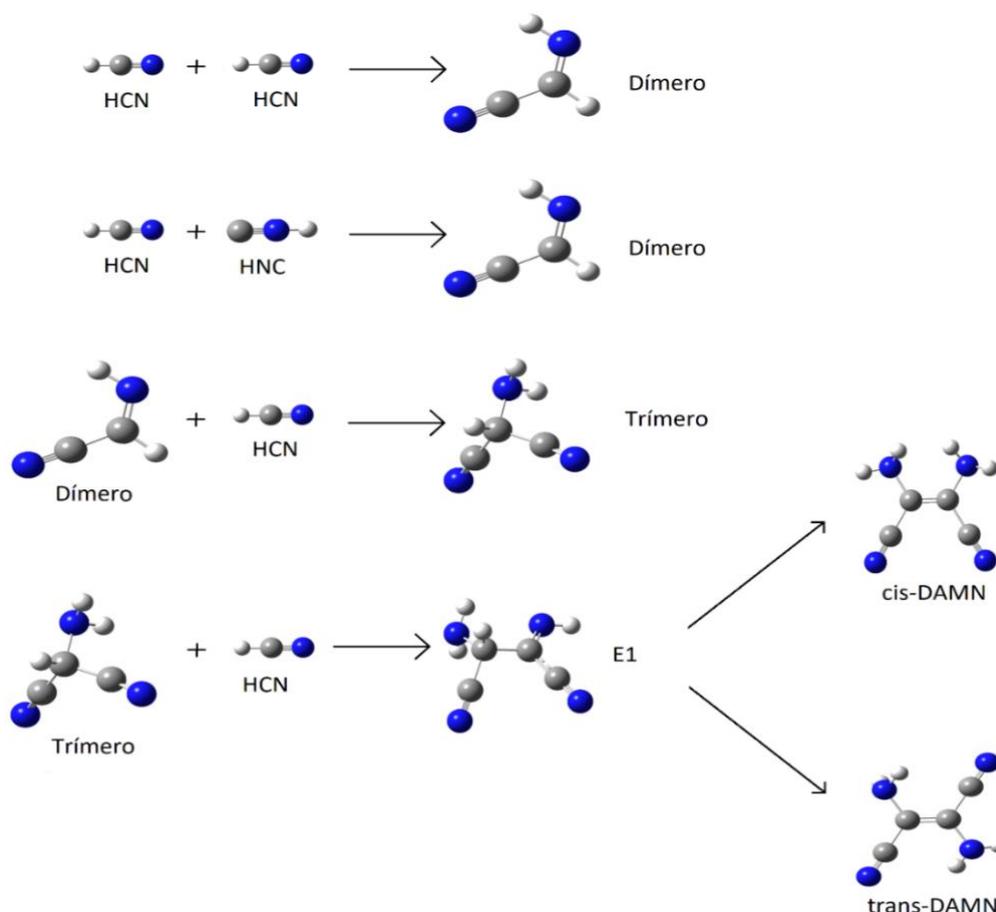


Figura 18: Esquema reacional de formação espontânea das conformações cis e trans-DAMN

5.1.1. Formação do Dímero com monômeros de HCN

Como citado anteriormente, a reação de polimerização em rota cianica se dá somente pela reação entre moléculas de HCN, como mostrado na figura 7, presente na página 21. As moléculas estudadas neste tópico foram modeladas em fase gás, como moléculas isoladas, considerando a possibilidade de reações simples ocorrerem na atmosfera da Terra primitiva. Posteriormente foi realizada uma breve avaliação do comportamento das reações em meio aquoso por conta da possibilidade de as reações ocorrerem também neste meio. Em todos os casos

considerou-se a temperatura como um fator preponderante. Toda a caracterização estrutural de todas as moléculas otimizadas se encontra no Anexo I. Nele consta as distâncias e ângulos de ligação das estruturas estudadas neste tópico

As temperaturas estudadas nesta primeira etapa sobre a espontaneidade da polimerização do HCN, do ponto de vista da energia livre de reação, foram, respectivamente, 298, 273, 250 e 210 K, sob a pressão padrão de 1 atm. Estes parâmetros visam analisar o comportamento da polimerização do HCN para a formação de DAMN em condições ambiente e em condições frias, visto que foi possível o HCN polimerizar, segundo trabalhos experimentais em laboratório citados na revisão bibliográfica, nas condições apresentadas. Concomitantemente, por conta de pesquisas publicadas que tentam explicar a existência de moléculas fundamentais para o surgimento da vida em meio extraterrestre, foi considerada a temperatura de 3 K e pressão de 0 atm (pressão nula) para simular este meio. Estas condições podem, de maneira razoável (ainda que não realisticamente) simular em termos básicos essenciais, o ambiente do espaço sideral como em um meteorito ou cometa, em trânsito.

A primeira reação se trata de adição de monômeros para a formação da molécula $\text{HN}=\text{CHCN}$, nomeada aqui, afim de facilitar o entendimento, de dímero. A tabela 3 a seguir, fornece dados de energia livre de Gibbs para a reação em questão, usando os funcionais B3LYP e M06.

Tabela 3. Valores de ΔG_r (em kJ/mol) para a reação $\text{HCN} + \text{HCN} \rightarrow \text{Dímero}$ em fase gás.

Faixa de temperatura e pressão	B3LYP/6-31G	B3LYP/6-31+G (d,p)	B3LYP/6-311G	B3LYP/6-311+G (d,p)	M06-2x/6-311G	M06-2x/6-311+G (d,p)
298 K, 1 atm	7,30	1,74	17,23	11,89	11,86	12,04
273 K, 1 atm	4,04	-1,53	13,95	8,62	8,58	8,77
250 K, 1 atm	1,05	-4,51	10,97	5,64	5,59	5,78
230 K, 1 atm	-3,82	-7,08	8,39	3,07	3,01	3,23
210 K, 1 atm	-4,06	-9,63	5,84	0,53	0,46	0,68
3 K, 0 atm	-26,42	-32,03	-16,53	-21,80	-21,92	-21,64

Os resultados apresentados pelos funcionais M06 e B3LYP, de maneira geral, apresentaram valores de ΔG_r positivo para a reação nas temperaturas entre 298 e 210 K, indicando claramente uma não espontaneidade da reação de formação do Dímero nestas condições, com exceção dos resultados anômalos exibido pelo método B3LYP/6-31+G(d,p), que acusou valores negativos em temperaturas a partir e abaixo de 273 K. A partir da temperatura de 230 K, o método B3LYP/6-31G também passou a mostrar valores negativos. Todos os demais métodos continuaram apontando não espontaneidade para a reação na faixa de temperatura entre 298 e 210 K, contudo, observa-se na tabela 3 um decréscimo das energias livre de Gibbs no decorrer das colunas de acordo com o aumento da acuracidade dos métodos computacionais utilizados com funções base 6-311G. Mesmo na temperatura baixa de 210K, os métodos mais curados demonstram uma impossibilidade da polimerização inicial do HCN. É possível inferir, dada a diminuição paulatina do ΔG_r , que temperaturas ainda mais baixas possam favorecer essa reação inicial da polimerização do HCN, tornando-o espontâneo, uma vez que todos os métodos exibiram uma espontaneidade da reação na temperatura de 3 K e pressão de 0 atm, um indicador que, em condições extremas, como a do espaço, essa reação é possível ocorrer. Uma conclusão inicial destes resultados indica que, em um planeta quente, como é imaginado as condições da Terra primitiva, não há possibilidade da polimerização do HCN avançar para etapas posteriores. Ou seja, as condições de altas temperaturas em uma sopa prebiótica primordial não favorecem essa rota como sendo algo que naturalmente tenha ocorrido, o que vai de encontro a pesquisas que sugerem a baixa estabilidade de biomoléculas em temperaturas elevadas (BERNHARDT et al, 1984). Nas últimas décadas, autores têm aventado a hipótese de uma terra primitiva muito fria já um seus primeiros anos, como forma de contornar a impossibilidade da existências rotas oriundas do HCN, uma vez que uma terra quente é um impeditivo termodinâmico para diversas reações, inclusive a estabilidade do RNA (HOFFMAN, 2002; MIYAKAWA et al, 2002; MOORE et al, 2002; LEVY et al, 2000; VLASSOV et al, 2005). Contudo, este novo cenário foge ao quadro tradicionalmente apresentado por outros pesquisadores

que apontam para uma terra primitiva muito quente e vulcânica (OPARIN, 1957; TRAIL et al, 2011; CLEMMY et al, 1982; BADA e LAZCANO, 2002).

5.1.2. Formação do Dímero com HCN e HNC

Considerando que as rotas propostas de formação de DAMN, necessitam que exista uma grande quantidade de HCN presente no ambiente, em condições únicas, necessárias à reação, e considerando que, neste caso, é possível que se encontre no meio moléculas isoméricas, a formação da molécula Dímero foi também estudada com o isômero do HCN, o HNC (ácido isocianídrico).

O HNC é uma molécula é altamente instável e difícil de ser encontrada em meio terrestre (se é que é possível encontrá-la naturalmente), no entanto tem sido detectada em meio extraterrestre, como por exemplo nos cometas que viajam pelo espaço e na atmosfera do maior satélite de Saturno, Titã (MORENO et al, 2011). Existe, porém, algumas incertezas sobre a geometria do HNC e o seu estado de menor energia encontrados nas observações astronômicas, estado singlete ou tripleto. Foi avaliado os dois estados de spin, singlete e tripleto, para a reação de formação do Dímero de HCN. Os resultados de ΔG_r para a reação $\text{HNC} + \text{HCN} \rightarrow \text{Dímero}$, (sendo o estado singlete de HNC), se encontram na tabela 4. Os resultados para a reação envolvendo HNC no estado tripleto se encontram na tabela 5.

Tabela 4: Resultados de ΔG_r para a reação HNC + HCN Dímero em fase gás. Molécula de HNC se encontram no estado singlete. Valores se encontram em kJ/mol.

Faixa de temperatura e pressão	B3LYP/6-31G	B3LYP/6-31+G (d,p)	B3LYP/6-311G	B3LYP/6-311+G (d,p)	M06-2x/6-311G	M06-2x/6-311+G(d,p)
298 K, 1 atm	-53,44	-52,48	-33,07	-46,32	-32,44	-40,88
273 K, 1 atm	-56,76	-55,84	-36,39	-49,67	-35,74	-44,20
250 K, 1 atm	-59,78	-58,88	-39,40	-52,72	-38,75	-47,21
230 K, 1 atm	-66,96	-61,51	-42,00	-53,34	-41,34	-49,83
210 K, 1 atm	-70,80	-64,09	-44,57	-57,92	-43,91	-52,40
3 K, 0 atm	-87,32	-86,51	-66,94	-80,32	-66,27	-74,76

Tabela 5: Resultados de ΔG_r para a reação $\text{HNC} + \text{HCN} \rightarrow \text{Dímero}$ em fase gás. Molécula de HNC se encontram no estado tripleto. Valores se encontram em kJ/mol.

Faixa de temperatura e pressão	B3LYP/6-31G	B3LYP/6-31+G (d,p)	B3LYP/6-311G	B3LYP/6-311+G (d,p)	M06-2x/6-311G	M06-2x/6-311+G(d,p)
298 K, 1 atm	-596,25	-603,74	-583,76	-597,01	-587,30	-599,05
273 K, 1 atm	-599,83	-607,37	-587,33	-600,59	-590,84	-602,60
250 K, 1 atm	-603,10	-610,69	-590,58	-603,86	-594,07	-605,86
230 K, 1 atm	-605,92	-613,54	-593,39	-606,68	-596,85	-608,63
210 K, 1 atm	-608,71	-616,37	-596,16	-609,47	-599,61	-611,40
3 K, 0 atm	-633,20	-641,07	-620,62	-633,94	-624,02	-635,80

De acordo com os resultados apresentados nas tabelas 4 e 5 é notório uma mudança na espontaneidade da reação de formação do Dímero, em relação ao sistema anterior em que considera tão somente moléculas de HCN na rota prebiótica. Quando é considerado a presença da molécula de HNC, nos dois estados possíveis de spin, na rota de síntese, o Dímero não só é possível, quanto altamente espontânea. Em termos energéticos, é bem conhecido que o HNC singleto é mais estável que o estado tripleto (e ambos possuem ΔG_r positivo).

A reação com HNC no estado singleto apresentou valores menores, em módulos, de ΔG_r (menos negativos), o que indica que estas reações são algo menos espontâneas que as do estado tripleto, que apresentou valores maiores, em módulos (mais negativos). Ou seja, a síntese do dímero de HCN tem melhor espontaneidade na presença do HCN em estado tripleto. Em contraste, a reação $\text{HNC} + \text{HCN} \rightarrow \text{Dímero}$ se sobressai em espontaneidade em relação a reação envolvendo duas moléculas de HCN. Analisando mais a fundo os resultados da tabela 4 e 5, nota-se que a formação do dímero é favorecido quanto mais baixas forem as temperaturas, como observado pelos valores de ΔG_r diminuir e se tornarem mais negativos.

Em um primeiro momento, é possível inferir que a formação do Dímero é altamente provável pela reação com HNC, e concluir que esta rota teve alta probabilidade em tem ocorrido. Todavia, convém notar que o HNC não é um

composto estável e não se encontra em nenhum estado no planeta Terra, tendo sido detectado, de forma natural, apenas em cometas e outros corpos celestes ou condições altamente controladas (IRVINE et al 2003; MATTHEWS et al, 2006; MOORE et al, 2002). Assim, ainda que seja uma etapa termodinamicamente favorecida, e digna de ser explorada em termos teóricos, em termos terrestres mostra-se inviável sua ocorrência.

5.1.3. Formação do Trímero de HCN

Com a formação da molécula do dímero concluída, o próximo passo é descrever a formação de $(\text{H})_2\text{NCH}(\text{CN})_2$, chamado aqui de Trímero. Sua obtenção se dá pela adição de mais um monômero de HCN no Dímero. Os dados de Energia livre de Gibbs, ΔG_r , da reação $\text{HCN} + \text{Dímero} \rightarrow \text{Trímero}$ estão na tabela 6 a seguir.

Tabela 6: Resultados de ΔG_r para a reação $\text{HCN} + \text{Dímero} \rightarrow \text{Trímero}$ em fase gás. Valores se encontram em kJ/mol.

Faixa de temperatura e pressão	B3LYP/6-31G	B3LYP/6-31+G (d,p)	B3LYP/6-311G	B3LYP/6-311+G (d,p)	M06-2x/6-311G	M06-2x/6-311+G(d,p)
298 K, 1 atm	-22,02	-13,10	-19,35	-10,44	-50,94	-35,33
273 K, 1 atm	-25,69	-16,82	-23,03	-14,16	-54,63	-39,06
250 K, 1 atm	-36,30	-20,25	-26,42	-17,58	-58,02	-42,52
230 K, 1 atm	-32,02	-23,22	-29,37	-20,56	-60,97	-45,47
210 K, 1 atm	-34,96	-26,19	-32,32	-23,53	-63,92	-48,45
3 K, 0 atm	-62,37	-53,70	-59,74	-50,98	-91,36	-75,93

Os métodos B3LYP e M06-2X exibem valores negativos de ΔG_r em todas as condições de temperatura e pressão nas simulações dos ambientes terrestre e extraterrestre. Por conta disso, a reação $\text{HCN} + \text{Dímero} \rightarrow \text{Trímero}$ é perfeitamente espontânea e pode ocorrer naturalmente em quaisquer meios. Nota-se que o abaixamento da temperatura, mais uma vez, propicia uma melhora na viabilidade termodinâmica desta reação, por conta da diminuição da ΔG_r , expresso em valores mais negativos. Mais uma vez, o cenário de um ambiente frio mostra-se ideal para a polimerização do HCN. Convém ressaltar que a etapa

de formação espontânea do trímero, é bem documentada experimentalmente, sempre na presença de aminas e catalisadores em condições específicas, e encontra eco em outros estudos publicados, dando consistência aos resultados encontrados (MATTHEWS, 2006; FERRIS, 1984).

5.1.4. Formação do polímero intermediário E1

Com a formação do Trímero seguiu-se à etapa final deste estudo, a formação das estruturas poliméricas resultante da reação de moléculas de HCN. A simples adição de mais um monômero de HCN à molécula Trímero resultará na formação de um polímero intermediário, como está descrito no mecanismo apresentado por Hudson (HUDSON et al, 2012). Para facilitar o estudo, este polímero foi nomeado de E1. A partir do mesmo intermediário, Hudson apresentou a formação da molécula de DAMN na conformação *cis*, no entanto, será investigado também a síntese da conformação *trans*. A tabela 7 a seguir exhibe os resultados de ΔG_r para a reação HCN + Trímero \rightarrow Polímero E1.

Tabela 7: Resultados de ΔG_r para a reação HCN + Trímero \rightarrow Polímero E1 em fase gás. Resultados se encontram em kJ/mol

Faixa de temperatura e pressão	B3LYP/6-31G	B3LYP/6-31+G (d,p)	B3LYP/6-311G	B3LYP/6-311+G (d,p)	M06-2x/6-311G	M06-2x/6-311+G(d,p)
298 K, 1 atm	2,67	1,02	11,65	10,37	-4,27	0,83
273 K, 1 atm	-1,03	-2,78	7,89	6,58	-8,01	-2,96
250 K, 1 atm	-5,56	-6,26	4,43	3,10	-11,43	-6,45
230 K, 1 atm	-7,39	-9,28	1,44	0,09	-14,41	-9,44
210 K, 1 atm	-10,34	-12,29	-1,55	-2,91	-17,38	-12,44
3 K, 0 atm	-38,06	-40,31	-29,48	-30,84	-45,20	-40,37

Pelo resultado termodinâmico, vemos que o método M06-2X/6-311G foi o único a apontar espontaneidade da reação de formação de E1 em 298 K. Na temperatura de 273 K, o funcional B3LYP com as bases 6-31G e 6-31G+(d,p) e o método M06-2X/6-311G+(d,p) passaram a apresentar valores negativos de ΔG_r , indicando espontaneidade da reação. Somente na temperatura de 210 K todos os métodos apresentaram a mesma tendência na formação de E1. De uma forma

geral, apesar de os métodos divergirem resultados em algumas faixas de temperatura sobre a espontaneidade da reação, nota-se, também, que em ambientes frios a reação se torna mais favorável, como é visto na diminuição do resultado de ΔG_r com o decréscimo da temperatura. Algo já percebido nas etapas reacionais anteriores. As condições que simulam o ambiente não terrestre mantiveram, novamente, valores espontâneos para a reação em todos os métodos utilizados. Em condições de temperatura ambiente em torno de 25°C, ou em valores maiores de temperatura, o polímero intermediário não se formaria, independentemente do método quantum molecular usado para simular a reação.

5.1.5. Formação da Diaminomaleonitrila (DAMN)

Com a estrutura intermediária do polímero E1 formada e seus valores de ΔG_r calculados, seguiu-se à próxima etapa reacional, com enfoque na mudança estrutural para a molécula da DAMN, nas conformações *cis* e *trans*. Os resultados de ΔG_r para a reação Polímero E1 \rightarrow *cis*-DAMN e Polímero E1 \rightarrow *trans*-DAMN se encontram nas tabelas 8 e 9, respectivamente.

Tabela 8: Resultados de ΔG_r para a reação Polímero E1 \rightarrow *cis*-DAMN em fase gás. Valores se encontram em kJ.

Faixa de temperatura e pressão	B3LYP/6-31G	B3LYP/6-31+G (d,p)	B3LYP/6-311G	B3LYP/6-311+G (d,p)	M06-2x/6-311G	M06-2x/6-311+G(d,p)
298 K, 1 atm	-75,89	-56,15	-79,21	-57,71	-73,98	-48,83
273 K, 1 atm	-76,36	-56,14	-79,35	-57,73	-74,21	-48,82
250 K, 1 atm	-76,78	-56,15	-79,47	-57,75	-74,43	-48,82
230 K, 1 atm	-77,14	-56,16	-79,59	-57,78	-74,62	-48,83
210 K, 1 atm	-77,49	-56,18	-79,71	-57,83	-74,81	-48,85
3 K, 0 atm	-79,61	-56,71	-80,62	-58,48	-76,18	-49,34

Tabela 9: Resultados de ΔG_r para a reação Polímero E1 \rightarrow trans-DAMN em fase gás. Valores se encontram em kJ.

Faixa de temperatura e pressão	B3LYP/6-31G	B3LYP/6-31+G(d,p)	B3LYP/6-311G	B3LYP/6-311+G(d,p)	M06-2x/6-311G	M06-2x/6-311+G(d,p)
298 K, 1 atm	-80,68	-52,73	-79,48	-54,81	-76,06	-46,43
273 K, 1 atm	-80,52	-52,77	-79,26	-54,85	-75,58	-46,49
250 K, 1 atm	-72,04	-52,83	-79,08	-54,91	-75,15	-46,56
230 K, 1 atm	-80,29	-52,89	-78,95	-54,97	-74,81	-46,63
210 K, 1 atm	-80,21	-52,96	-78,83	-55,04	-74,48	-46,71
3 K, 0 atm	-80,20	-53,92	-78,73	-56,00	-72,51	-47,74

Os resultados da energia livre de Gibbs ambas as conformações mostraram que são espontâneas em todas as condições descritas. Dos resultados também vemos que o efeito do decréscimo da temperatura não apresenta uma mudança significativa em termos de intensidade de espontaneidade das reações, visto que os valores apresentados nas tabelas 8 e 9 não sofrem grandes alterações e são semelhantes. A formação *cis*-DAMN apresenta, de acordo com os métodos computacionais, alguns valores mais negativos do que a formação *trans*-DAMN, contudo, mais análises serão feitas para que possa endossar, ou não, a síntese preferencial da molécula de DAMN na conformação *cis*. A priori pode-se inferir, sem prejuízo para os resultados, que uma mistura racêmica produziria, com igual rendimento, a molécula de DAMN.

Resumindo todos os resultados deste tópico, vê-se que a polimerização do HCN para a formação do DAMN, em fase gás, necessita de duas condições especiais em ambiente terrestre. A primeira condição é a presença da molécula HNC no ambiente para que as reações possam acontecer espontaneamente. A segunda condição se trata da temperatura em que torna mais favorável a formação de DAMN, que segundo os resultados, devem ser temperaturas baixas. A figura 19, a seguir, ilustra o caminho reacional da polimerização do HCN para a formação de DAMN, do ponto de vista mais favorável em fase gás, de acordo com os resultados de ΔG_r obtidos. Note que a etapa $\text{HCN} + \text{HCN} \rightarrow \text{Dímero}$ não está mais contemplada, pois se mostrou termodinamicamente impossível.

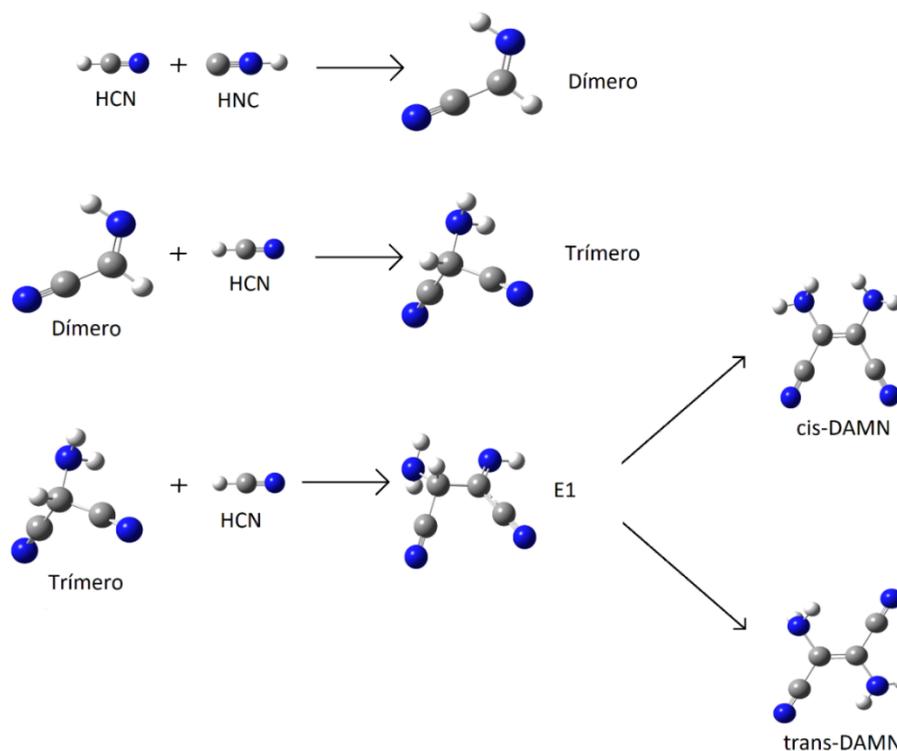


Figura 19: Etapas reacionais espontâneas para formação das conformações *cis* e *trans*-DAMN, segundo os resultados termodinâmicos obtidos.

A seguir será descrito o processo reacional da polimerização do HCN para a formação das moléculas Dímero, Trímero, E1 e as conformações *cis* e *trans* de DAMN. Serão discutidos os índices de reatividade química, as barreiras de energia potencial de cada reação e a ordem de ligação dos caminhos reacionais nos pontos de quebra e formação dos ligantes. Os resultados a seguir somente se baseiam nas reações espontâneas descritas anteriormente.

5.2. Índices de reatividade química, Barreiras energéticas e Ordem de ligação na formação da molécula Dímero em fase gás

Uma investigação dos índices de reatividade química auxilia na compreensão no fluxo de matéria e energia quando duas moléculas reagem, bem como o comportamento de cada molécula durante uma reação. Como descrito na metodologia, pode-se obter esses resultados analisando os orbitais de fronteira HOMO e LUMO das moléculas que estão prestes a reagir. Os resultados apresentados a seguir foram obtidos com a base de cálculo B3LYP/6-31G.

A tabela 10 sumariza para os reagentes formadores do Dímero, os índices de propriedades química tais como η (Dureza), μ (potencial químico), χ (eletronegatividade), ω (eletrofilicidade) e N (nucleofilicidade) das moléculas de HCN e HNC nos estados singleto e tripleto.

Tabela 10: Energia molecular total, orbitais HOMO e LUMO e índices de reatividade química das moléculas HCN e HNC.

Parâmetros	HCN	HNC (triplete)	HNC (singleto)
Energia Total	-93,3924 a.u	-93,1590 a.u	-93,3690 a.u
HOMO	-9,962 eV	-0,474 eV	-8,443 eV
LUMO	0,329 eV	-0,153 eV	0,519 eV
Gap	10,291 eV	0,321 eV	8,962 eV
η (Dureza)	5,145 eV	0,161 eV	4,481 eV
μ (Potencial químico)	-4,817 eV	-0,313 eV	-3,962 eV
χ (Eletronegatividade)	4,817 eV	0,313 eV	3,962 eV
ω (eletrofilicidade)	2,254 eV	0,306 eV	1,751 eV
N (Nucleofilicidade)	-0,801 eV	8,687 eV	0,718 eV

De acordo com a variação da energia entre os orbitais HOMO e LUMO, que estão ilustrados na figura 20, percebemos que o HCN é mais estável do que o HNC nos dois estados, por possuir um valor maior de Gap e pela natureza dos seus orbitais de fronteira. Enquanto o HOMO do HCN tem caráter completamente ligante, o HNC, por sua vez, apresenta caráter antiligante em seus dois estados de spin, o que ilustra a dificuldade de encontrar o HNC no estado natural. Em termos mais detalhados, o HNC triplete é mais reativo que o HNC singleto, como é visto pelos valores de dureza entre ambos. Esta alta reatividade do HNC no estado triplete justifica os altos valores de ΔG_r apresentados na tabela 9. O potencial químico da molécula de HCN é menor em comparação com o HNC tanto no estado triplete quanto no singleto. Esta informação nos diz que o fluxo de elétrons acontece da molécula de HNC para o HCN, quando ocorre uma reação de interconversão entre ambas (HCN \leftrightarrow HNC), o que indica algo acerca da

estabilidade do HCN prevalente na Terra em relação do HNC. Os valores da nucleofilicidade, semelhantemente, endossa a ideia do fluxo de elétrons do HNC para núcleos, que, neste caso, será o HCN, que possuiu o maior valor de eletrofilicidade. Neste cenário reacional, temos o HNC agindo como um doador de elétrons enquanto o HCN é um receptor dos elétrons.

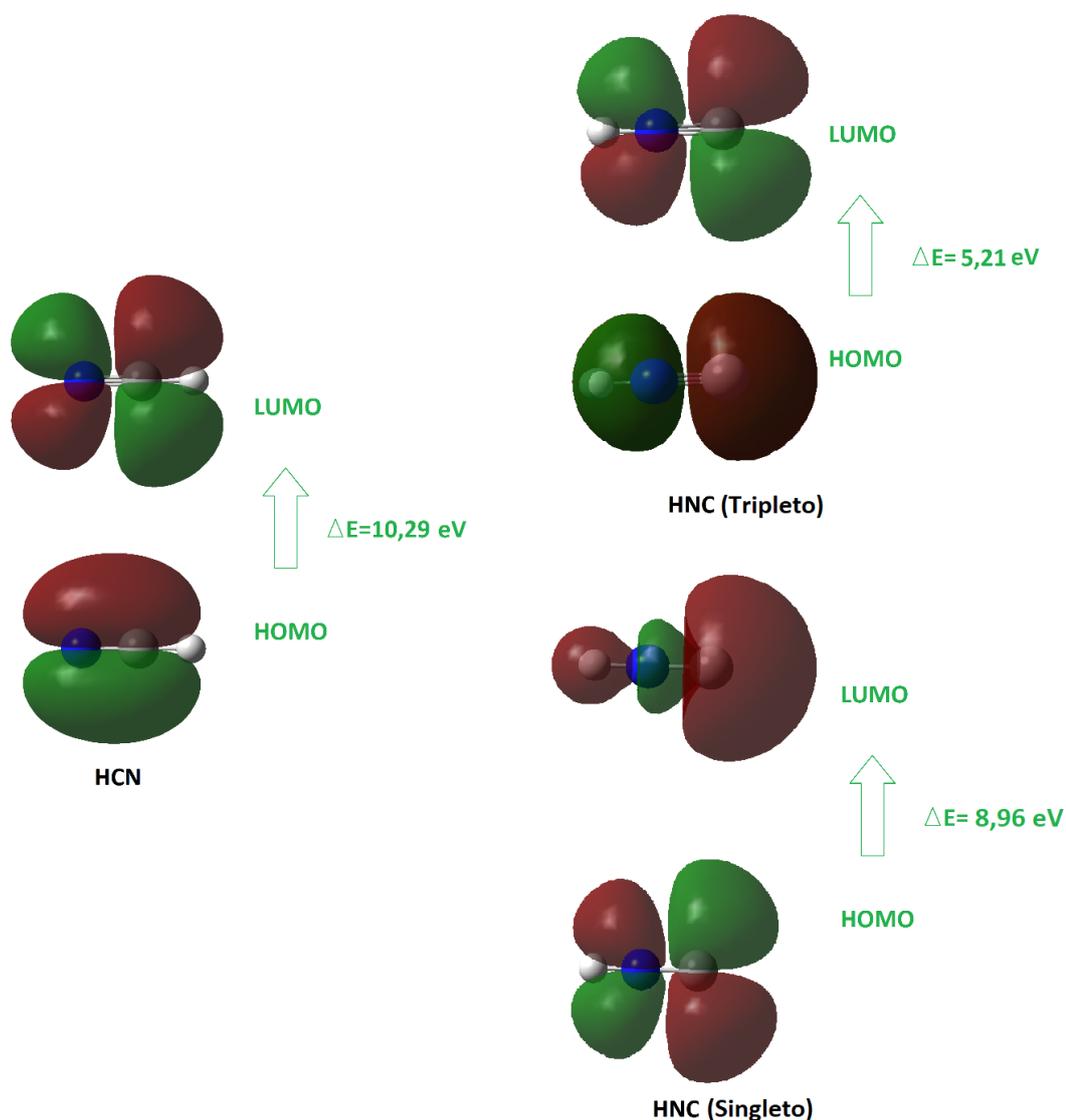


Figura 20: Orbitais HOMO, LUMO e variação de energia entre os orbitais (Gap) para as moléculas HCN e HNC.

Para entender como as duas moléculas em fase gás se aproximam para dar início à reação, foi usado o mapa de potencial eletrostático (MPE) que auxilia

na visualização da distribuição de cargas pela superfície das moléculas usando cores vermelha, azul, amarelo, azul claro e verde (Figura 21). Regiões em vermelho mostra áreas com maiores concentrações de elétrons (carga superficial negativa) e azul exibi regiões com deficiência em elétrons (carga superficial positiva). As tonalidades azul claro e amarelo mostram respectivamente cargas parcialmente positivas e negativas. Verde representa uma ótima distribuição eletrônica pela molécula.

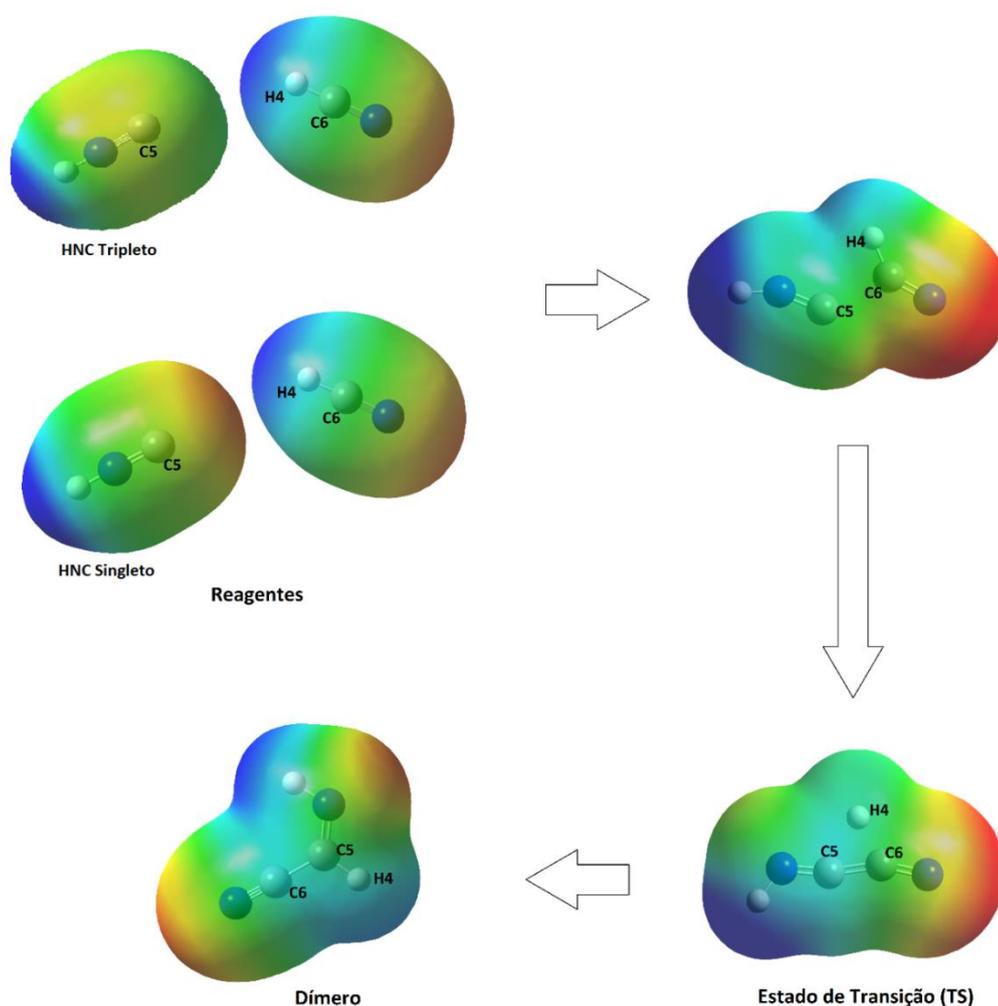


Figura 21: Mapa superficial de potencial eletrostático para a reação de formação da molécula Dímero ($\text{HCN} + \text{HNC} \rightarrow \text{Dímero}$).

Na Figura 21 percebemos que os elétrons livres presentes em C5 do HNC no estado singleto, dão origem a uma superfície negativa com carga de -0,047

a.u. O hidrogênio H4 do HCN exibe uma superfície positiva com carga de 0,059 a.u. A atração entre ambas se dará por essas duas regiões para o início da formação do Dímero. Na molécula de HNC no estado tripleto é visto uma densidade de elétrons sob o nitrogênio com carga de -0,025 a.u, enquanto que no C5 apresenta carga positiva de 0,009 a.u. Nesse cenário, as regiões da molécula de HNC no estado tripleto que pode atrair o átomo H4 do HCN, se encontram nos arredores do átomo de nitrogênio. Quando as duas moléculas se atraem mutuamente, HCN e HNC, é dado o início do processo de reação, onde fatores energéticos e cinéticos entram em ação. Elas irão reagir até alcançar um Estado de Transição (TS), que é o ápice energético entre reagentes e produtos.

Conhecendo o estado de Transição é possível quantificar, através do cálculo de IRC, descrito na metodologia, o quanto de energia total é necessária para que a reação ocorra. A caracterização estrutural do TS encontrada, como distância de ligação e ângulos dos átomos bem como as frequências apresentadas por ele, se encontra no axeno II. O TS encontrado apresenta somente uma frequência negativa, o que valida a estrutura encontrada.

A figura 22 mostra uma varredura de energia total da reação $\text{HNC} + \text{HCN} \rightarrow \text{Dímero}$ onde os pontos A, B e C representa os reagentes, TS e produto respectivamente. Como a rotina de cálculo para encontrar o TS de uma reação não permite definir estados de spin para uma molécula específica, o resultado encontrado será avaliado de uma forma geral, pensado em HNC singleto e tripleto. Pela figura 22, notamos que a barreira energética para esta reação é de 35 kcal/mol, considerada uma barreira de energia alta. Do estado de transição até a formação do Dímero a energia decai em 84 kcal/mol. O dímero formado se mostra mais estável, uma vez que a diferença energética entre o produto formado e os reagentes é de 49 kcal/mol em comparação ao sistema inicial.

Para descrever em termos de quebra e formação de ligação, o gráfico 1 exibe as Ordens de Ligação de Mayer durante cada etapa da reação (LENDVAY, G. 1988). Na figura 21 encontra-se a numeração dos átomos das moléculas utilizada na modelagem da reação. Pelo gráfico é evidenciado que C5 da molécula

de HNC ataca primeiro o C6 do HCN, como é visto pelo crescimento rápido da ordem de ligação C5-C6. À medida que esta ligação é formada, acontece o enfraquecimento de H4-C6 e aos poucos o aparecimento de H4-C5. Ao atingir o ponto do TS (Coordenada de reação 31), a ligação entre os carbonos já é formada. Após o TS, a formação da ligação H4-C5 e a quebra de H4-C6 acontece rapidamente. Uma análise mais profunda, revela que a ligação C5-C6 é uma etapa rápida da reação e a quebra de H4-C6 para a formação de H4-C5 é uma etapa lenta.

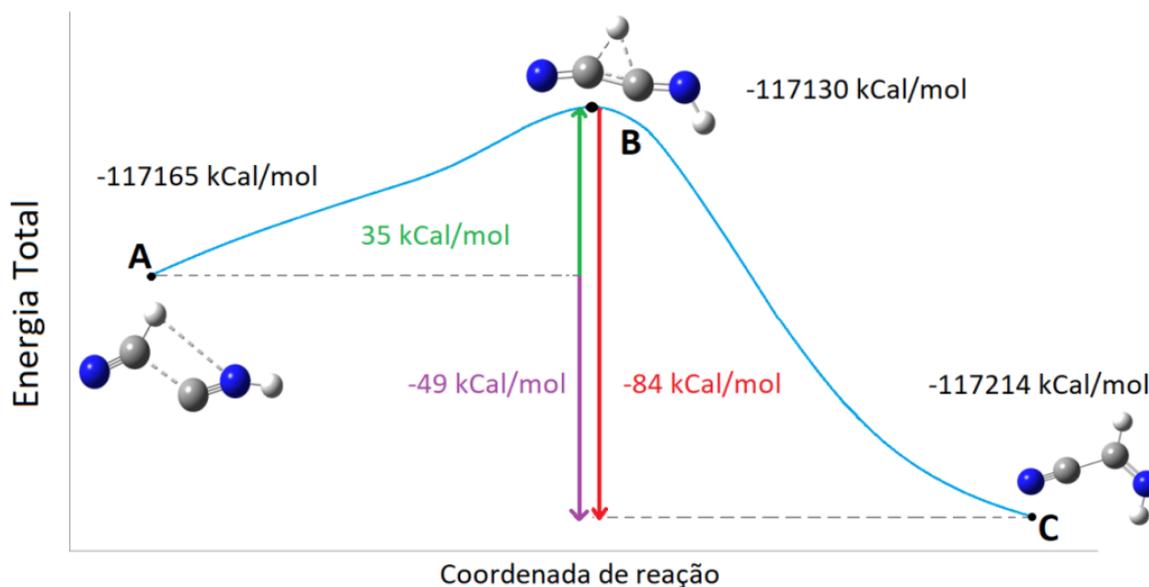


Figura 22: Varredura de energia total da reação de formação da molécula Dímero usando o cálculo de IRC.

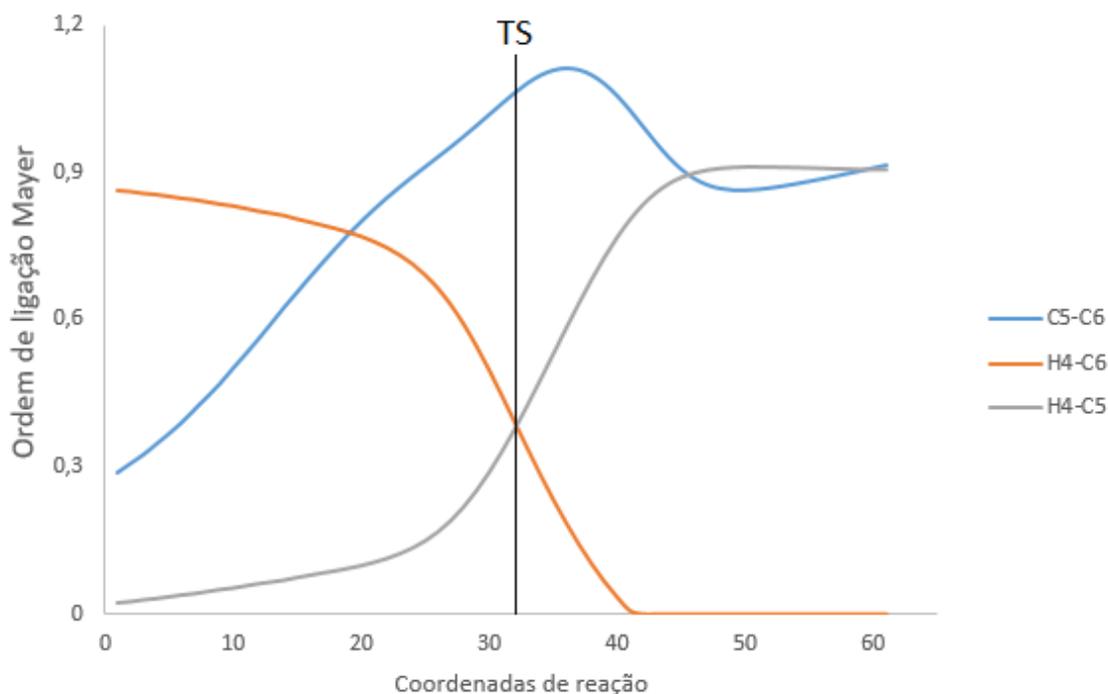


Gráfico 1: Ordem de ligação de Mayer para a reação de formação do Dímero.

Uma possível proposta de mecanismo de reação, baseado nos resultados computacionais se encontra na figura 23.

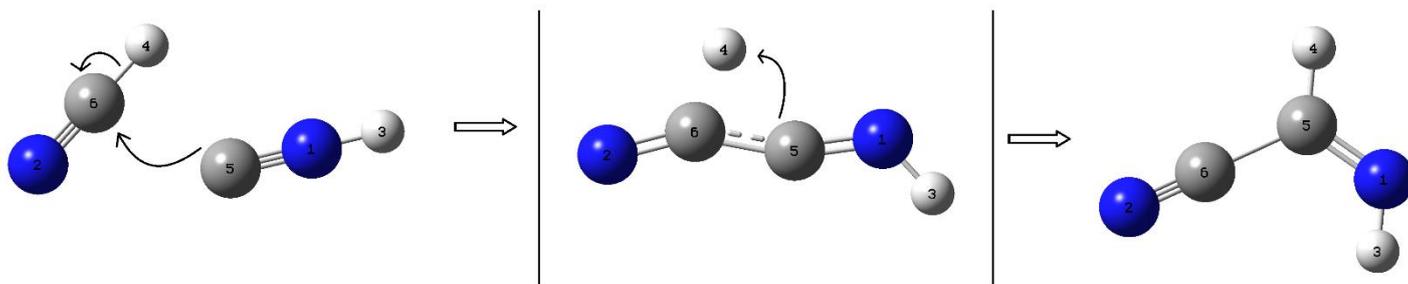


Figura 23: Proposta de mecanismo de reação da formação da molécula Dímero a partir da reação entre HNC e HCN.

Este mecanismo é concatenado às informações exibidas nos Índices de Reatividades Química juntamente com a Ordem de Ligação, que aponta o HNC como doador de elétrons e o HCN como o seu receptor. A molécula de HNC ataca o carbono do HCN para que ocorra a ligação entre eles, o que deixa o átomo de hidrogênio “solto” ao atingir o estado de transição (TS).

Uma outra forma de visualizar esta proposta de mecanismo é usando o cálculo de ELF. No diagrama ELF é possível observar o comportamento eletrônico do sistema, tais como a formação de uma ligação e/ou os pares de elétrons isolados existentes ou formados durante a reação. A figura 24 exhibe este método de cálculo aplicado na reação de formação do Dímero. Observa-se o comportamento eletrônico presente no carbono da molécula de HNC, passo a passo, atacando, ou transferindo, para a molécula de HCN, sua carga eletrônica, o que finaliza na formação da ligação simples entre os carbonos C5-C6. É notório também, a modificação do volume, onde estão presentes os elétrons isolados nos nitrogênios das moléculas de HCN e HNC ao decorrer da reação. Ambos os métodos computacionais corroboram para a proposta de mecanismo de reação para a formação do Dímero descrito anteriormente.

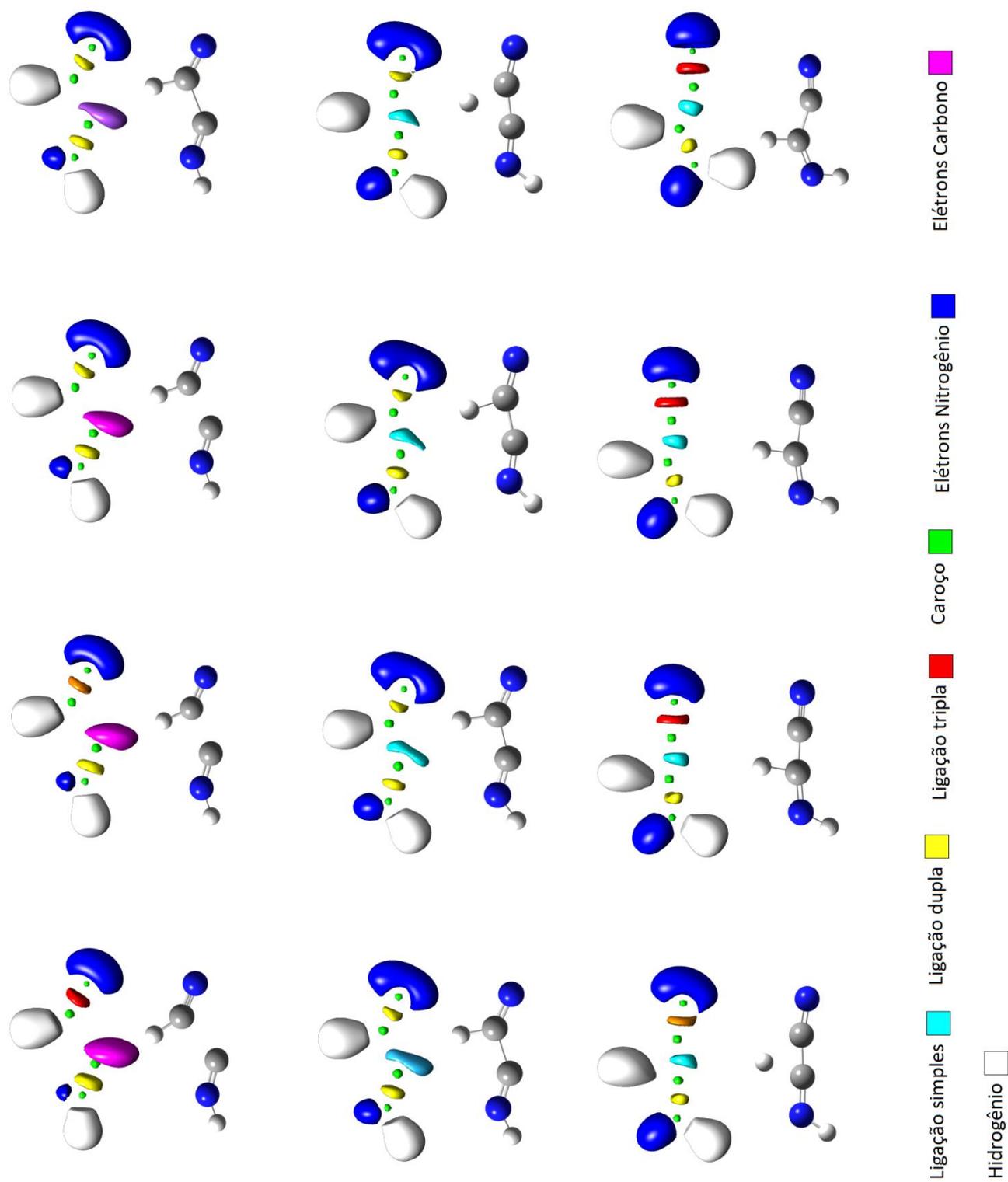


Figura 24: Comportamento eletrônico da reação de formação do Dímero pela perspectiva do cálculo de ELF.

As descrições dos processos reacionais a seguir não são diferentes do comentado neste tópico. Portanto, as demais descrições dos resultados de outras etapas reacionais serão feitas de uma maneira direta, para não se tornar algo repetitivo e tedioso.

5.3. Índices de reatividade química, Barreiras energéticas e Ordem de ligação da formação da molécula Trímero em fase gás.

A formação do trímero se dá pela reação entre o Dímero e o monômero de HCN. A tabela 11 a seguir exibe os índices de reatividade química das moléculas HCN e Dímero.

Tabela 11: Energia molecular total, orbitais HOMO e LUMO e índices de reatividade química das moléculas HCN e Dímero.

Parâmetros	HCN	Dímero
Energia Total	-93,3924 a.u	-183,8017 a.u
HOMO	-9,962 eV	-8,197 eV
LUMO	0,329 eV	-0,182 eV
Gap	10,291 eV	8,015 eV
η (Dureza)	5,145 eV	4,008 eV
μ (Potencial químico)	-4,817 eV	-4,190 eV
χ (Eletronegatividade)	4,817 eV	4,190 eV
ω (eletrofilicidade)	2,254 eV	2,190 eV
N (Nucleofilicidade)	-0,801 eV	0,964 eV

Pelo valor de gap (Tabela 11 e Figura 25), percebemos que o HCN é um pouco mais estável que o Dímero. O parâmetro de dureza mostra um valor menor para o Dímero, informando que ela é mais reativa do que o HCN. Pelo potencial químico, observamos que o fluxo de elétrons se dá a partir do Dímero para o HCN em uma reação entre as duas moléculas. Isto corrobora com a informação de eletrofilicidade da molécula de HCN e nucleofilicidade do Dímero. O que

concluimos destes resultados é que o dímero é quem primeiro realiza o ataque à molécula de HCN, resultando na formação do Trímero.

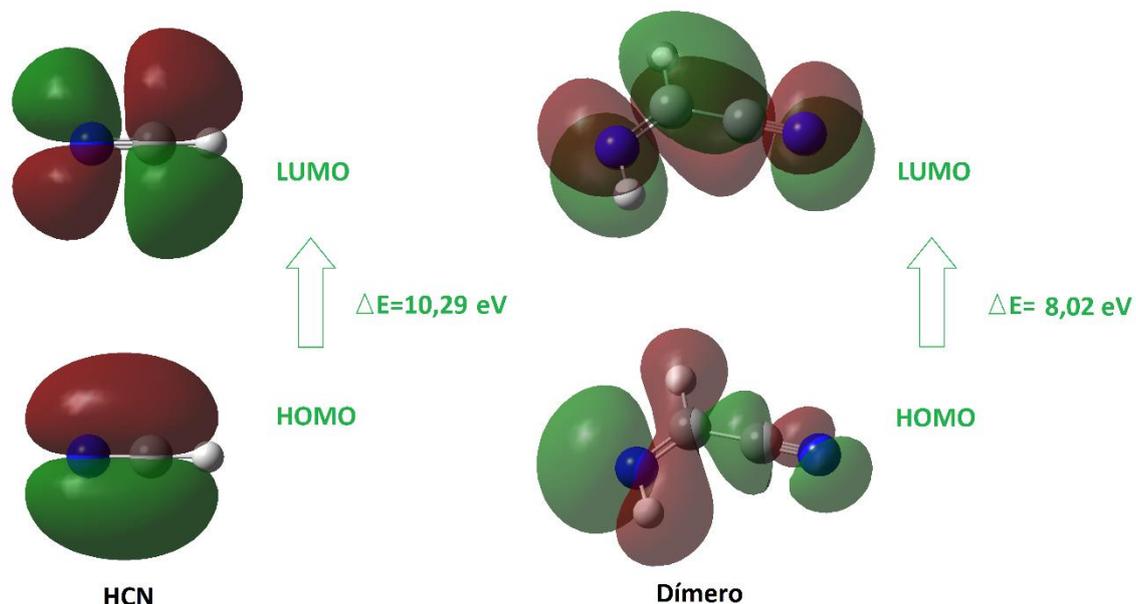


Figura 25: Orbitais HOMO, LUMO e variação de energia entre os orbitais (Gap) para as moléculas HCN e Dímero.

Pelo mapa de potencial eletrostático (Figura 26) vê-se a atração do par de elétrons livres do N1, com carga negativa de $-0,042 \text{ a.u.}$, com a região positiva do grupo H3-C7 com carga de $0,059 \text{ a.u.}$. No estado de transição formado nota-se muitas regiões positivas entre a ligação C5-C7 devido à sua formação. O trímero formado possui regiões eletronegativas nas superfícies dos nitrogênios e uma região eletropositiva pelo meio da molécula devido aos hidrogênios.

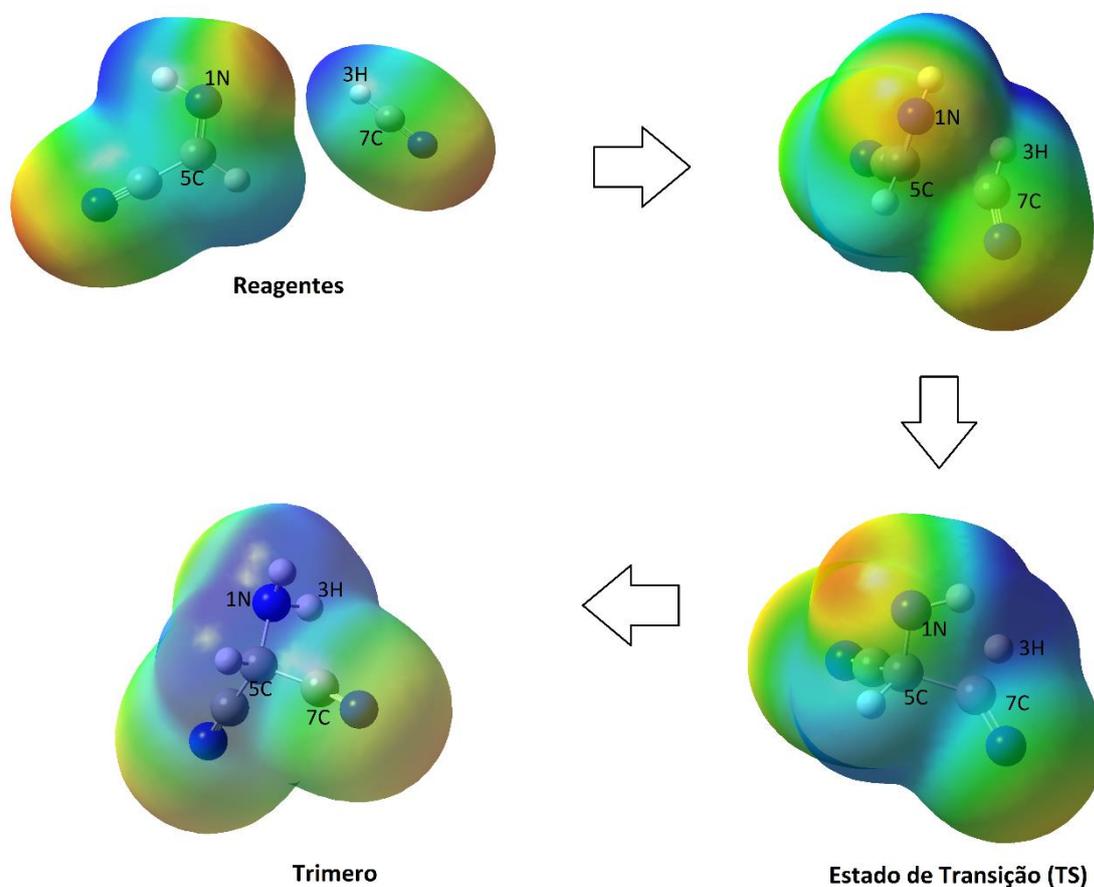


Figura 26: Mapa superficial de potencial eletrostático para a reação de formação do Dímero.

A caracterização estrutural do estado de transição se encontra no Anexo II. Neste anexo, pode ser visualizado a presença de uma única frequência negativa, o que nos confirma o TS para esta reação. A Figura 27, a seguir, ilustra o caminho reacional para a formação do Trímero, dos reagentes, TS e o produto. Dos resultados, observa-se que a reação somente ocorrerá se vencer uma barreira de energia potencial de 52 kCal/mol, um valor pouco elevado em comparação com a formação do Dímero. A reação segue e a energia decai 109 kcal/mol até a formação do produto, em um processo exotérmico. Comparando a energia do sistema inicial (reagentes) e final (produtos), vemos uma queda energética de 57 kCa/mol, mostrando grande estabilidade para o Trímero formado.

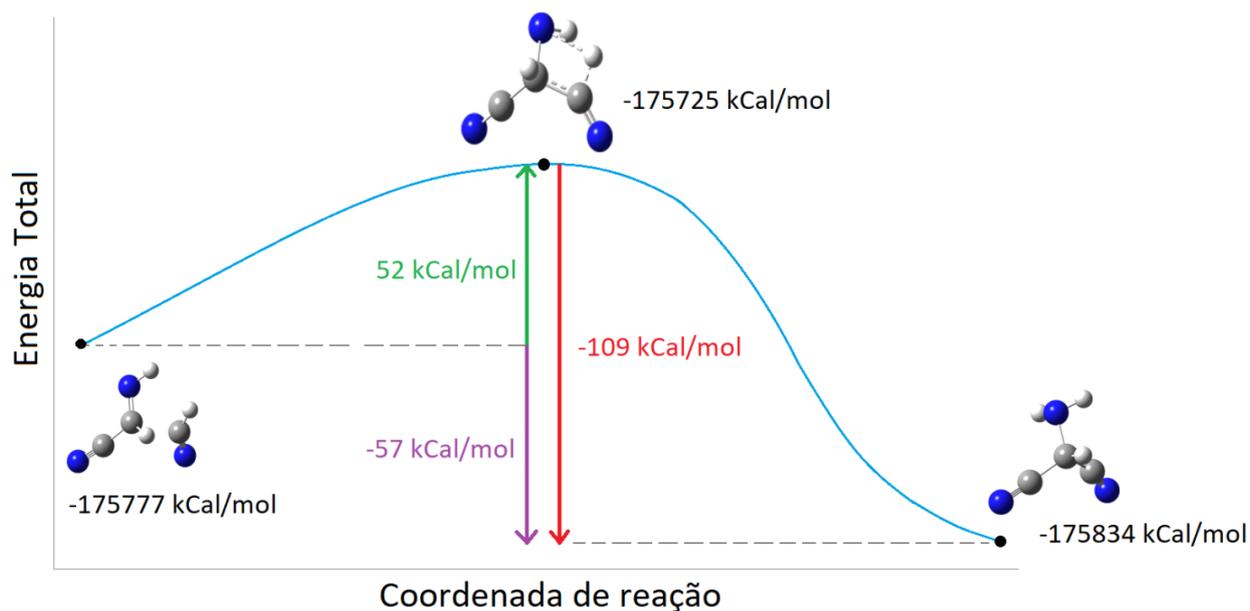


Figura 27: Varredura de energia total da reação de formação do Trímero usando o cálculo de IRC.

O gráfico 2 mostra a Ordem de Ligação durante a reação. Pelo resultado, a deslocalização eletrônica da ligação N1-C5 ocorre ao mesmo tempo que acontece a interação C5-C7. Durante essa etapa, a ligação H3-C7 é enfraquecida lentamente. No ponto TS (Coordenada de reação 41), é visto que a ligação C5-C7 está mais presente e a dupla ligação que existia em N1-C5 é substituída por uma ligação simples o que expõe ainda mais uma região eletronegativa sob o N1. Neste ponto, o N1 consegue capturar o H3 à medida que H3-C7 é enfraquecido, como é visto na ordem de ligação N1-H3 e H3-C7 após o estado de transição. Durante a reação, a formação de C5-C7 é a etapa rápida da reação. A formação de N1-H3 e a quebra de H3-C7 são as etapas lenta.

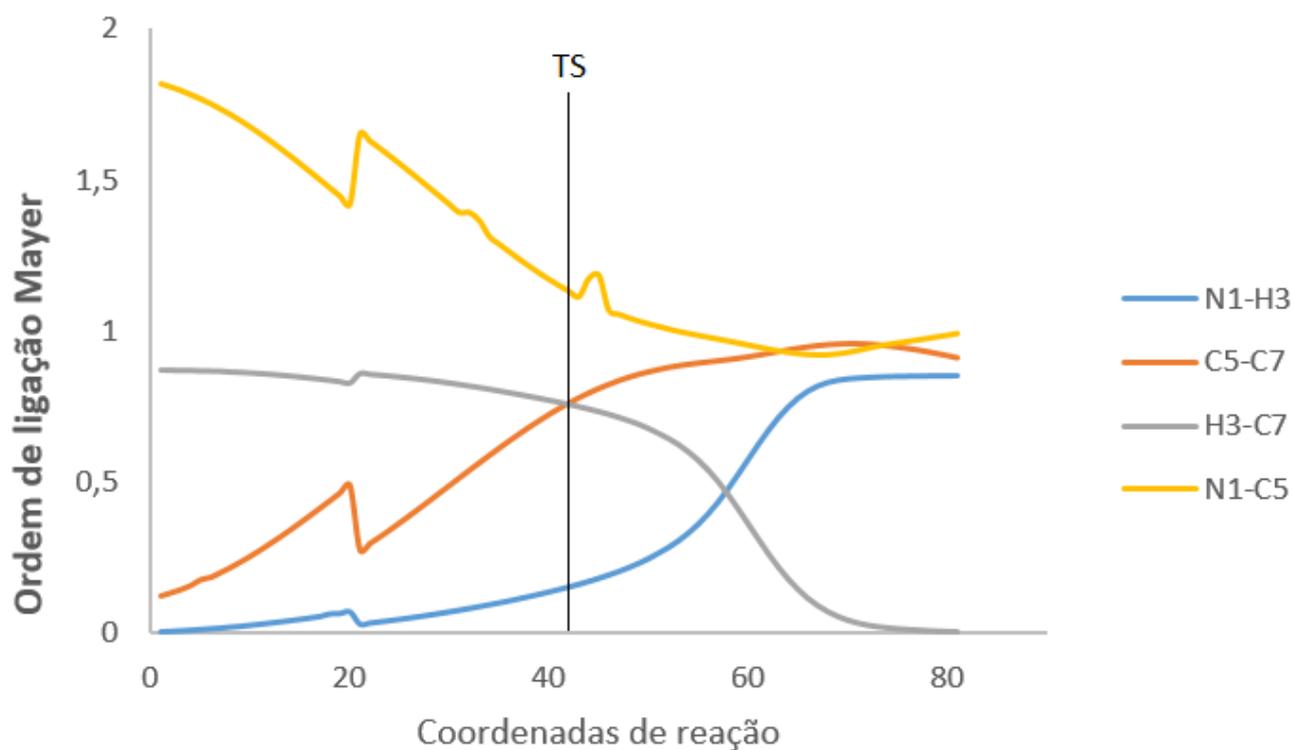


Gráfico 2: Ordem de Ligação Mayer para a reação de formação do Trímero.

O mecanismo proposto para a formação do Trímero, com base nos resultados discutidos acima, se encontra na figura 28. Nele, podemos observar o Dímero atacando a molécula de HCN, como visto na discussão acerca da reatividade química, para a formação da ligação entre as duas moléculas. Com o hidrogênio “solto” da molécula de HCN, a etapa final da formação do Trímero é com a captura daquele pelo átomo N1.

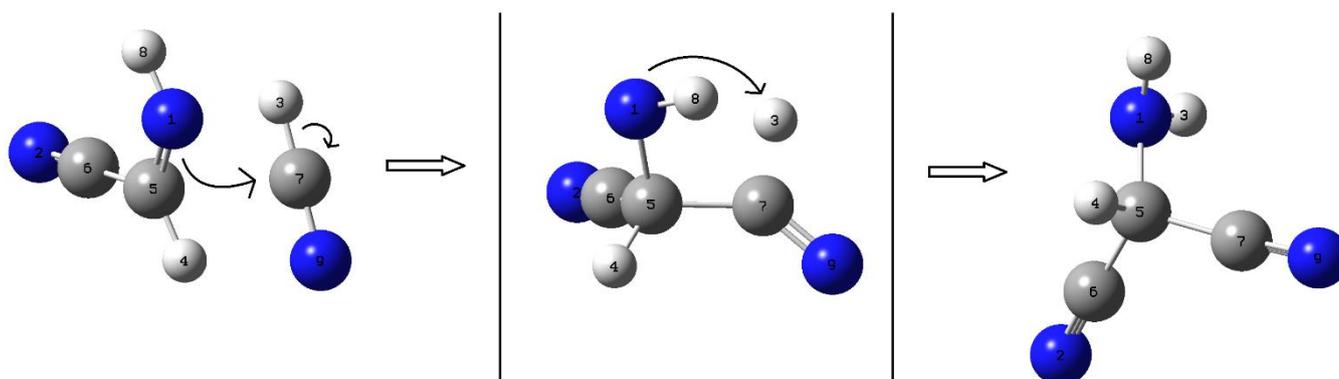


Figura 28: Proposta de mecanismo de reação da formação da molécula Trímero a partir da reação entre Dímero e HCN.

. O comportamento eletrônico desta proposta reacional pode ser visualizado pelo cálculo de ELF apresentado na figura 29. Neste, podemos ver a deslocalização eletrônica das ligações N-C das moléculas Dímero e HCN, bem como o aparecimento da ligação C5-C7 como um pequeno ponto, na passagem de imagem I2 e I3.

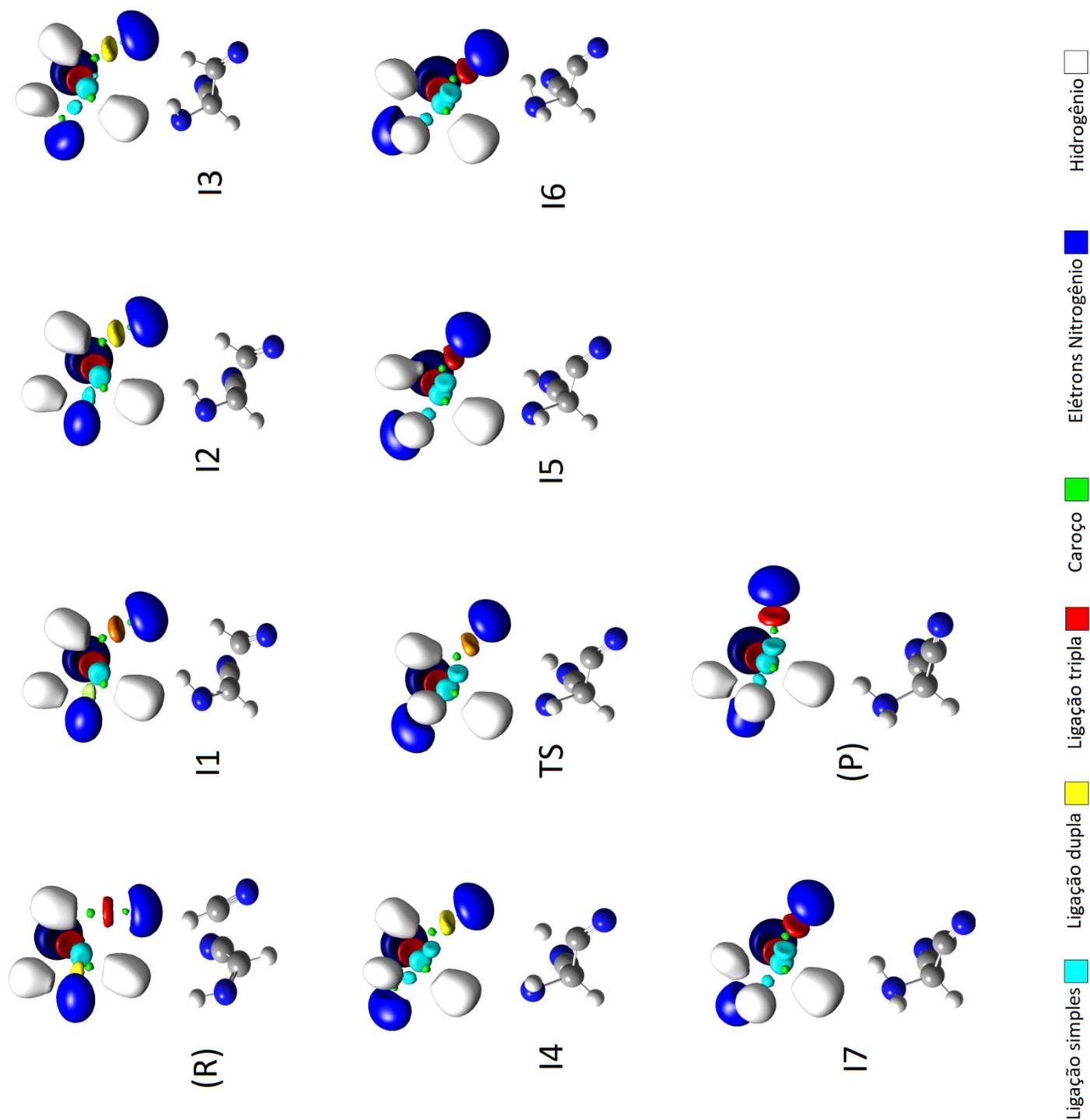


Figura 29: Comportamento eletrônico da reação de formação do Trímero pela perspectiva do cálculo de ELF.

5.4. Índices de reatividade química, Barreiras energéticas e Ordem de Ligação da formação do polímero intermediário E1 e as conformações de DAMN

A formação do polímero intermediário E1 se dá pela reação entre a molécula Trímero e o monômero de HCN. A Tabela 12 a seguir exibe os resultados dos índices de reatividade química e as energias dos orbitais HOMO e LUMO.

Tabela 12: Energia molecular total, orbitais HOMO e LUMO e índices de reatividade química das moléculas HCN e Trímero.

Parâmetros	HCN	Trímero
Energia Total	-93,3924 a.u	-280,2237 a.u
HOMO	-9,962 eV	-7,644 eV
LUMO	0,329 eV	-0,801 eV
Gap	10,291 eV	6,843 eV
η (Dureza)	5,145 eV	3,422 eV
μ (Potencial químico)	-4,817 eV	-4,222 eV
χ (Eletronegatividade)	4,817 eV	4,222 eV
ω (eletrofilicidade)	2,254 eV	2,605 eV
N (Nucleofilicidade)	-0,801 eV	1,517 eV

Dos resultados de Gap (Tabela 12 e Figura 30) e dureza, percebemos que a molécula Trímero é mais reativa do que o HCN. Pelo potencial químico, observamos que o fluxo de elétrons flui do Trímero para o HCN em uma reação entre ambas. Nesta reação, vemos que o índice de eletrofilicidade do Trímero é um pouco maior que do HCN o que indica também que ele tem uma preferência por elétrons. No entanto, a molécula de HCN apresenta uma maior eletronegatividade, o que mostra maior capacidade em atrair e acomodar elétrons mais favoravelmente do que o Trímero. Como o índice de nucleofilicidade do Trímero ser maior, podemos afirmar que este é o doador de elétrons e o HCN é o receptor. Conclui-se desses resultados que o Trímero é quem inicia o ataque à

molécula de HCN para a formação do Polímero E1, o que também é visto nas reações anteriores.

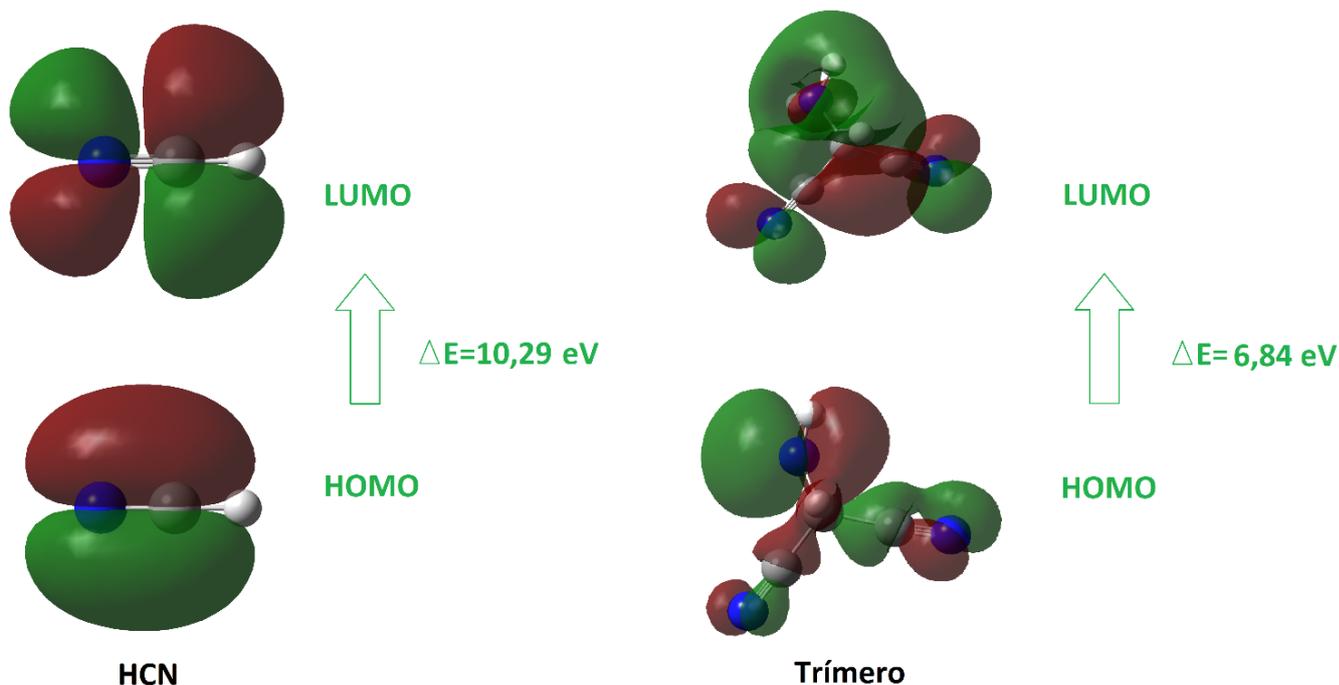


Figura 30: Orbitais HOMO, LUMO e variação de energia entre os orbitais (Gap) para as moléculas HCN e Trímero.

Pelo mapa de potencial eletrostático (Figura 31) observa-se que a região eletropositiva do HCN (C10-H11) pode se aproximar das regiões mais eletronegativas do Trímero (regiões com o grupo CN, com carga de aproximadamente $-0,047 \text{ a.u.}$) para iniciar a reação. Percebe-se que a adição de HCN ao Trímero resulta na diminuição da região eletropositiva que é vista no meio da molécula, e conseqüentemente em uma melhor distribuição eletrônica. O estado de Transição formado, por sua vez, apresenta regiões eletronegativas devido os elétrons livres dos nitrogênios, e uma região eletropositiva devido o hidrogênio H11.

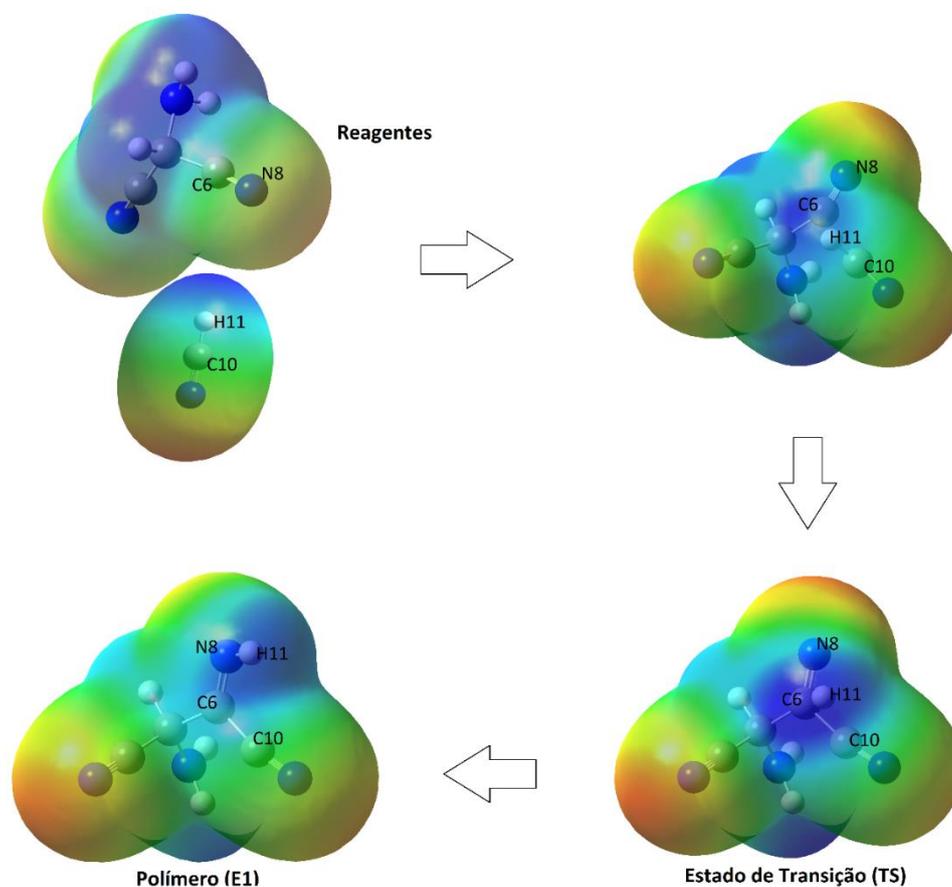


Figura 31: Mapa superficial de Potencial Eletrostático para a reação de formação do polímero E1.

Antes de comentar sobre o estudo de barreira de energia total, ressalto uma dificuldade que houve acerca da formação do polímero E1, se tratando da obtenção do TS desta reação mais precisamente. A estrutura do estado de transição encontrado, bem como as distancias e ângulos de ligação podem ser encontradas no Anexo II. Neste anexo, observa-se que foi encontrado duas frequências negativas, o que nos indica que o TS encontrado não é o melhor para ser representado neste estudo. No entanto, para o mesmo ocorrer foi utilizado este por não ter conseguido encontrar, em cálculos computacionais anteriores, uma estrutura com frequência negativa única, e sim com mais de duas.

Seguindo com a discussão dos resultados sobre a formação do polímero E1, a Figura 32 exibe o caminho reacional para a reação estudada. De acordo com os resultados percebe-se que a barreira energética a ser vencida de 88 kcal/mol apresenta um valor muito alto, o que deve ser reflexo do TS encontrado. Talvez essa reação não seja muito provável caso haja outros caminhos reacionais competindo com outras reações levando a outras estruturas.

Do TS até a formação do polímero E1 ocorre um decaimento de 139 kcal/mol na energia. O produto formado é mais estável que os reagentes pois a energia do sistema inicial decai em 51 kcal/mol.

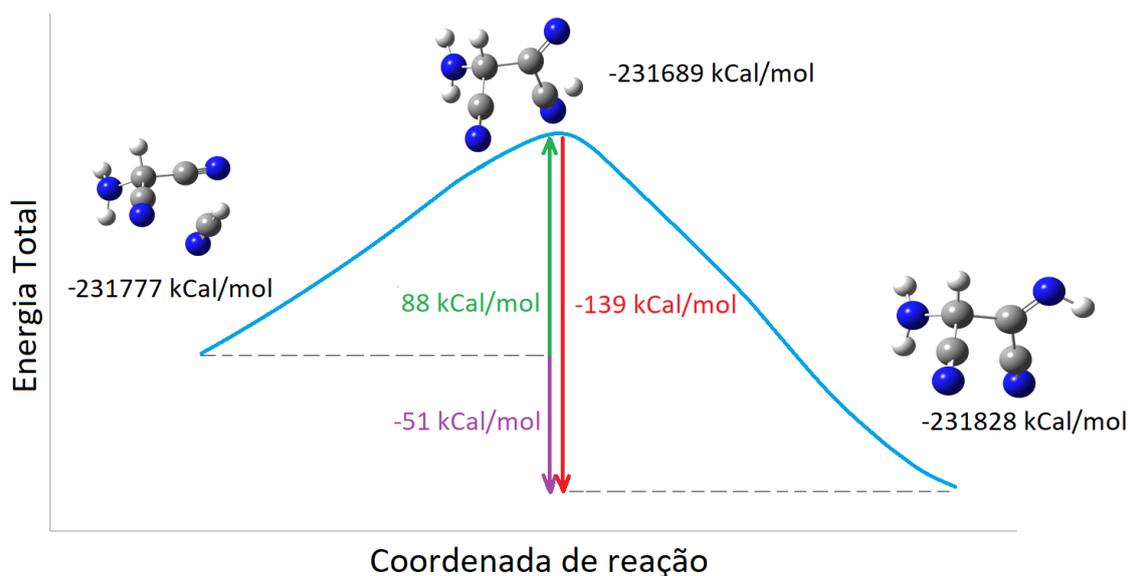


Figura 32: Varredura de energia Total da reação de formação do Polímero E1 usando o cálculo de IRC.

No Gráfico 3 de Ordem de Ligação durante a reação, observa-se que ao passo que ocorre a interação entre C6-C10, ocorre uma deslocalização de elétrons em C6-N8. Durante esta etapa, a ligação C10-H11 começa a enfraquecer lentamente. Ao atingir o TS (Coordenada 31) a ligação C6-C10 ainda não é completamente estabelecida, por conta do valor da ordem de ligação entre 0,5 e 0,6. Neste ponto, a ligação C10-H11 é quebrada, como é evidenciado pelo baixo valor da ordem de ligação. Após o estado de transição, as ligações N8-H11 e C6-

C10 são formadas rapidamente e quase ao mesmo tempo. Pode ser afirmado com base na ordem de ligação que a formação de C6-C10 e N8-H11 são as etapas lenta e rápida, respectivamente.

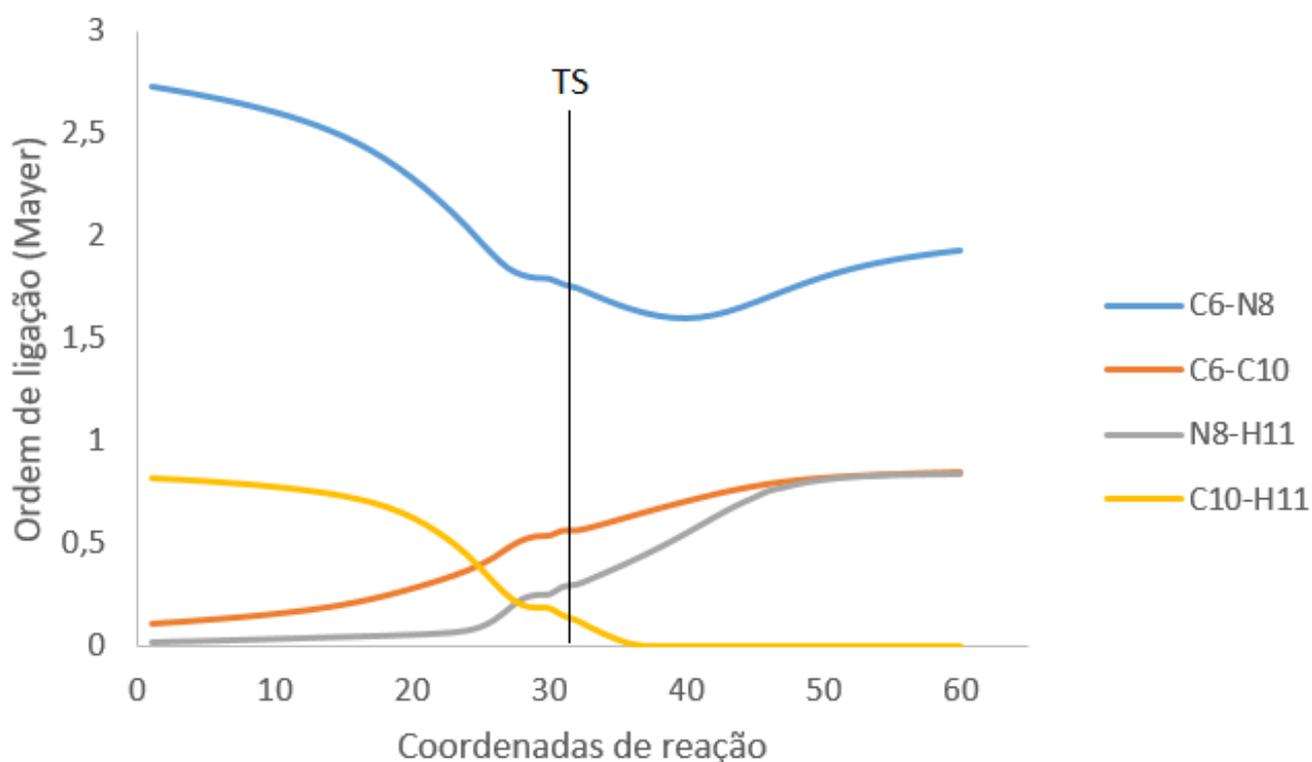


Gráfico 3: Ordem de Ligação Mayer para a reação de formação do Polímero E1

A proposta de mecanismo de reação para a formação do polímero E1 se encontra na figura 33. Esta proposta de mecanismo reacional está de acordo com os dados discutidos acima. Nota-se que o Trímero ataca a molécula de HCN, levando ao TS apresentado na figura acima. Para finalizar, o átomo N8 captura o H11, levando a formação do produto E1. O comportamento eletrônico durante a reação pode ser visualizado na figura 34 a seguir, pelo estudo de ELF.

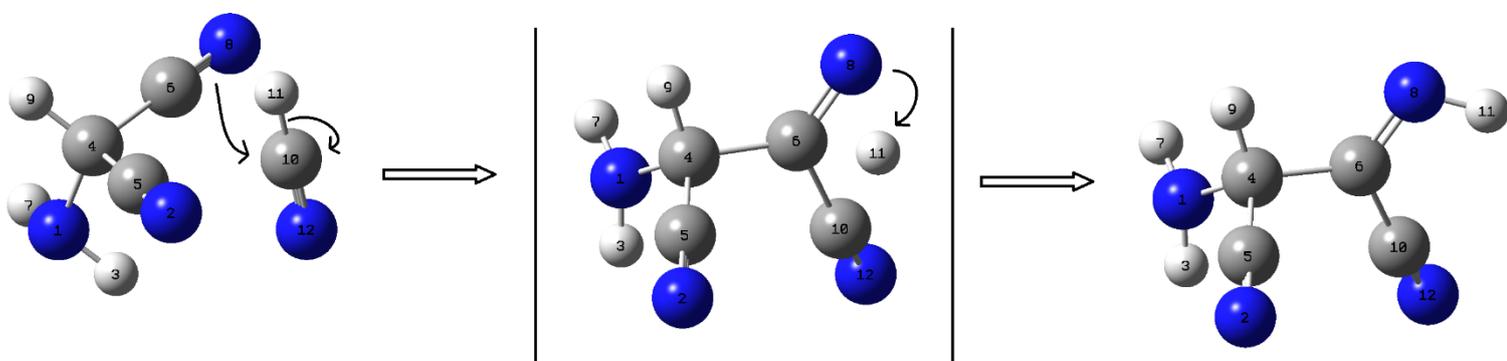


Figura 33: Mecanismo de reação da formação do polímero E1 a partir da reação entre Trímero e HCN.

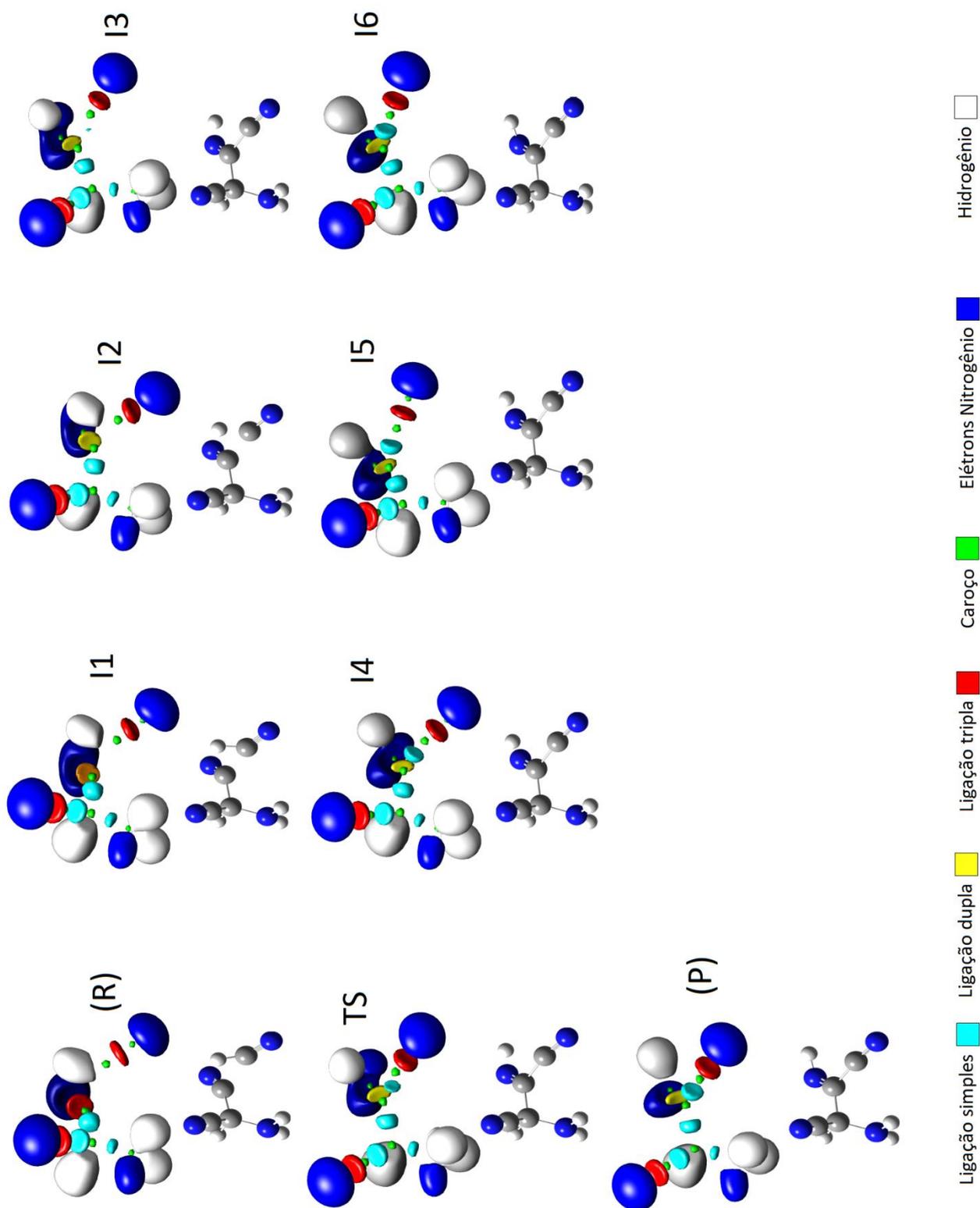


Figura 34: Comportamento eletrônico da reação de formação do polímero E1 pela perspectiva do cálculo de ELF.

Com a formação do polímero intermediário E1, é chegada à reta final da reação de polimerização do HCN que leva para a formação da molécula DAMN. Esta etapa em particular, representou a maior dificuldade deste trabalho, pois, nenhuma literatura é clara em como essa reação ocorre e em quais condições específicas se dá. Não é apresentado, também, algum mecanismo plausível que possa explicar esta reação abiogênica, a qual é uma simples passagem de hidrogênio com a formação de uma dupla ligação entre os carbonos secundários. Portanto, o que se espera é quase uma questão de fé ao propor um mecanismo para que, de alguma forma, essa reação ocorra e para que a abiogênese aconteça. Então, este trabalho contribui para um maior entendimento de como, talvez, o mecanismo dessa reação acontece.

5.4.1. A formação da DAMN

Nesta etapa será discutido algumas possíveis reações que possa levar a formação de DAMN usando barreiras de energia total através dos cálculos de IRC e obtenção de TS, no entanto, a investigação mais profunda sobre esse assunto será ponto de pesquisas futuras. Neste tópico, não será discutido os resultados de índices de reatividades química, Ordem de ligação, e ELF.

A priori, a formação da molécula *cis*-DAMN a partir do polímero E1 foi estudada tendo a contribuição das moléculas HCN, HNC e NH₃ separadamente, de uma maneira que possa ser investigado a passagem de hidrogênio que leva a interconversão E1→DAMN. A mesma análise foi feita para a formação da molécula *trans*-DAMN. O motivo de incluir a molécula de NH₃ no estudo, parte do pressuposto de Oparin acerca da abundância da mesma na atmosfera primitiva (OPARIN, 1957; TIRARD, 2017) e também de experimentos em condições controladas envolvendo HCN e NH₃ (WAKAMATSU, 1965; MIYAKAWA et al, 2001). As demais moléculas, HCN e seu isômero HNC, também foram incluídas por serem fundamentais neste estudo, um por ser a peça chave da formação de DAMN, o outro por ser uma nova rota proposta neste trabalho para o mesmo fim. As barreiras de energia total da formação de *cis*-DAMN usando HCN, HNC e NH₃ estão ilustradas nas figuras 35, 36 e 37, respectivamente.

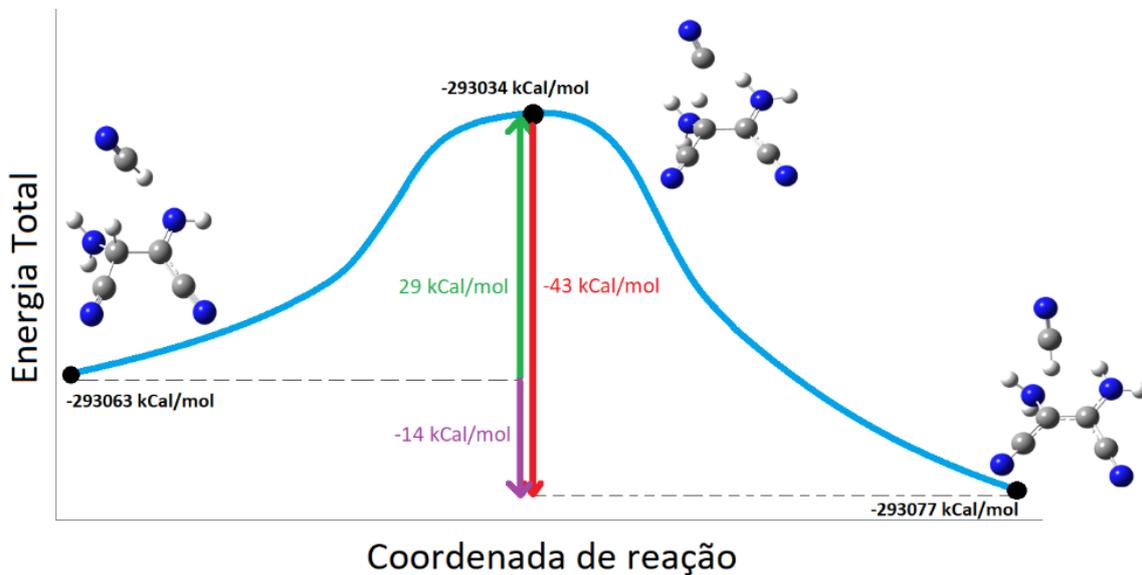


Figura 35: Varredura de energia total da formação da molécula cis-DAMN a partir do polímero E1 em presença de HCN

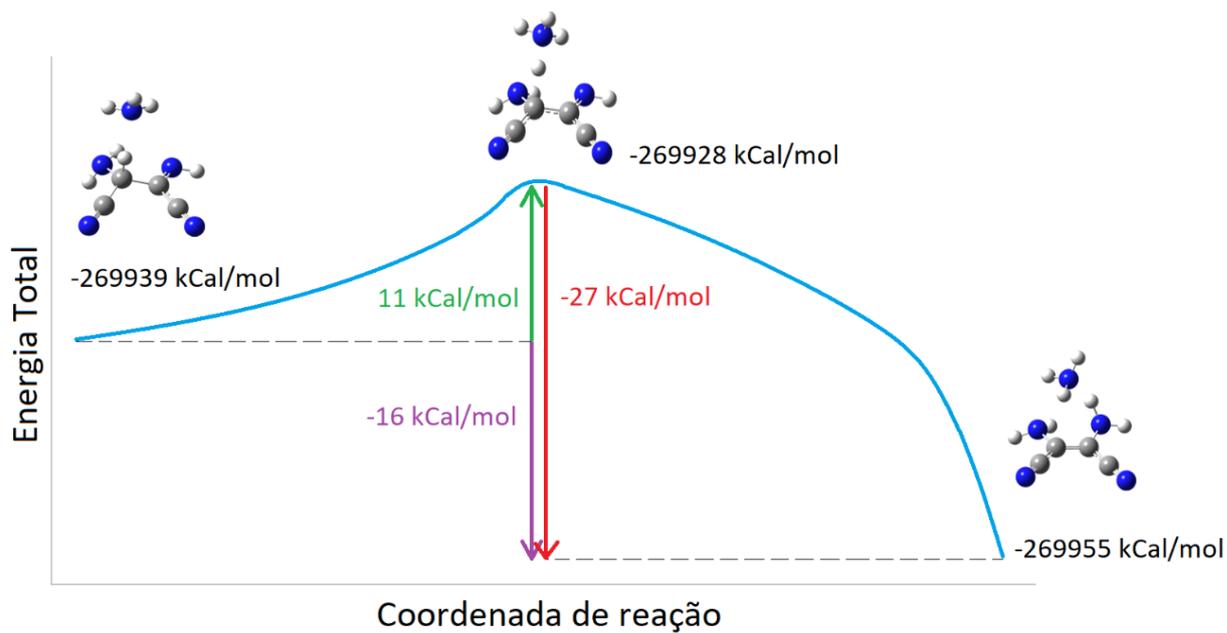


Figura 36: Varredura de energia total da formação da molécula cis-DAMN a partir do polímero E1 em presença de NH₃.

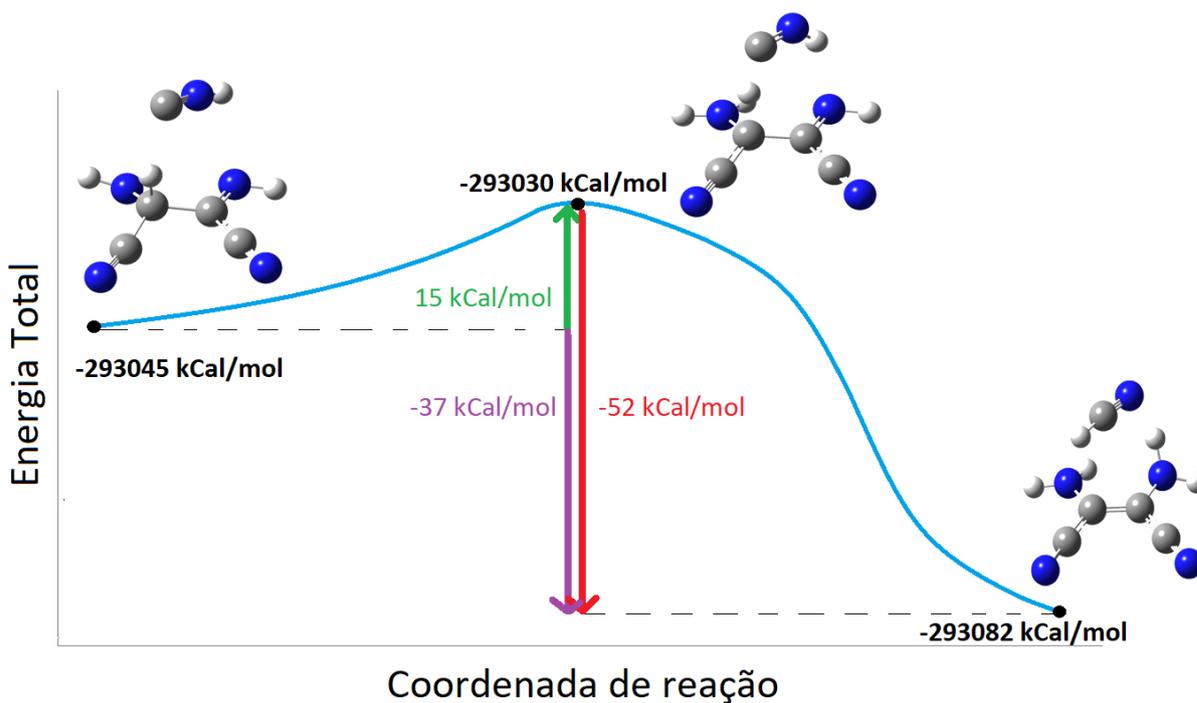


Figura 37: Varredura de energia total da formação da molécula cis-DAMN a partir do polímero E1 em presença de HNC.

Dentre os resultados da barreira de energia total, a que apresenta menor valor é o da reação envolvendo a molécula de NH_3 (Figura 36). Contudo, a ação da amônia é estritamente como um catalisador, pois a mesma não é consumida na reação, no entanto desempenha o papel de extrair o hidrogênio presente no carbono secundário e doar outro para o grupo NH . Neste ponto vale ressaltar que é difícil idealizar um catalisador em fase gás em uma atmosfera, justamente devido a condição volátil dos compostos, especialmente se considerarmos um ambiente aberto, conforme apresenta-se na natureza. O mesmo fato ocorre com a molécula de HCN , pois, de acordo com o resultado apresentado na figura 25, o HCN também não é consumido. Nesse caso pode-se especular a possibilidade da contribuição de radiação UV incidindo na atmosfera e seus efeitos na síntese de moléculas intermediárias, ou íons, que poderiam ser úteis na formação de DAMN. Alguns trabalhos de caráter experimental e teórico apontam a formação de H^+ , CN^- , NH_2 e NH quando as moléculas de HCN e NH_3 estão expostos à radiação

UV (CHOU et al., 2019; GLADKOWSKI; KARSKA; KRISTENSEN, 2018; KAMENEVA; TYURIN; FELDMAN, 2016; VAHEDPOUR et al., 2018). Com este cenário, talvez, seja possível a formação de DAMN a partir de íons intermediários, como também é possível o polímero E1 sofrer alguma mudança estrutural como consequência da radiação (o que ainda não possui nenhuma confirmação, experimental ou teórica). Uma outra linha investigada nesta dissertação, foi a possibilidade de obtenção da molécula DAMN usando o HNC em um processo reacional onde se forma também a molécula de HCN (Figura 37). A barreira de energia total é menor em comparação com o uso da molécula de HCN, e seu mecanismo parece ser um tanto mais plausível do que com a molécula de NH_3 . O mecanismo com HNC parece ser tentador ao satisfazer certas questões energéticas e mecanicistas em termos reacionais, principalmente por ser uma molécula que apresenta uma boa reatividade. A grande dificuldade reside justamente em sua abundância na atmosfera primitiva (se é que existiu em algum estado), pois, na literatura não há nenhum registro acerca de sua existência na atmosfera primitiva. Propor que houve uma concentração apreciável necessária a formação de vida, constitui-se em probabilidade muito remota, tanto no aspecto químico, quanto por puro acaso.

Além da formação de cis-DAMN, existe a possibilidade de ser sintetizado a conformação trans-DAMN, uma vez que no polímero E1 a ligação entre os carbonos secundários é simples, o que pode levar a rotação da mesma. Foi investigada essa possibilidade como uma forma de “competição reacional”, no intuito de revelar qual conformação é mais favorável entre ambas. As figuras 38, 39 e 40, a seguir, apresentam os resultados de barreira de energia total para a formação de trans-DAMN.

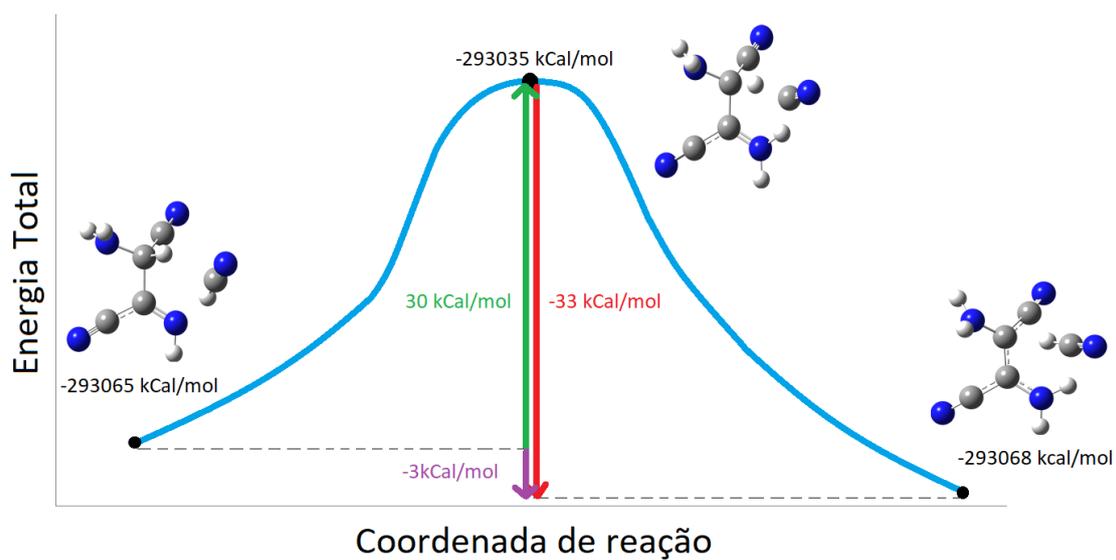


Figura 38: Varredura de energia total da formação da molécula trans-DAMN a partir do polímero E1 em presença de HCN.

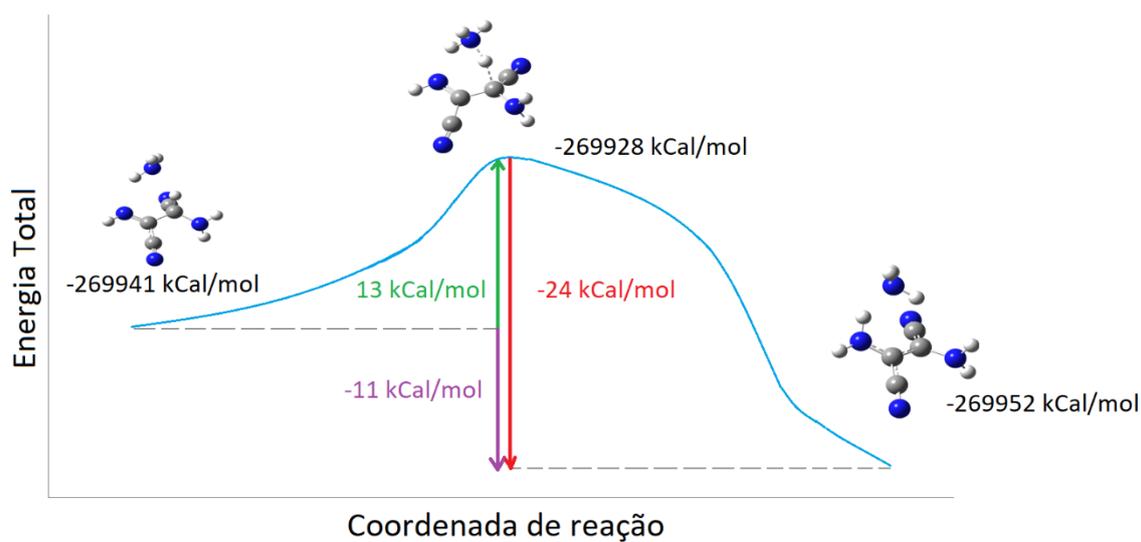


Figura 39: Varredura de energia total da formação da molécula trans-DAMN a partir do polímero E1 em presença de NH3.

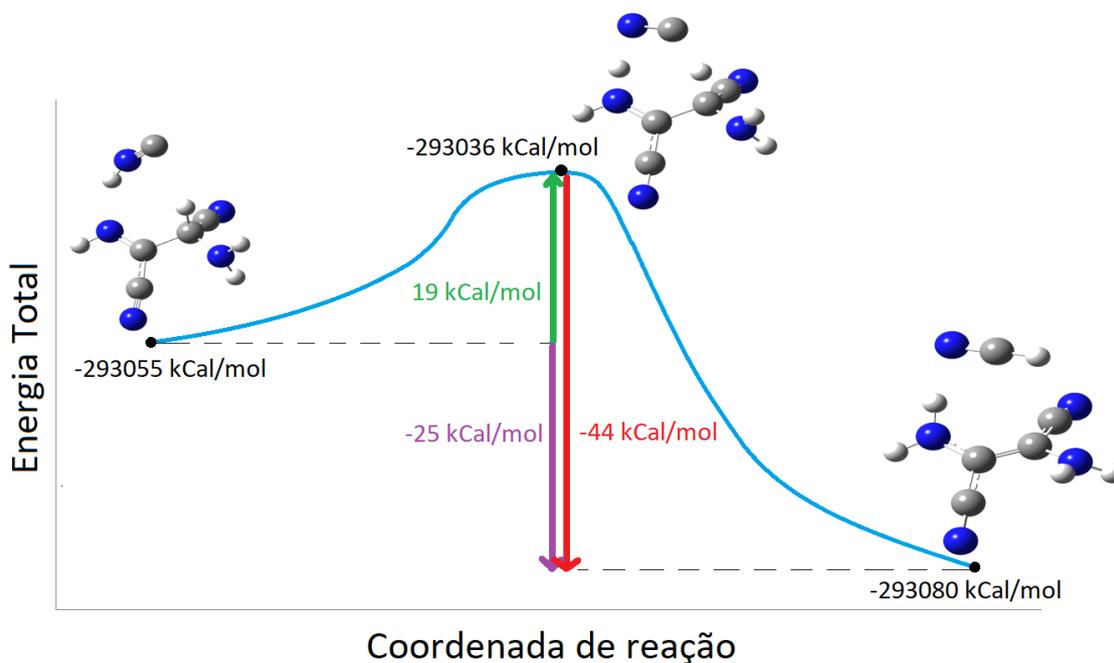


Figura 40: Varredura de energia total da formação da molécula trans-DAMN a partir do polímero E1 em presença de HNC.

Dos resultados da barreira de energia total da formação de trans-DAMN em comparação com cis-DAMN, vemos que em todas as propostas apresentadas, os valores foram mais favoráveis para a formação da última, com uma diferença em média de 2,3 kCal/mol. Estes resultados corroboram com os de ΔG de reação, apresentadas inicialmente, onde, também, a formação de cis-DAMN pareceu ser favorável em relação ao trans-DAMN. Para uma melhor avaliação dos resultados, a tabela 13 sumariza os valores da barreira de energia total de ambas as formações.

Tabela 13. Barreira de energia total para a formação de cis e trans-DAMN. Valores em kCal/mol.

Reação (Formação Em presença)		Barreira de energia total (kCal/mol)
Cis-DAMN	HCN	29
	NH ₃	11
	HNC	15
Trans-DAMN	HCN	30
	NH ₃	13
	HNC	19

Neste tópico, notou-se novamente a importância da molécula de HNC para a síntese de cis-DAMN. Contudo, algumas perguntas permanecem sem respostas, e isso diz respeito sobre a origem de sua formação. É possível a formação do HNC a partir do HCN? Se sim, qual mecanismo? No próximo tópico será discutido esta possibilidade, com base em resultados teóricos e revisão da literatura sobre o assunto. Isso dará uma luz sobre a possibilidade de o HNC existir na Terra primitiva e ter a sua eventual participação no mistério da origem da vida.

5.5 Formação da molécula de HNC a partir de HCN.

Será que o HNC é possível ser formado a partir de HCN? Se sim, em que condições? Qual mecanismo? Para responder essas perguntas, foi realizada uma investigação dos dados experimentais e teóricos presente em literatura acerca do HCN e HNC, e posteriormente confrontado com os resultados desta pesquisa.

Um dos mecanismos de pesquisa utilizado foi a plataforma CCCPDB, presente no site <https://cccbdb.nist.gov/>, lançada no dia 20 de agosto de 2019, a qual reúne dados termodinâmicos experimentais e calculados por mecânica quântica de átomos e moléculas. Nesta plataforma é possível encontrar dados

como calor de formação, frequências vibracionais, constantes rotacionais, polarizabilidades e dipolo elétrico de uma infinidade de compostos. Esta plataforma torna possível o estudo da reação $\text{HCN} \rightarrow \text{HNC}$ do ponto de vista experimental, pois pode ser investigado se a reação é espontânea em temperatura ambiente. A investigação desta reação visa explorar se, de alguma forma, é possível existir HNC a partir da molécula de HCN. Os dados experimentais das moléculas HCN e HNC foram retiradas da plataforma citada acima e constam na tabela 14 a seguir. Na mesma se encontram os dados de variação de entalpia padrão de formação ($\Delta_f H^\circ$) e a entropia padrão (S°). Ambas as moléculas se encontram no estado singlete e possuem geometrias lineares.

Tabela 14: Resultados experimentais de $\Delta_f H^\circ$ e S° para as moléculas HCN e HNC (singlete) no site <https://cccbdb.nist.gov/> em temperatura de 298,15 K.

Moléculas	$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)	S° (J/K.mol)
HCN	132,00	201,82
HNC	194,33	205,21

A variação de energia livre de Gibbs padrão (ΔG°) para a reação $\text{HCN} \rightarrow \text{HNC}$, usando a fórmula $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, resultou em $\Delta G^\circ = 61,32$ kJ/mol. Este valor mostra que a reação em 298,15 K não é espontânea, ou seja, não se forma HNC a partir de HCN em temperatura ambiente. Vale ressaltar que valores positivos da energia livre de formação padrão é um indicador de impossibilidade termodinâmica. Não importa se há catalisadores no sistema ou fatores cinéticos, a reação não ocorrerá. Essa ressalva é importante, uma vez que há propostas sobre o surgimento da vida, em sistemas prebióticos, que simplesmente não levam em consideração a 2ª lei da termodinâmica, sendo plausíveis em termos laboratoriais, em condições altamente controladas, mas impossíveis de ocorrer naturalmente na natureza (RICHERT, 2018; OLIVEIRA e HARADA, 2015; PALMER, 2013).

Na tabela a seguir estão os valores calculados pelo método DFT de ΔG° para a reação de conversão $\text{HCN} \rightarrow \text{HNC}$, usando as mesmas bases de cálculo

para estudos anteriores. Foi feito uma análise também sobre a diferença entre os resultados teóricos em relação ao experimental, com o intuito de avaliar a acuracidade dos mesmos em estudos termodinâmicos de espontaneidade de reação.

Tabela 15. Energia livre (em kJ/mol) da reação $\text{HCN} \rightarrow \text{HNC}$ (singlete) em temperatura de 298,15 K e seus desvios em relação à dados experimentais.

Método	$\Delta G^\circ_{\text{HCN} \rightarrow \text{HNC}}$	$(\Delta G^\circ_{\text{exp}}) - (\Delta G^\circ_{\text{teórico}})$
B3LYP/6-31G	60,74	0,58
B3LYP/6-31+G (d,p)	54,23	7,09
B3LYP/6-311G	50,30	11,02
B3LYP/6-311+G (d,p)	58,20	3,12
M062X/6-311G	44,29	17,03
M062X/6-311+G (d,p)	52,91	8,41

Na tabela 15, nota-se que o método B3LYP3/6-31G apresentou o resultado mais próximo do experimental, com uma diferença de 0,58 kJ/mol em relação ao experimental. A inclusão de funções de polarizações e difusas (+; d,p) ampliou a diferença para 7,09 kJ/mol. Situação contrária é vista com o funcional M062X, em que o uso de polarização e difusa aumentou a diferença do resultado em relação ao experimental. O uso de difusas e polarizações melhorou o resultado no método B3LYP/6-311G, como é observado pelo valor da diferença de 11,02 kJ que passou a ser 3,12 kJ/mol. O uso de funções difusas e de polarização são muito úteis em sistemas onde há reações de troca ou a presença de interações intermoleculares fortes, como ligações de hidrogênio, o que não é o caso aqui. Entretanto, independente do grau de acuracidade do método, os resultados teóricos exibiram a mesma conclusão em relação a espontaneidade da reação $\text{HCN} \rightarrow \text{HNC}$, ou seja, confirmam que a reação não é espontânea.

A tabela 16 exibe o ΔG de reação da formação do HNC singlete a partir do HCN em várias temperaturas. Ela irá nos ajudar a entender a espontaneidade da reação, também, em ambientes frios.

Tabela 16. Energia livre (em kJ/mol) da reação $\text{HCN} \rightarrow \text{HNC}$ (singlete) em diferentes temperaturas.

Faixa de temperatura e pressão	B3LYP/6-31G	B3LYP/6-31+G (d,p)	B3LYP/6-311G	B3LYP/6-311+G (d,p)	M06-2x/6-311G	M06-2x/6-311+G(d,p)
298 K, 1 atm	60,74	54,22	50,30	58,20	44,29	52,91
273 K, 1 atm	60,80	54,31	50,34	58,29	44,32	52,97
250 K, 1 atm	60,83	54,38	50,37	58,36	44,34	52,99
230 K, 1 atm	60,86	54,43	50,39	58,41	44,35	53,06
210 K, 1 atm	60,88	54,47	50,40	58,45	44,36	53,08
3 K, 0 atm	60,90	54,48	50,41	58,53	44,36	53,12

Em nenhum ambiente em que visualize mudança de temperatura, essa reação mostra-se possível, por conta dos valores positivos de ΔG de reação. Nota-se também que os valores de ΔG aumentam, ainda que de forma não significativa, de acordo com o decréscimo da temperatura, sendo possível especular que esta reação também não é favorável em temperaturas cada vez menores.

A tabela 17 exhibe os resultados da formação da molécula de HNC no estado tripleto a partir do HCN. Mesmo sendo um salto do estado singlete para o tripleto bastante irrealístico, por curiosidade foi mantido os resultados. Na literatura não há nenhuma evidências de dados experimentais sobre o HNC neste estado, então, será avaliado somente os resultados teóricos.

Tabela 17. Energia livre (em kJ/mol) da reação $\text{HCN} \rightarrow \text{HNC}$ (tripleto) em diferentes temperaturas.

Faixa de temperatura e pressão	B3LYP/6-31G	B3LYP/6-31+G (d,p)	B3LYP/6-311G	B3LYP/6-311+G (d,p)	M06-2x/6-311G	M06-2x/6-311+G(d,p)
298 K, 1 atm	603,56	605,48	600,99	608,90	599,16	611,09
273 K, 1 atm	603,87	605,84	601,28	609,22	599,42	611,37
250 K, 1 atm	604,16	606,18	601,55	609,50	599,66	611,64
230 K, 1 atm	604,40	606,46	601,78	609,75	599,87	611,86
210 K, 1 atm	604,64	606,74	602,00	610,00	600,07	612,09
3 K, 0 atm	606,78	609,05	604,09	612,15	602,10	614,16

Semelhantemente aos resultados listados na tabela 16, nota-se a não espontaneidade da formação de HNC tripleto, de acordo com os valores altos de ΔG de reação demonstrados. Isso nos mostra, e também corrobora com os

resultados anteriores no tópico que discute a espontaneidade da formação do Dímero, em que o HNC no estado tripleto apresenta-se bastante instável em relação ao estado singleto.

Nesse contexto cabe um comentário. Mesmo que ambas as moléculas sejam isômeros, os resultados teóricos, confirmam os dados experimentais, e apontam claramente que o HCN não se converte para o HNC de forma espontânea. Todo HNC no planeta é produzido em laboratório por meio de reações orgânicas complexas, em condições controladas. Resta então, uma última pergunta: em que condições é possível a formação do HNC, de forma espontânea, na natureza?

Na literatura se encontra algumas observações astronômicas e que mostram a formação do HNC. Moore e colaboradores comentam a possibilidade da formação de HNC em gelos, contendo majoritariamente N_2 e pequenas quantidades de CH_4 e CO , quando estão sobre radiação na temperatura de 12 K, ou seja em condições extraterrenas (MOORE et al, 2002). O trabalho de Moore pretendia investigar as possíveis moléculas e íons que poderiam se formar na superfície de Plutão e Tritão, uma lua de Netuno, na formação de espécies moleculares instáveis, como HNC. Outro trabalho interessante, de Kameneva e colaboradores, afirma que a molécula de HNC pode ser formada a partir de HCN através de radiação ionizante (KAMENEVA et al, 2016). Em seu experimento, foi usado a espectroscopia de infravermelho e ressonância de elétron paramagnético para monitorar a formação de moléculas a partir de uma mistura de HCN com gás nobre (Ne, Ar, Kr ou Xe) nas proporções de 1/1000, 1/1500 e 1/300 na temperatura de 7 K (novamente em condições extraterrestres). Eles afirmam que esta formação pode acontecer em alguns tipos de atmosferas planetárias, em cometas e no meio interestelar (nesse último caso, o espaço vazio entre as estrelas que há no universo, e cuja densidade mássica é praticamente nula). Os resultados teóricos da formação de HNC a partir de HCN, de Moore quando comparados ao trabalho experimental de Kameneva não estão acusando a mesma resposta. Este último aponta que a reação é espontânea enquanto aquele afirma que não. O fator

primordial que possa ser a causa da diferença é o uso da radiação como fator desencadeante, que fora utilizada ao tratar o assunto experimentalmente. A radiação poderia, em tese, ter desencadeado uma série de reações complexas, uma vez que íons CN^- , H^+ e moléculas como H_2CN e trans-HCNH foram igualmente detectadas no experimento. A respeito desta última molécula, trabalhos sugerem que ela seja a mais importante precursora das formações de HCN e HNC, onde são descritos mecanismos complexos para cada síntese (MORENO et al., 2011; PETRIE, 2001; TAKETSUGU et al., 2004). Assim, trazendo a interpretação dos resultados experimentais para as condições postuladas do planeta Terra em eras remotas e prebióticas, percebe-se que o cenário de um planeta com alta atividade vulcânica, com temperaturas altas, não satisfaz a formação de HNC em qualquer hipótese que se avenge.

O ponto comum nos dois trabalhos citados anteriormente, acerca da formação do HNC, é que para sua ocorrência é requerida condições extremas, como temperaturas extremamente baixas e alta radiação ionizante, como presentes em corpos celestes como Tritão e Plutão. Trilhando a mesma linha de raciocínio, os trabalhos de Moreno e Petrie sobre a formação de HNC a partir de reações complexas, são fruto de observações e estudos teóricos sobre os constituintes moleculares presentes na atmosfera de Titã, satélite de Saturno (PETRIE, 2001; MORENO, 2011). Para que a formação do HNC seja possível na Terra, deveria ser admitido as mesmas condições atmosféricas de Titã, ou seja, abundante em N_2 e baixas quantidades de CH_4 e outros hidrocarbonetos (LINDAL et al., 1983), além de temperaturas que variam de 90 a 95 K (JENNINGS et al., 2016; LINDAL et al., 1983), ou as mesmas condições de Tritão e Plutão (MOORE et al., 2002). Estas condições, em todos os cenários que se aventam em uma Terra em eras remotas, apresentam baixíssimas probabilidades de ter existido. Então, mesmo que o HNC seja uma molécula importante para o surgimento da vida, pois torna a reação de polimerização do HCN espontânea em um meio atmosférico, de acordo com os cálculos realizados não é possível, principalmente considerando as condições terrestres de bilhões de anos atrás.

5.6 Espontaneidade e barreiras energéticas das etapas reacionais de formação de DAMN em fase aquosa. Um estudo usando solvatação explícita por Dinâmica Molecular (DM)

Os resultados acima se referem a um estudo em fase gás das reações de HCN, aventando a possibilidade de ocorrer no espaço extraterrestre (em uma atmosfera terrestre a clara impossibilidade). No entanto, é necessário investigar as reações de polimerização em meio aquoso para preencher as lacunas das possibilidades reacionais em um meio diferente. Para esta avaliação, as etapas reacionais descritas anteriormente foram estudadas em solução aquosa por Dinâmica Molecular, sendo submetidos à cálculos de ΔG_r para investigar as espontaneidades neste meio. Para encontrar estes resultados de ΔG_r em solução aquosa é necessário, em primeira etapa, a obtenção dos resultados de energia livre de solvatação, que foram encontrados a partir da solvatação explícita, através de DM, de todas as moléculas participantes das etapas reacionais que leva à formação de DAMN. Neste estudo, foi levado somente em consideração as formas moleculares solvatadas em água, não levando em conta a possibilidade do estudo em suas formas ionizadas, principalmente o HCN que é um ácido fraco. Também não foi considerado nenhum estudo que diz respeito sobre a influência do pH. A forma ionizada solvatada em água e o estudo da influência do pH do meio aquoso será alvo de pesquisas futuras.

O gráfico 4 a seguir exhibe os resultados de Energia livre de solvatação de todas as moléculas calculadas por Dinâmica Molecular, usando o método MBAR.

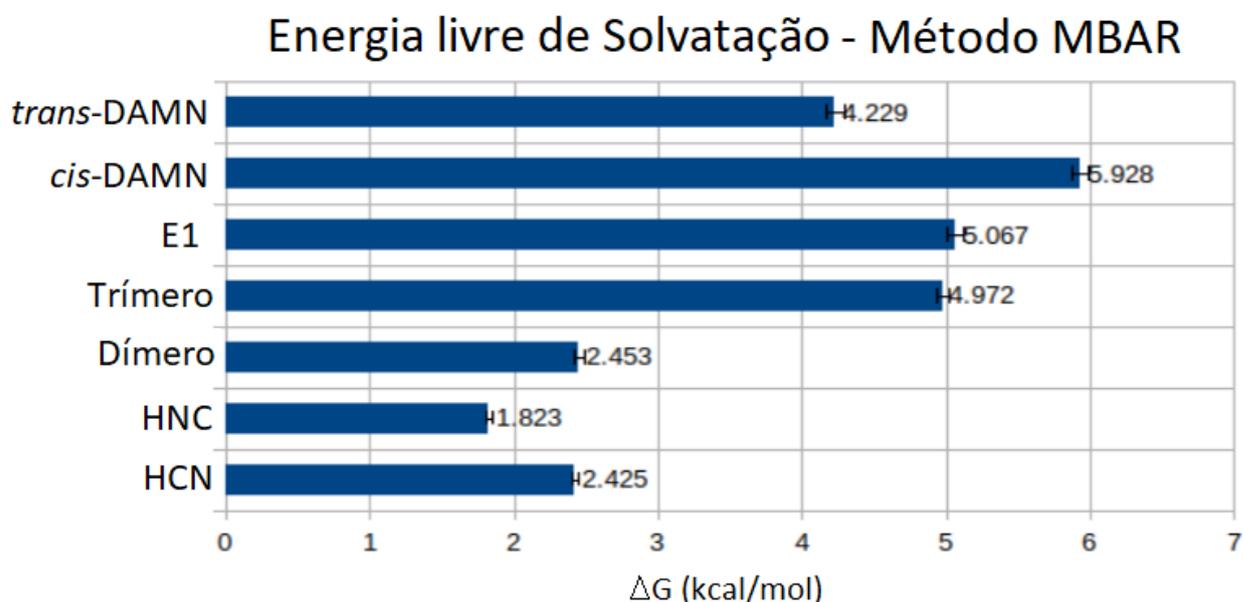


Gráfico 4: Resultados de energia livre de solvatação obtidos por Dinâmica Molecular usando o método MBAR.

No gráfico 4, é observado que a solvatação em água não é preferencial por nenhuma das moléculas, como é visto pelos valores positivos de ΔG . Um adendo sobre o resultado do HCN ser positivo foi pelo fato de ter considerado a sua forma molecular interagindo com a água, e não sua forma ionizada. A medida que a polimerização do HCN ocorre, nota-se, também, que a energia livre de solvatação tende a aumentar, o que nos informa que a polimerização crescente do HCN não é propícia para a formação de produtos poliméricos com boa solubilidade em água. As moléculas de HNC (1,823 kcal/mol) e HCN (2,425 kcal/mol) apresentaram os menores valores de ΔG respectivamente, enquanto que a molécula *cis*-DAMN, que é considerada necessária, em várias propostas de rotas prebióticas, para a síntese de Adenina e Guanina, apresenta o maior valor (5,928 kcal/mol). Outros dados de caracterização da dinâmica destas estruturas, tais como estruturas médias das moléculas solvatadas e RMSD da Dinâmica Molecular, etc, estão listados no anexo III.

Os resultados de energia livre de solvatação foram somados com os resultados de $\Delta E_{gás}$ e $\Delta G_{Térmico}$, já encontrados nos resultados dos inputs em fase gás na primeira etapa deste estudo por DFT. O somatório $\Delta E_{gás} + \Delta G_{Térmico} +$

$\Delta G_{\text{Solvatação}}$, para cada etapa reacional, mostra o resultado de energia livre de reação em solução, como descrito na metodologia. Feito estes somatórios, a tabela 17 a seguir reúne todos os resultados ΔG de reação da polimerização do HCN para a formação de DAMN em fase aquosa, na temperatura de 298 K.

Tabela 18. ΔG_r (em kJ/mol) para as reações de formação de Dímero, Trímero, polímero E1, cis-DAMN e trans-DAMN, em meio aquoso, na temperatura de 298 K.

Reações	B3LYP/6-31G	B3LYP/6-31+G (d,p)	B3LYP/6-311G	B3LYP/6-311+G (d,p)	M06-2x/6-311G	M06-2x/6-311+G(d,p)
HCN + HCN → Dímero	-2,72	-8,29	7,20	1,86	1,83	2,01
HCN + HNC (triplete) → Dímero	-603,76	-611,25	-591,27	-604,52	-594,81	-606,56
HCN + HNC (singleto) → Dímero	-60,95	-59,99	-40,58	-53,83	-39,95	-48,39
HCN + Dímero → Trímero	-21,63	-12,71	-18,96	-10,04	-50,55	-34,94
HCN + Trímero → E1	-7,08	-8,73	1,90	0,62	-14,02	-8,92
E1 → cis-DAMN	-72,29	-52,55	-75,60	-54,11	-70,38	-45,23
E1 → trans-DAMN	-84,19	-56,24	-82,99	-58,32	-79,56	-49,94

Dos resultados apresentados na tabela 18, nota-se que o funcional mais simples, o B3LYP com a base 6-31G e com adição de funções de polarização e difusas, exibiu valores negativos de ΔG_r para todas as reações, indicando que há uma tendência à espontaneidade para as mesmas em meio aquoso. No entanto, os demais métodos computacionais, com maior acuracidade, mostraram que a reação inicial da formação do dímero usando monômeros de HCN não é espontânea. Esta síntese somente ocorre com a reação entre HCN e HNC, contudo, deve ser admitido que o HNC seja formado e que seja estável em meio aquoso, o que é uma consideração não muito convincente pelo fato de sua conhecida instabilidade (além de sua improvável formação e presença em um ambiente terrestre). O funcional B3LYP com a base 6-311G, juntamente com a adição de funções polarizadas e difusas, mostrou uma não espontaneidade para a reação de formação do polímero E1, mas os outros métodos usados apontaram

espontaneidade. As demais formações, como Trímero, *cis*-DAMN e *trans*-DAMN, são espontâneos pois todos os métodos foram unânimes em exibir valores negativos de ΔG de reação. Sobre a formação *cis* e *trans* de DAMN especificamente, os resultados mostram que este é mais favorável por possuir maiores valores de ΔG de reação, como apontam os métodos computacionais utilizados.

Os detalhes e mecanismos reacionais não serão descritos neste tópico pois já foram feitos em fase gás, entretanto, as barreiras energéticas em fase gás e em meio aquoso são distintas. Para não se estender a repetições de imagens, a tabela a seguir nos mostra os resultados das barreiras de energia total das etapas reacionais, em fase gás e em meio aquoso. A reação $\text{HCN} + \text{HCN} \rightarrow \text{Dímero}$ em meio aquoso possui um estudo prévio por Kikuchi (KIKUCHI et al., 2000), em que também estudou a reação envolvendo os íons CN^- e H^+ , forma ionizada, e a molécula de HCN para formação de dímero, sendo incluídos na tabela 19.

Tabela 19: Resultados das barreiras de energia potencial (em kcal/mol), em fase gás e aquosa, das etapas reacionais de formação de DAMN.

Reações	Barreira de energia total (Fase gás)	Barreira de energia total (Meio aquoso)
$\text{HCN} + \text{HNC} \rightarrow \text{Dímero}$	35	32
$\text{HCN} + \text{HCN} \rightarrow \text{Dímero}$	-	103 (a)
$\text{CN}^- + \text{HCN} \rightarrow \text{Dímero}^-$	-	32 (a)
$\text{H}^+ + \text{HCN} \rightarrow \text{Dímero}$	-	4 (a)
$\text{HCN} + \text{Dímero} \rightarrow \text{Trímero}$	52	68
$\text{HCN} + \text{Trímero} \rightarrow \text{E1}$	88	56
$\text{E1} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{cis-DAMN}$	-	17,5
$\text{E1} \xrightarrow{\text{NH}_3} \text{cis-DAMN}$	11	6
$\text{E1} \xrightarrow{\text{HCN}} \text{cis-DAMN}$	29	21,18
$\text{E1} \xrightarrow{\text{HNC}} \text{cis-DAMN}$	15	17,95
$\text{E1} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{trans-DAMN}$	-	18
$\text{E1} \xrightarrow{\text{NH}_3} \text{trans-DAMN}$	13	7
$\text{E1} \xrightarrow{\text{HCN}} \text{trans-DAMN}$	30	21,62
$\text{E1} \xrightarrow{\text{HNC}} \text{trans-DAMN}$	19	12,28

Dos resultados, é possível observar que a barreira energética das etapas reacionais possui um decréscimo quando se encontra em meio aquoso, exceto para a reação $\text{HCN} + \text{Dímero} \rightarrow \text{Trímero}$ e $\text{E1} \xrightarrow{\text{HNC}} \text{cis-DAMN}$, na qual possui um acréscimo energético. Este aumento energético pode ser explicado devido a possibilidade dos seus estados de transição apresentarem maior instabilidade em meio aquoso do que em fase gás. É possível imaginar em uma análise rápida, que a reação em meio aquoso é mais favorável, mas algumas particularidades são notadas em relação a formação do dímero e das conformações *cis* e *trans* de DAMN. O resultado obtido por Kikuchi da reação direta $\text{HCN} + \text{HCN} \rightarrow \text{Dímero}$ possui um valor altíssimo, o que implica dizer que esta reação direta não é a mais

favorável. O HCN, por ser um ácido fraco, sofre dissociação nos íons CN^- e H^+ em meio aquoso, o que torna possível a reação de formação do Dímero, como foi aventado por Kikuchi. Se for considerado a proposta do NH_3 como um dos gases abundantes na Terra primitiva isso tornaria, talvez, o meio aquoso básico, levando a uma maior dissociação do HCN no meio. No entanto, em temperaturas baixas essa dissociação pode ser desfavorecida, o que pode causar um efeito inverso, ou seja, uma menor formação dos íons em solução.

A formação *cis*-DAMN e *trans*-DAMN são beneficiadas com a ação “catalisadora” da molécula NH_3 em fase aquosa, mas essa reação pode ocorrer com a presença da molécula de H_2O também. Nota-se que a conformação *cis*-DAMN é mais favorável do que *trans*-DAMN pois sua barreira de energia total é relativamente menor em média de 0,75 kcal/mol, como aponta os resultados da tabela acima. A reação da formação de *cis* ou *trans*-DAMN usando uma molécula de HNC possui barreiras de energia total menores do que as de H_2O , porém, são maiores que as de NH_3 , em torno de 8,615 kcal/mol. A conformação *trans*, formada na presença do HNC, é a mais favorável em relação à conformação *cis* e esta diferença se dá pela estabilidade de reagentes e produtos em meio aquoso. Para mais detalhes deste comportamento, a tabela 20 sumariza as energias dos reagentes e produtos de *cis* e *trans*-DAMN.

Tabela 20: Valores de energia total obtidas pelo método B3LYP/6-31G do sistema de reagentes e estado de transição das conformações *cis* e *trans* de DAMN.

Reação de formação de DAMN com a presença de HNC		Energia total do sistema (Hartree)
cis-DAMN	Reagentes	-467,01369158
	TS	-466,98506860
trans-DAMN	Reagentes	-467,02864205
	TS	-467,00906777

A reação de formação *cis* e *trans*-DAMN usando a molécula de HCN apresentou os maiores valores de barreira de energia total, que, em termos de

favorecimento, não é o melhor caminho para a reação em meio aquoso. Dentre todas as rotas possíveis da reação $E1 \rightarrow DAMN$, a que mais aparenta ser favorável é a que envolve a molécula de NH_3 . Porém, a explicação para a origem da presença de NH_3 em um sistema aquoso, em condições naturais, ainda é uma questão em aberto e restrito apenas às condições laboratoriais, ambientes extraterrestres e propostas teóricas (LAL, 2018; KARSILI et al, 2018; BONNET et al, 2013)

5.7 Presença de DAMN em polímero de HCN sintetizado em laboratório.

Uma vez que a presença de NH_3 em um cenário prebiótico, capaz de catalisar reações com HCN e produzir a DAMN, ainda é algo em aberto, neste tópico será comentado sucintamente um artigo que trata sobre a presença da molécula DAMN em um polímero de HCN formado em laboratório. A questão final, que realmente importa é: a molécula de DAMN pode realmente ser produzida a partir de uma rota sintética de polimerização do HCN, em condições próximas ao natural? Como resposta, Bonnet e colaboradores, realizaram análises de estruturas moleculares presentes em um polímero de HCN, o qual foi sintetizado a partir de uma mistura de HCN com 10% de amônia, selado em um frasco e guardado em temperatura ambiente por 51 dias (BONNET et al, 2013). Após este tempo, o polímero resultante, com uma coloração preta, foi submetido a análise por infravermelho e espectro de massas para elucidação estrutural das moléculas presentes (em tempo, os pesquisadores ressaltaram a dificuldade em se trabalhar com polímeros de HCN, por conta da heterogeneidade das amostras). De acordo com os resultados obtidos, o pico observado no espectro de massas ($m/z=109$) foi relacionado a uma estrutura de um tetrâmero de HCN (Figura 35). A interpretação dos autores acerca deste pico foi que indicaria ao menos três estruturas moleculares distintas. Concluem que nenhum desses três isômeros se encontram em quantidades significativas, uma vez que seus padrões de fragmentação não correspondem ao espectro do polímero de HCN, e ressaltam a possibilidade de vários isômeros estarem presentes, pois o polímero de HCN não

é de fato isomericamente puro. Nesse contexto, o pico $m/z=109$ poderia ser uma combinação de vários padrões de fragmentação, podendo tão somente ser afirmado que o DAMN não é a molécula mais abundante no polímero de HCN (se de fato houver). A conclusão do trabalho é que não é possível confirmar taxativamente a produção de moléculas de DAMN em uma rota de polimerização do HCN, em condições próximas às condições ambientes, o que insere algum grau de insegurança nas propostas tradicionais de rotas de síntese dos blocos fundamentais à vida baseadas em HCN.

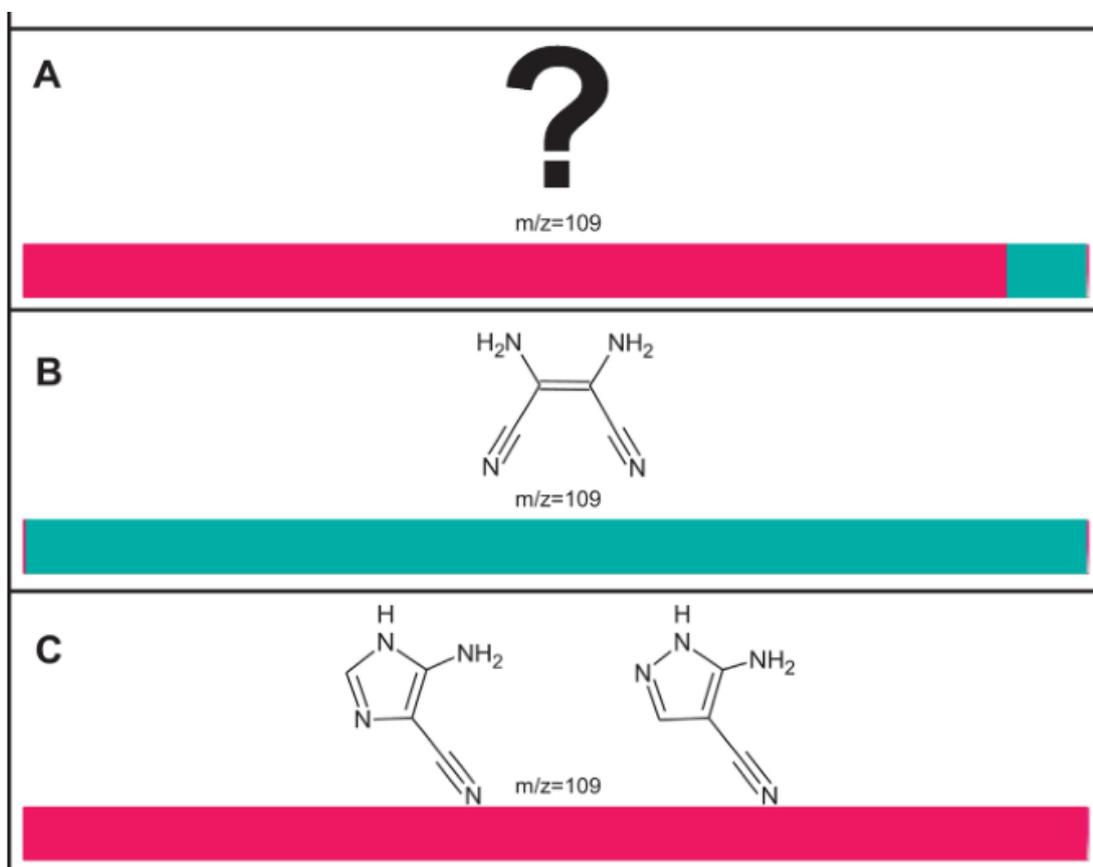


Figura 35: Possíveis estruturas que pode representar o pico $m/z=109$ proposto por Bonnet et al. As cores representam uma possível faixa de concentração das moléculas.

6. CONCLUSÃO

Vimos no decorrer deste trabalho que a química teórica computacional se mostrou uma boa ferramenta no estudo de espontaneidade de rotas reacionais. Sobre o estudo da polimerização do HCN para a formação de DAMN, uma molécula necessária à produção dos blocos fundamentais da vida, notamos a necessidade de condições muito especiais para que essa rota possa ter ocorrido em uma atmosfera terrestre. Uma destas condições é a presença da molécula de HNC, proposta originalmente neste trabalho, pois tornaria a formação das etapas iniciais, como a formação do dímero de HCN, espontânea. Contudo, o HNC possui uma alta instabilidade, não sendo encontrado no planeta Terra, a não ser em cometas e corpos celestes muito frios ou mesmo no vácuo interestelar. Outra condição é a necessidade de temperaturas muito baixas, capazes de favorecer a formação dos compostos intermediários necessários à formação final da DAMN.

Os resultados indicam que, em ambiente terrestre com alta atividade vulcânica, altas temperaturas, atmosfera oxidante, como é imaginado as condições da Terra primitiva, não há possibilidade da polimerização do HCN avançar para etapas posteriores, e não favorecem essa rota como sendo algo que naturalmente tenha ocorrido. A Terra, em um cenário prebiótico, deveria ser muito fria, com grandes quantidades de HCN em sua atmosfera, bombardeada por radiações altamente ionizantes para obtenção do HNC (o qual por um mecanismo desconhecido permaneceria estável para dar seguimento à rota ciânica). Somente na presença destas condições é que o composto DAMN poderia ser formado na atmosfera terrestre.

Por outro lado, percebeu-se que em fase aquosa, as etapas reacionais para a formação da molécula DAMN mostraram-se espontâneas somente para o método B3LYP/6-31G e B3LYP/6-31+G (d,p), os demais métodos computacionais não mostraram espontaneidade para a reação $\text{HCN} + \text{HCN} \rightarrow \text{Dímero}$, etapa inicial do sistema reacional. Um mecanismo viável para a formação do Dímero em meio aquoso é considerar a reação entre os íons CN^- e H^+ com a molécula de

HCN, mas que também encontra dificuldades, pois, seria necessárias grandes quantidades, como lagos ou mesmo oceanos, de HCN, as quais estariam sujeitas à radiação deletéria proveniente do Sol. Propor que o HNC seja fator primordial para a reação em solução não é convincente e nem quimicamente possível, posto que é altamente instável. Uma outra dificuldade está relacionada ao alto valor encontrado das barreiras energéticas de transição das reações em fase gasosa. No entanto, em meio aquoso a maioria dos valores de energia são menores, o que indicaria um ambiente mais favorável, desde que as considerações anteriores fossem aceitáveis.

A dependência de temperaturas baixíssimas, revelado nos cálculos, aponta que o meio mais favorável e espontâneo para a produção das moléculas simples necessárias ao surgimento da vida, se encontra fora da Terra e não em nosso planeta. É possível imaginar um cenário em que as moléculas sintetizadas em um ambiente extraterrestre poderiam ser inseridas aqui através de meteoritos, como sugere a teoria da panspermia. No entanto, para tal ser possível, as moléculas não poderiam sofrer nenhuma alteração estrutural ou decomposição durante o caminho até a Terra, e conseqüente reentrada, ou seja, radiações cósmicas, atrito do meteorito com a atmosfera do planeta e seu impacto não poderiam alterar os compostos sintetizados no espaço. São muitas condicionantes, e pouquíssimas evidências. Difícil de se aceitar.

Uma conclusão geral deste trabalho diz respeito às rotas reacionais propostas na literatura – como propostas são todas válidas. A grande maioria delas são baseadas em suposições dentro de um discurso naturalista, e não em evidências claras submetidas às leis da física e da química. São factíveis apenas dentro de condições estritas e irreais, mas quando submetidas a uma análise minuciosa, se mostram impossíveis. É o caso da polimerização do HCN, uma rota tradicional no campo da evolução química, mas cuja etapa inicial de formação do dímero se revela termodinamicamente impossível. Ora, se a primeira reação não ocorre, todas as demais reações em sequência não ocorrerão. Defender algo

apesar das evidências em contrário não é próprio da ciência, mas uma questão de fé irracional e ideologia.

Este trabalho é o início de pesquisas sobre o tema acerca da origem da vida a partir de reações químicas. Algumas dificuldades apresentadas neste trabalho serão investigadas de maneira mais acurada em pesquisas futuras, como alguns mecanismos de reações e a influência pH nas reações meio aquoso. Futuramente, também, serão investigadas as formações dos açúcares e fosfatos, assim como outras rotas reacionais que levam para a formação das bases nucleicas. Todas essas investigações convergem para um estudo amplo, que será realizado, da formação de nucleotídeos e de sequências simples de RNA e DNA em um ambiente prebiótico, a fim de testar a veracidade da teoria do RNA World do ponto de vista teórico, e quem sabe com uma junção experimental.

Por fim, a origem da vida na Terra, a partir de uma química de moléculas simples, apesar de tentador, esconde uma gama de considerações que têm de ser feitas para que as reações ocorram, cada uma apresentando dificuldades crescentes em uma cadeia de eventos aleatórios. Ora, o ambiente, os constituintes moleculares e as condições energéticas devem se apresentar em total harmonia para propiciar o surgimento da maior criação do universo – a vida. E isso, no meu entendimento, deixa transparecer algo óbvio: a vida não é fruto de um acidente químico.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ARISTÓTELES. **De Anima: Livro II**, 413^a, p. 22-23. Editora 34, 1^a ed, 2006.
2. ATTWATER, J. et al. Ice as a protocellular medium for RNA replication. **Nature Communications**, v. 1, n. 6, p. 1–8, 2010.
3. AXE, D.D. Estimating the prevalence of proteins sequences adopting functional enzyme folds. *J. Mol. Biology* 341 (2004) 1295-1315.
4. BARKS, H. L. et al. Guanine, adenine, and hypoxanthine production in UV-irradiated formamide solutions: Relaxation of the requirements for prebiotic purine nucleobase formation. **ChemBioChem**, v. 11, n. 9, p. 1240–1243, 2010.
5. BEHE, Michael. *The Darwin's Black box: the biochemical challenger for evolution*. Simon&Schuster Ed, 2006.
6. BECKE, A. D.; EDGECOMBE, K. E. A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems. **Journal of Chemical Physics**, v. 92, n. 9, p. 5397–5403, 1990.
7. BERNHARDT, H. S.; LANDWEBER, L. The RNA world hypothesis : the worst theory of the early evolution of life (except for all the others) a. **Biology Direct**, v. 7, n. 23, p. 1–10, 2012.
8. BÍBLIA SAGRADA. Gênesis, capítulo 01, versos 1-2. Trad. João Ferreira de Almeida. Sociedade Bíblica do Brasil, edição Revista e Atualizada (1969)
9. BONNET, J. et al. Compositional and structural investigation of HCN polymer through high resolution mass spectrometry *International Journal of Mass Spectrometry*. **International Journal of Mass Spectrometry**, v. 354, n. November, p. 193–203, 2013.
10. BRIDGEMAN, A. J. et al. The Mayer bond order as a tool in inorganic chemistry †. **The Royal Society of Chemistry**, p. 2095–2108, 2001.
11. CHODASEWICZ, K. Evolution , reproduction and definition of life. **Theory Biosci**, p. 39–45, 2014.
12. CHOU, S. et al. Electronic and Vibrational Absorption Spectra of NH₂ in

- Solid Ne. **American Chemical Society**, v. 4, p. 2268–2274, 2019.
13. CHOUGHULEY, A. S. U. et al. A possible prebiotics synthesis of thymine: Uracil-Formaldehyde-Formic acid reaction. **BioSystems**, v. 9, p. 73–80, 1977.
 14. CHYBA, C.; SAGAN, C. Endogenous production, exogenous delivery and impact-shock synthesis of organic molecules: an inventory for the origins of life. **Nature**, v. 335, p. 125–132, 1992.
 15. CLEMMEY, H., BADHAM, N. Oxygen in the precambrian atmosphere: an evaluation of the geological evidence. *Geology*, 10 (1982) 141-146
 16. COLLINS, F.. *A linguagem de Deus*. Editora Gente. 2007
 17. COJOCARU, R.; UNRAU, P. J. Transitioning to DNA genomes in an RNA world. **eLIFE**, v. 6, p. 1–3, 2017.
 18. COUTINHO, F.A, SILVA, F.A.R. SILVA. Ciência e Religião, uma guerra desnecessária. *Ciência Hoje* 304(51) (2013) 18-21.
 19. CRICK, F. **Of Molecules and Men**. University of Washington Press, 1966.
 20. COX, M. M.; BATTISTA, J. R. *Deinococcus radiodurans*-The consummate survivor. **Nature**, v. 3, n. November, p. 882–892, 2005.
 21. CRICK, F. H. C.; ORGEL, L. E. Directed Panspermia. **Icarus**, v. 19, p. 341–346, 1973.
 22. DOMINGO, L. R. et al. Quantitative characterization of the global electrophilicity power of common diene / dienophile pairs in Diels-Alder reactions. **Tetrahedron**, v. 58, p. 4417–4423, 2002.
 23. DOSE, K.. *The Origin of Life: More Questions Than Answers*, *Interdisciplinary Science Reviews*, 13:4, 348-356, 1988.
 24. EBERLIN, M. *Foresight: How the chemistry of life reveals planning and purpose*. Discovery Institute Press, Seattle, 2019.
 25. EIGEN, M. et al. The Origin of Genetic Information. **Scientific American**, v. 244, p. 88–119, 1981.
 26. FERNÁNDEZ, A.; RUIZ-BERMEJO, M.; DE LA FUENTE, J. L. Modelling the kinetics and structural property evolution of a versatile reaction: Aqueous HCN polymerization. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.

- 20, n. 25, 2018.
27. FERRIS, J. P.; HAGAN, W.J. HCN and chemical evolution: Role of cyano compounds in prebiotic synthesis. **Tetrahedron Report 162**, v. 40, n. 7, p. 1093–1120, 1984.
28. FERRIS, J.P., JOSHI, P.C., EDELSON, E.H. LAWLESS, J.G. HCN: A Plausible Source of Purines, Pyrimidines and Amino Acids on the Primitive Earth. *J. Mol. Evolution*, v.11, 293--311 (1978)
29. FERRIS, J. P. Prebiotic Synthesis on Minerals: RNA oligomer formation. **The chemistry of Life's Origins**, v. 416, p. 301–322, 1993.
30. FOLLMANN, H., BROWNSON, C. Darwin's warm little pond revisited: from molecules to the origin of life. *Naturwissenschaften* 96 (2009) 1265–1292.
31. FORTENBERRY, R. C. Quantum Astrochemical Spectroscopy. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 117, p. 81–91, 2017.
32. FORTERRE, P. Genomics and early cellular evolution . The origin of the DNA world. **Life Sciences**, v. 324, p. 1067–1076, 2001.
33. FORTERRE, P.; FILEE, J.; MYLLYKALLIO, H. Origin and Evolution of DNA and DNA Replication Machineries. In: **The genetic code and the origin of life**. [s.l.] Springer, Boston, 2004. p. 145–168.
34. FOX, S. W.; HARADA, K. Synthesis of Uracil under Conditions of a Thermal Model of Prebiological Chemistry. **Science**, v. 133, p. 1923–1924, 1961.
35. FUKUI, K. The Path of Chemical Reactions - The IRC Approach. **Accounts of Chemical Research**, v. 14, n. 12, p. 363–368, 1981a.
36. FUKUI, K. The Path of chemical Reactions- The IRC Approach. **Accounts of Chemical Research**, v. 14, n. 12, p. 363–368, 1981b.
37. GILBERT, W. The RNA world. **Nature**, v. 319, p. 618-, 1986.
38. GLADKOWSKI, M.; KARSKA, A.; KRISTENSEN, L. UV radiation around protostars in NGC 1333 using the IRAM telescope. **PTA Proceedings**, v. 7, p. 210–212, 2018.
39. GOLDMAN, N. et al. Synthesis of glycine-containing complexes in impacts of comets on early Earth. **Nature Chemistry**, v. 2, n. 11, p. 949–954, 2010.
40. HARUNA, I.; SPIEGELMAN, S. Recognition of size and sequence by an

- RNA replicase. **Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America**, v. 54, p. 1189–1193, 1965.
41. HAYATSU, R. et al. Origin of organic matter in early solar system- II. Nitrogen compounds. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 82, p. 175–190, 1968.
42. HAZEN, R. M. Life's rocky start. **Scientific American**, v. 284, n. 4, p. 76–85, 2001.
43. HELLWEG, A.; ECKERT, F. Brick by Brick Computation of the Gibbs Free Energy of Reaction in Solution Using Quantum Chemistry and COSMO-RS. **AIChE Journal**, v. 63, n. 9, p. 3944–3954, 2017.
44. HESS, B. et al. GROMACS 4: Algorithms for Highly Efficient, Load-Balanced, and Scalable Molecular Simulation. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 4, p. 435–447, 2008.
45. HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3, p. 864–871, 1964.
46. HUBER, C.; EISENREICH, W.; WÄCHTERSCHÄUSER, G. Synthesis of α -amino and α -hydroxy acids under volcanic conditions: implications for the origin of life. **Tetrahedron Letters** 51, p. 1069–1071, 2010.
47. HORNECK, G. et al. PROTECTION OF BACTERIAL SPORES IN SPACE, A CONTRIBUTION TO THE DISCUSSION ON PANSPERMIA. **Origins of Life and Evolution of the Biosphere**, v. 31, p. 527–547, 2001.
48. HUDSON, J. S. et al. Angewandte A Unified Mechanism for Abiotic Adenine and Purine Synthesis in Formamide **. **Angewandte Chemie**, v. 124, n. 21, p. 5224–5227, 2012.
49. HUGGINS, W.; MILLER, W. On the Spectra of some of the Fixed Stars. **Philosophical Transactions**, p. 413–435, 1864.
50. JENNINGS, D. E. et al. Surface temperatures on Titan during northern winter and spring. **The Astrophysical Journal Letters**, v. 816, n. 1, p. L17, 2016.
51. JIANHUI, L. On the Definition of Life. **Philosophy Study**, v. 9, n. 9, p. 497–511, 2019.

52. JINICH, A. et al. Quantum Chemical Approach to Estimating the Thermodynamics of Metabolic Reactions. **Scientific Reports**, v. 4, p. 1–6, 2014.
53. JOHNSON, B.W., WING, B.A. Limited archaean continental emergence reflected in an early Archaean ¹⁸O-enriched ocean. *Nature Geoscience*, 13 (2020) 243-248.
54. JUNG, D. The RNA World and Divine Action in and Through Quantum Mechanics The RNA World and Divine Action in and Through Quantum. **Theology and Science**, v. 16, n. 0, p. 498–519, 2018.
55. KAMENEVA, S. V.; TYURIN, D. A.; FELDMAN, V. I. Structure and properties of the radiation-induced intermediates produced from HCN in noble gas matrices. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 124, p. 30–37, 2016.
56. KARSILI, T. N. V.; FENNIMORE, M. A.; MATSIKA, S. Electron-induced origins of prebiotic building blocks of sugars : mechanism of self-reactions of a methanol anion dimer †. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, p. 12599–12607, 2018.
57. KIKUCHI, O. et al. Ab initio GB study of prebiotic synthesis of purine precursors from aqueous hydrogen cyanide : dimerization reaction of HCN in aqueous solution. **Journal of Molecular Structure**, v. 507, p. 53–62, 2000.
58. KITADAI, N.; MARUYAMA, S. Geoscience Frontiers Origins of building blocks of life : A review. **Geoscience Frontiers**, v. 9, n. 4, p. 1117–1153, 2018.
59. KUHN, Joseph A., MD. Dissecting Darwinism. University Medical Center Proceedings. 25:41–47, 2012
60. KVENVOLDEN, K. et al. Evidence for Extraterrestrial amino-acids and hydrocarbons in the Murchison meteorite. **Nature**, v. 228, p. 923–926, 1970.
61. LAL, A. K. Origin of Life. **Astrophys Space Sci**, v. 317, p. 267–278, 2008.
62. LARMER, R. Special Divine Acts: Three Pseudo-problems and a blind alley. **European Journal for Philosophy of Religion**, v. 4, n. Winter 2015, p.

- 61–81, 2015.
63. LASCHUK, E. F. **Novo Formalismo Semi-Empírico para Cálculos Químico-Quânticos**. [s.l.] Universidade do Rio Grande Ddo Sul, 2005.
64. LAZCANO, A. Chemical evolution and the primitive soup: did Oparin get it all right? *J. Theor. Biology*, 184 (1997) 219-223.
65. LEAL, R. C. et al. A química quântica na compreensão de teorias de química orgânica. *Quimica Nova*, v. 33, n. 5, p. 1211–1215, 2010.
66. LEVINE, I. N. **Quantum Chemistry**. [s.l: s.n.].
67. LEVY, M.; MILLER, S. L. The stability of the RNA bases : Implications for the origin of life. **Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America**, v. 95, n. July, p. 7933–7938, 1998.
68. LEVY, M.; MILLER, S. L.; ORÓ, J. Production of guanine from NH₄CN polymerizations. **Journal of Molecular Evolution**, v. 49, n. 2, p. 165–168, 1999.
69. LINDAL, G. F. et al. The Atmosphere of Titan " An Analysis of the Voyager 1 Radio Occultation Measurements 1. **Icarus**, v. 363, p. 348–363, 1983.
70. LOENEN, A.F., BAAN, W.A., SPAANS, M. Molecular properties of (U)LIRGs: CO, HCN, HNC and HCO⁺. **Proceedings Astrophysical Masers and their Environments: Proceedings IAU Symposium** v. 242,, p. 1-5, 2007.
71. LOURENÇO, A. **Como tudo começou**. Ed. Fiel, 2007.
72. LUISI, P. L. **The Emergence of Life - From Chemical Origins to Synthetic Biology**. Cambridge University Press, UK, 2006.
73. LU, T.; CHEN, F. Multiwfn : A Multifunctional Wavefunction Analyzer. **Computational Chemistry**, v. 33, n. 5, p. 580–592, 2011.
74. MAEDA, S. et al. Intrinsic Reaction Coordinate : Calculation , Bifurcation , and Automated Search. **Internetional Journal of Quantum Chemistry**, v. 115, p. 258–269, 2015.
75. MARTINS, L. A. P. Pasteur e a geração espontânea : uma história equivocada. **Filosofia e História da Biologia**, v. 4, p. 65–100, 2009.
76. MATTHEWS, C. N.; MINARD, R. D. Hydrogen cyanide polymers, comets

- and the origin of life. **Faraday Discussions**, v. 133, p. 393–401, 2006.
77. MAYER, I. Bond Order and Valence : Relations to Mulliken ' s Population Analysis. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 26, p. 1–3, 1984.
78. MEYER, Stephen. Darwin's Doubt : The Explosive Origin of Animal Life and the Case For Intelligent Design. HarperCollins Publishers Inc, 2014.
79. MELOSH, H. J. The rocky road to panspermia. **Nature**, v. 332, p. 687–688, 1988.
80. MILLER, S. L. A Production of Amino Acids Under Possible Primitive Earth Conditions. **Science**, v. 117, n. 5, p. 528–530, 1953.
81. MILLER, T. M.; ARNOLD, S. T.; VIGGIANO, A. A. G3 and G2 thermochemistry of sulfur fluoride neutrals and anions. **International Journal of Mass Spectrometry**, v. 227, n. 3, p. 413–420, 2003.
82. MILLS, D.; SPIEGELMAN, S. An extracellular darwinian experiment with a self-duplicating acid molecule. **Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America**, v. 58, p. 217–224, 1967.
83. MIYAKAWA, S.; CLEAVES, H. J.; MILLER, S. L. The cold origin of life: B. Implications based on pyrimidines and purines produced from frozen ammonium cyanide solutions. **Origins of Life and Evolution of the Biosphere**, v. 32, n. 3, p. 209–218, 2002.
84. MOORE, M. H.; HUDSON, R. L.; FERRANTE, R. F. **Synthesis of HCN and HNC in Ion-Irradiated N2-Rich Ices**. Proceedings of the NASA Laboratory Astrophysics Workshop. **Anais**, 2002
85. MORENO, R. et al. First detection of hydrogen isocyanide (HNC) in Titan ' s atmosphere. **Astronomy & Astrophysics**, v. 12, p. 10–13, 2011.
86. MORGON, N. H. Computação em Química Teórica: Informações Técnicas. **Química Nova**, v. 24, n. 5, p. 676–682, 2001.
87. MORGON, N. H.; CUSTODIO, R. Teoria do Funcional de Densidade. **Química Nova**, v. 18, p. 44–55, 1995.
88. MÜLLER, U.F. Re-creating an RNA world. *Cell. Mol. Life Sci.* Vol. 63, 1278-1293, 2006.

89. NAMBA, A. M.; DA SILVA, V. B.; DA SILVA, C. H. T. P. Dinâmica molecular : teoria e aplicações em planejamento de fármacos. **Eclética Química**, v. 33, n. 4, p. 13–23, 2008.
90. NICHOLSON, W. L. Ancient micronauts: interplanetary transport of microbes by cosmic impacts. **Cel Press**, v. 17, n. 6, p. 243–250, 2009.
91. OCHTERSKI, J. W.; PH, D. **Thermochemistry in Gaussian** Gaussian Inc **Pittsburgh PA**, 2000. Disponível em: <http://www.gaussian.com/g_whitepap/thermo/thermo.pdf>
92. OPARIN, A. **The Origin of Life on Earth**, 3rd edn. Academic Press. 1957.
93. ORGEL, L. E.; CRICK, F. H. C. Anticipating an RNA World Some Past Speculations on the Origin of Life : Where Are They Today ? **The FASEB Journal**, v. 7, n. 1, p. 238–239, 1993.
94. Orgel, L.E. Prebiotic Chemistry and the Origin of the RNA World. *Critical Reviews in Biochemistry and Molecular Biology*, 39:2, 99-123, 2004.
95. PALMER, B.S. A review on the spontaneous formation of the building blocks of life and the generation of a set of hypotheses governing universal abiogenesis. *International Journal of Astrobiology* 12 (1): 39–44 (2013)
96. PARIS, A. Hydrogen line observations of cometary spectra at 1420 MHz. **Journal of the Washington Academy of Sciences**, v. 103, p. 1–20, 2017.
97. PARKER, E. T. et al. Primordial synthesis of amines and amino acids in a 1958 Miller H₂S -rich spark discharge experiment. **PNAS**, v. 108, p. 5527–5531, 2011.
98. PARR, R. G.; PEARSON, R. G. Absolute Hardness : Companion Parameter to Absolute Electronegativity. **American Chemical Society**, v. 105, p. 7512–7516, 1983.
99. PARR, R. G.; YANG, W. **Density-Functional Theory of Atoms and Molecules**. [s.l: s.n.].
100. PENG, C.; SCHLEGEL, H. B. Combining Synchronous Transit and Quasi-Newton Methods to Find Transition States. **Israel Journal of Chemistry**, v. 33,

p. 449–454, 1993.

101. PETRIE, S. Hydrogen Isocyanide , HNC: A Key Species in the Chemistry of Titan's Ionosphere ? **Icarus**, v. 151, p. 196–203, 2001.

102. PETTERSEN, E. F. et al. UCSF Chimera — A Visualization System for Exploratory Research and Analysis. **Comp**, v. 25, n. 13, p. 1605–1612, 2004.

103. PIZZARELLO, S.; HUANG, Y.; FULLER, M. The carbon isotopic distribution of Murchison amino acids. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 68, n. 23, p. 4963–4969, 2004.

104. PLANTINGA, A. **Where the Conflict Really Lies**. New York: Oxford University Press, 2011.

105. RAULIN, F.; OWEN, T. Organic chemistry and exobiology on Titan. In: **The Cassini-Huygens mission**. [s.l: s.n.]. p. 377–394.

106. REISS, M. J. The relationship between evolutionary biology and religion. *Evolution* 63-7(2009) 1934–1941.

107. RICARDO, A.; SZOSTAK, J. W. Life on earth. **Scientific American**, v. 301, n. September, p. 54–61, 2009.

108. RICHERT, C. Prebiotic chemistry and human intervention. **Nature Communications**, p. 9–11, 2018.

109. ROY, D.; NAJAFIAN, K.; RAGUE, P. VON. Chemical evolution : The mechanism of the formation of adenine under prebiotic conditions. **Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America**, v. 104, p. 17273–17277, 2007.

110. RUSSEL, R. J. Quantum Physics and Theology of Non-Interventionist Objective Divine Action. In: CLAYTON, P. (Ed.). . **The oxford Handbook of Religion and Science**. [s.l.] Oxford University Press, 2009. p. 579–595.

111. SAEYS, M. et al. Ab Initio Calculations for Hydrocarbons: Enthalpy of Formation, Transition State Geometry, and Activation Energy for Radical Reactions. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 107, n. 43, p. 9147–9159, 2003.

112. SALADINO, R. et al. A Possible Prebiotic Synthesis of Purine , Adenine ,

Cytosine , and 4 (3H) -Pyrimidinone from Formamide : Implications for the Origin of Life. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, v. 9, p. 1249–1253, 2001.

113. SALADINO, R. et al. From formamide to RNA : the roles of formamide and water in the evolution of chemical information. **Research in Microbiology**, v. 160, n. 7, p. 441–448, 2009.

114. SANDFORD, J., BREWER, W., SMITH, F., BAUMGADNER, J. The waiting time problem in a model hominin population. *Theor. Bio.and Med. Modelling* 12 (2015) 18 . DOI 10.1186/s12976-015-0016-z.

115. SANCHEZ, R. A.; FERRIS, J. P.; ORGEL, L. E. Studies in Prebiotic Synthesis II. Synthesis of purine precursors and amino acids from aqueous Hydrogen Cyanide. **J. Mol.Biol**, v. 30, p. 223–253, 1967.

116. SCHULZE-MAKUCH, D.; GRINSPOON, D. H. Biologically Enhanced Energy and Carbon Cycling on Titan ? **Astrobiology**, v. 5, n. 4, p. 560–567, 2005.

117. SCHULZE-MAKUCH, D.; IRWIN, L. N. **Life in the Universe**. 3° ed. [s.l.] Springer, 2018.

118. SEARGENT, D. Is There a Cosmic Web of Life ? In: **Weird Astronomical Theories of the SOLar System and Beyond**. [s.l.] Springer, Cham, 2016. p. 1–54.

119. SHCHERBAK, Vladimir I. Arithmetic inside the universal genetic code. *BioSystems* 70 (2003) 187–209

120. SHELDON, R.B. Historical Development of the Distinction between Bio- and Abiogenesis. *Proc. of SPIE*, vol. 5906, 59061-59071, 2005.

121. STEELE, A.; TOPORSKI, J.; MCKAY, D. The terrestrial contamination of meteorites: An update. **Meteorites & Planetary Science**, v. 36, n. 9, p. 197, 2001.

122. SUMPER, M.; LUCE, R. Evidence for De Novo Production of Self-Replicating and Environmentally Adapted RNA Structures by Bacteriophage Q3 Replicase. **Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America**, v. 72, n. 1, p. 162–166, 1975.

123. SUN, X.; LI, J. M.; WARTELL, R. M. Conversion of stable RNA hairpin to

a metastable dimer in frozen solution. **RNA**, v. 13, n. 12, p. 2277–2286, 2007.

124. SUTHERLAND, J. D. The Origin of Life — Out of the Blue. **Angewandte Chemie**, v. 55, p. 104–121, 2016.

125. TAKETSUGU, T. et al. ab Initio trajectory simulation with nonadiabatic transitions of the dissociative recombination reaction $\text{HCNH} + e^- \rightarrow \text{HNC}/\text{HCN} + \text{H}$. **The astrophysical Journal**, v. 608, p. 323–329, 2004.

126. TAN, B. et al. A common intermediate for prebiotic synthesis of proteins and nucleosides : a density functional theory (DFT) study on the formation of penta-coordinate phosphorus carboxylic – phosphoric mixed anhydride from N - phosphoryl amino acids. **Journal of Molecular Structure**, v. 672, p. 51–60, 2004.

127. THOMAS, N. C. The Early History of Spectroscopy. **Journal of Chemical Education**, v. 68, n. 6, p. 631–634, 1991.

128. TIAN, F.; KASTING, J. F.; ZAHNLE, K. Revisiting HCN formation in Earth ' s early atmosphere. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 308, n. 3–4, p. 417–423, 2011.

129. TIRARD, S. J . B . S . Haldane and the origin of life. **Journal of Genetics**, v. 96, n. 5, p. 735–739, 2017.

130. TRAIL, D.; WATSON, E. B.; TAILBY, N. D. The oxidation state of Hadean magmas and implications for early Earth ' s atmosphere. **Nature**, v. 480, n. 7375, p. 79–82, 2011.

131. TREVORS, J.T., ABEL, D.L. Chance and necessity do not explain the origin of life. *Cell Biology International* 28, 729-739 (2004)

132. VAHEDPOUR, M. et al. Comparison of Atmospheric reactions of NH_3 and NH_2 with hydroxyl radical on the singlet, doublet and triplet potential energy surfaces, kinetic and mechanistic study. **Chemical Physics**, 2018.

133. VERMA, A. M.; KISHORE, N. Production of Benzene from 2-Hydroxybenzaldehyde by Various Reaction Paths using IRC Calculations within a DFT framework. **Chemistry Select**, v. 2, p. 1556–1564, 2017.

134. VLASSOV, A. V et al. The RNA World on Ice : A New Scenario for the

Emergence of RNA Information. **Journal of Molecular Evolution**, v. 61, p. 264–273, 2005.

135. WAKAMATSU, H. et al. Synthesis of Adenine by Oligomerization of Hydrogen Cyanide. **Journal of Organic Chemistry**, v. 6, p. 2035–2036, 1966.

136. WOCHNER, A. Ribozyme-Catalyzed Transcription. **Science**, v. 332, p. 209–212, 2012.

137. WOON, D. E. Ab Initio Quantum Chemical Studies of Reactions in Astrophysical Ices. 4. Reactions in Ices involving HCOOH, CH₂NH, HCN, HNC, NH₃, and H₂O. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 88, n. 2002, p. 226–235, 2001.

138. ZAIA, Dimas A. M., ZAIA Cássia T.B.V.. Algumas controvérsias sobre a origem da vida. *Quim. Nova*, Vol. 31, No. 6 (2008) 1599-1602.

139. ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other fun. **Theor Chem Account**, v. 120, p. 215–241, 2008.

140. ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. Applications and validations of the Minnesota density functionals. **Chemical Physics Letters**, v. 502, n. 1–3, p. 1–13, 2011.

3. HNC tripleto

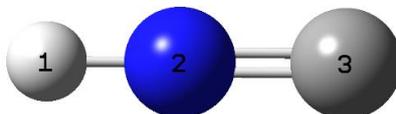


Figura 43: Geometria otimizada e enumerada da molécula de HNC tripleto.

Tabela 23: Distâncias (Å) e ângulos de ligação da molécula de HNC tripleto otimizada.

Distância	B3LYP/6-31G	B3LYP/6-31+G (d,p)	B3LYP/6-311G	B3LYP/6-311+G (d,p)	M06-2x/6-311G	M06-2x/6-311+G(d,p)
H1-N2	1,00	1,00	0,99	0,99	0,99	0,99
N2-C3	1,23	1,22	1,23	1,22	1,23	1,21
Ângulo						
H1-N2-C3	180°	180°	180°	180°	180°	180°

4. Dímero

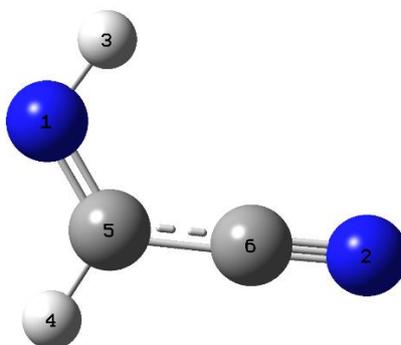


Figura 44: Geometria otimizada e enumerada da molécula Dímero

Tabela 24: Distâncias (Å) e ângulos de ligação da molécula Dímero otimizada.

Distância	B3LYP/6-31G	B3LYP/6-31+G (d,p)	B3LYP/6-311G	B3LYP/6-311+G (d,p)	M06-2x/6-311G	M06-2x/6-311+G(d,p)
H3-N1	1,03	1,03	1,03	1,02	1,03	1,02
N1-C5	1,29	1,27	1,28	1,27	1,28	1,26
C5-H4	1,09	1,09	1,08	1,09	1,08	1,09
C5-C6	1,44	1,45	1,44	1,45	1,45	1,46
C6-N2	1,17	1,16	1,17	1,15	1,16	1,15
Ângulo						
N1-C5-C6	126,19°	125,25°	126,10°	125,22°	125,54°	124,47°
C5-C6-N2	178,82°	179,81°	179,07°	179,81°	179,11°	179,67°

5. Trímero

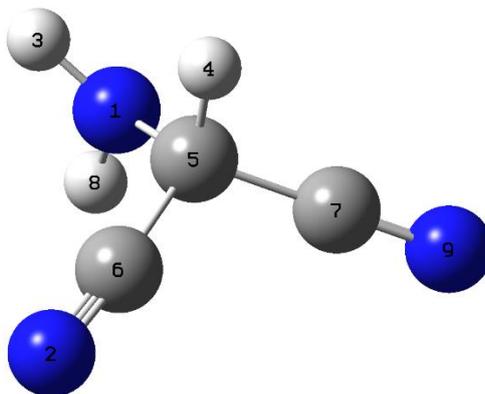


Figura 45: Geometria otimizada e enumerada da molécula Trímero.

Tabela 25: Distâncias (Å) e ângulos de ligação da molécula Trímero otimizada.

Distância	B3LYP/6-31G	B3LYP/6-31+G (d,p)	B3LYP/6-311G	B3LYP/6-311+G (d,p)	M06-2x/6-311G	M06-2x/6-311+G(d,p)
H4-C5	1,10	1,10	1,09	1,10	1,09	1,09
C5-C6	1,49	1,49	1,49	1,48	1,49	1,48
C6-N2	1,17	1,16	1,16	1,15	1,16	1,15
C5-C7	1,48	1,48	1,48	1,47	1,47	1,47
C7-N9	1,17	1,16	1,16	1,15	1,16	1,15
C5-N1	1,45	1,46	1,46	1,46	1,45	1,45
N1-H3	1,00	1,02	1,01	1,01	1,01	1,01
N1-H8	1,01	1,07	1,01	1,01	1,01	1,01
Ângulo						
N1-C5-C6	114,59°	114,97°	114,45°	114,83°	114,46°	114,73°
C5-C6-N2	175,41°	175,80°	175,75°	176,15°	176,52°	176,58°
C6-C5-C7	109,97°	109,68°	110,28°	109,85°	109,72°	109,23°
C5-C7-N9	178,68°	179,79°	178,70°	179,71°	178,80°	179,62°
C7-C5-N1	110,61°	110,19°	110,46°	110,17°	110,37°	109,71°
H1-C5-C6	107,02°	106,87°	107,01°	106,92°	107,14°	107,13°
H1-C5-C7	107,15°	106,89°	106,91°	106,83°	106,93°	107,03°
H1-C5-N1	107,47°	107,87°	107,36°	107,88°	107,86°	108,50°

6. Polímero E1

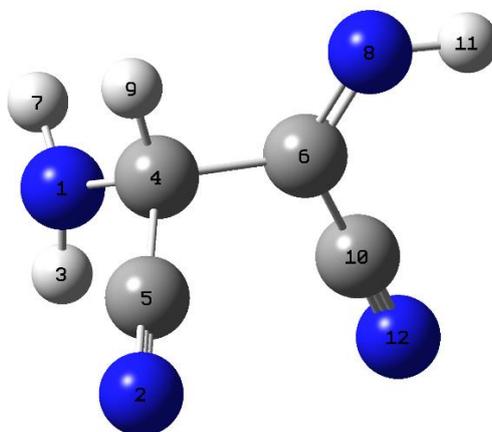
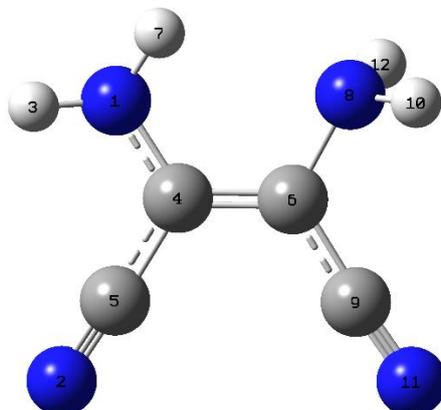


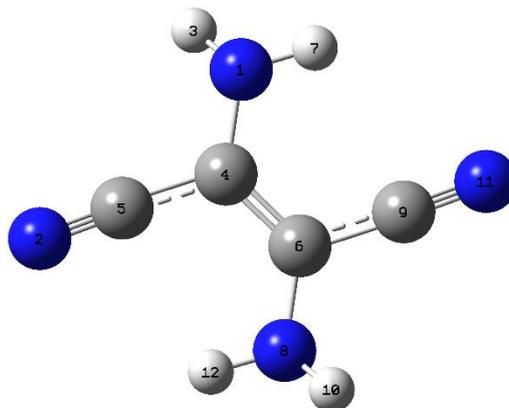
Figura 46: Geometria otimizada e enumerada do polímero E1.

Tabela 26: Distâncias (Å) e ângulos de ligação do polímero E1 otimizada.

Distância	B3LYP/6-31G	B3LYP/6-31+G (d,p)	B3LYP/6-311G	B3LYP/6-311+G (d,p)	M06-2x/6-311G	M06-2x/6-311+G(d,p)
H9-C4	1,10	1,10	1,09	1,09	1,09	1,09
C4-C5	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47
C5-N2	1,17	1,16	1,16	1,15	1,16	1,15
C4-N1	1,44	1,46	1,45	1,46	1,44	1,45
N1-H7	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01
N1-H3	1,01	1,02	1,00	1,01	1,00	1,01
C4-C6	1,54	1,54	1,54	1,54	1,53	1,53
C6-C10	1,45	1,46	1,44	1,45	1,45	1,46
C10-N12	1,17	1,16	1,17	1,15	1,16	1,15
C6-N8	1,28	1,27	1,28	1,27	1,27	1,26
N8-H11	1,03	1,02	1,03	1,02	1,02	1,02
Ângulo						
N1-C4-C5	110,82°	110,10°	110,73°	110,19°	110,39°	109,70°
C4-C5-N2	179,00°	178,60°	179,41	110,14°	178,86°	178,28°
C5-C4-C6	110,37°	110,05°	110,76°	114,46°	109,57°	109,06°
C6-C4-N1	113,28°	114,69°	113,52°	114,46°	113,56°	114,36°
H9-C4-C5	108,26°	107,85°	108,00°	107,81°	108,22°	108,16°
H9-C4-C6	104,39°	105,01	104,31°	105,05°	104,97°	105,78°
H9-C4-N1	10942°	108,81°	109,16°	108,85°	109,87°	109,55°
C4-C6-N8	118,58°	119,42°	118,44°	119,54°	119,39°	120,47°
C4-C6-C10	116,02°	116,45°	116,36°	116,34°	115,07°	115,11°
C6-C10-C12	179,27°	179,08°	179,51°	179,15°	179,22°	178,84°

7. *cis*-DAMNFigura 47: Geometria otimizada e enumerada da molécula *cis*-DAMN.Tabela 27: Distâncias (Å) e ângulos de ligação da molécula *cis*-DAMN otimizada.

Distância	B3LYP/6-31G	B3LYP/6-31+G (d,p)	B3LYP/6-311G	B3LYP/6-311+G (d,p)	M06-2x/6-311G	M06-2x/6-311+G(d,p)
H3-N1	1,01	1,01	1,00	1,01	1,01	1,01
H7-N1	1,01	1,02	1,00	1,01	1,01	1,01
N1-C4	1,41	1,40	1,37	1,40	1,43	1,37
C4-C5	1,42	1,43	1,43	1,42	1,42	1,44
C5-N2	1,18	1,16	1,17	1,16	1,16	1,15
C4-C6	1,38	1,37	1,37	1,36	1,36	1,35
C6-N8	1,39	1,40	1,44	1,40	1,36	1,42
N8-H12	1,01	1,02	1,01	1,01	1,01	1,02
N8-H10	1,01	1,01	1,01	1,01	1,00	1,01
C6-C9	1,42	1,43	1,42	1,42	1,44	1,43
C9-N11	1,17	1,16	1,17	1,16	1,16	1,15
Ângulo						
N1-C4-C5	118,61°	117,83°	116,78°	117,74°	120,48°	116,37°
C4-C5-N2	176,71°	176,45°	178,47°	176,73°	176,87°	177,82°
N1-C4-C6	119,00°	120,05°	116,80°	120,18°	117,28°	122,76°
N8-C6-C4	120,60°	117,83°	121,37°	120,19°	121,97°	117,97°
N8-C6-C9	117,38°	117,83°	116,78°	117,75°	116,78°	120,42°
C6-C9-N11	178,04°	176,45°	178,47°	176,72°	178,94°	176,34°
Ângulo diedro						
N1-C4-C6-N8	-3,18°	1,96°	0,01°	1,92°	0,01°	2,47°
C5-C4-C6-C9	-5,65°	-5,97°	0,01°	-5,45°	0,01°	-0,65°

8. *trans*-DAMNFigura 48: Geometria otimizada e enumerada da molécula *trans*-DAMN.Tabela 28: Distâncias (Å) e ângulos de ligação da molécula *trans*-DAMN otimizada.

Distância	B3LYP/6-31G	B3LYP/6-31+G (d,p)	B3LYP/6-311G	B3LYP/6-311+G (d,p)	M06-2x/6-311G	M06-2x/6-311+G(d,p)
H3-N1	1,00	1,01	1,00	1,01	1,00	1,01
H7-N1	1,01	1,01	1,00	1,01	1,00	1,01
N1-C4	1,39	1,40	1,39	1,40	1,39	1,39
C4-C5	1,42	1,43	1,42	1,42	1,43	1,43
C5-N2	1,18	1,16	1,17	1,16	1,16	1,15
C4-C6	1,38	1,37	1,37	1,37	1,36	1,36
C6-N8	1,39	1,40	1,39	1,40	1,39	1,39
N8-H12	1,01	1,01	1,00	1,01	1,00	1,01
N8-H10	1,00	1,01	1,00	1,01	1,00	1,01
C6-C9	1,42	1,43	1,42	1,42	1,43	1,43
C9-N11	1,18	1,16	1,17	1,16	1,16	1,15
Ângulo						
N1-C4-C5	116,90°	116,45°	116,68°	116,37°	117,05°	116,51°
C4-C5-N2	178,28°	177,97°	178,59°	178,19°	178,36°	177,73°
N1-C4-C6	124,19°	125,35°	124,20°	125,38°	124,48°	126,00°
N8-C6-C4	124,19°	125,36°	124,21°	125,38°	124,69°	126,00°
N8-C6-C9	116,90°	116,44°	116,67°	116,37°	116,73°	116,49°
C6-C9-N11	178,28°	177,98°	178,60°	178,20°	178,84°	177,74°
Ângulo diedro						
N1-C4-C6-N8	173,10°	179,98°	170,15°	179,98°	170,27°	179,98°
C5-C4-C6-C9	177,10°	179,99°	175,79°	179,99°	176,21°	179,99°

Anexo II

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DAS GEOMETRIAS DOS ESTADOS DE TRANSIÇÃO (TS) E RESULTADOS DE FREQUÊNCIA PARA VALIDAÇÃO DAS ESTRUTURAS OBTIDAS PELO MÉTODO B3LYP/6-31G

1. TS formação do Dímero

Tabela 29: Distancias (Å) e ângulos de ligação do TS da formação do Dímero.

Distância	B3LYP/6-31G
H3-N1	1,02
N1-C5	1,23
C5-C6	1,37
C6-N2	1,22
H4-C6	1,33
H4-C5	1,54
Ângulo	
H3-N1-C5	122,93°
N1-C5-C6	167,62°
C5-C6-N2	160,71°

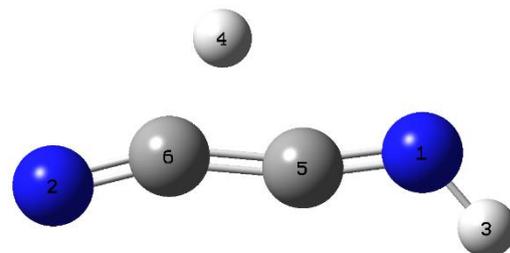


Figura 49: Geometria do TS da formação do Dímero.

G1:M1:V1 - Display Vibrations

Active Data: Isotopologue: 0

Mode #	Freq	Infrared
1	-1133.43	374.9646
2	257.78	24.2199
3	322.42	8.5546
4	652.26	7.2563
5	778.28	90.1328
6	835.67	122.9770
7	846.11	202.0097
8	974.91	4.7304
9	1611.33	133.2316
10	1822.65	121.9068
11	2093.21	101.9251
12	3479.41	38.2007

Figura 50: Resultados de frequência do TS da formação do Dímero.

2. TS formação do Trímero

Tabela 30: Distancias (Å) e ângulos de ligação do TS da formação do Trímero.

Distância	B3LYP/6-31G
H8-N1	1,04
N1-C5	1,51
C5-C6	1,46
C6-N2	1,17
C5-C7	1,50
C7-N9	1,23
C7-H3	1,18
H3-N1	2,12
C5-H4	1,10
Ângulo	
H8-N1-C5	107,85°
N1-C5-C6	111,18°
C5-C6-N2	178,49°
N1-C5-C7	100,94°
C5-C7-N9	139,50°
N1-C5-H4	110,65°

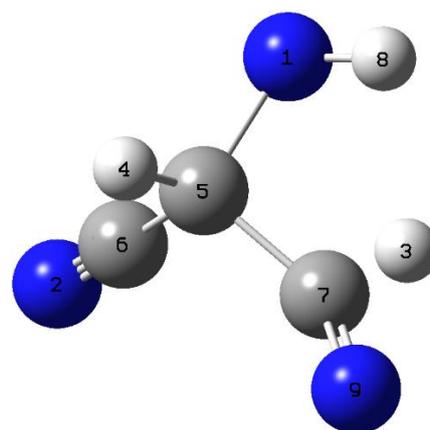


Figura 52: Geometria do TS da formação da molécula Trímero.

G1:M1:V1 - Display Vibrations

Active Data: Data 0 Isotopologue: 0

Mode #	Freq	Infrared
1	-682.19	160.9630
2	134.39	5.9755
3	226.90	2.7939
4	254.20	9.6380
5	399.17	3.3622
6	519.75	5.9915
7	551.48	0.8914
8	665.26	7.0281
9	821.34	4.9547
10	900.45	17.0425
11	957.75	3.9222
12	967.10	21.5258
13	1080.60	18.8615
14	1222.90	49.5186
15	1266.23	12.7690
16	1372.75	20.9122
17	1856.79	31.8430
18	2246.07	48.3452
19	2322.38	1.1391
20	2981.06	7.2898
21	3342.34	15.4062

Figura 51: Resultados de frequência do TS da formação da molécula Trímero.

3. TS da formação do polímero E1

Tabela 31: Distâncias (Å) e ângulos de ligação do TS da formação do polímero E1.

Distância	B3LYP/6-31G
H9-C4	1,10
C4-N1	1,44
N1-H7	1,01
N1-H3	1,01
C4-C5	1,47
C5-N2	1,17
C4-C6	1,54
C6-N8	1,30
C6-C10	1,60
C10-N12	1,17
N8-H11	1,23
C10-H11	1,38
Ângulo	
H9-C4-N1	109,39°
N9-C4-C5	108,26°
C4-C5-N2	179,00°
H9-C4-C6	104,41°
C4-C6-N8	127,92°
C4-C6-C10	114,47°
C6-C10-N12	178,26°
C5-N8-H11	55,91°

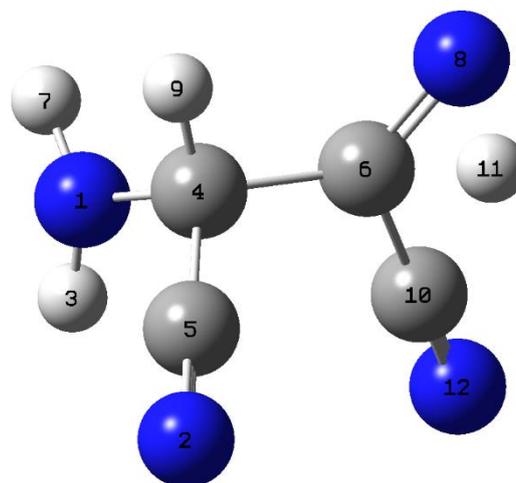


Figura 54: Geometria do TS da formação do polímero E1.

G1:M1:V1 - Display Vibrations

Active Data: Isotopologue: 0

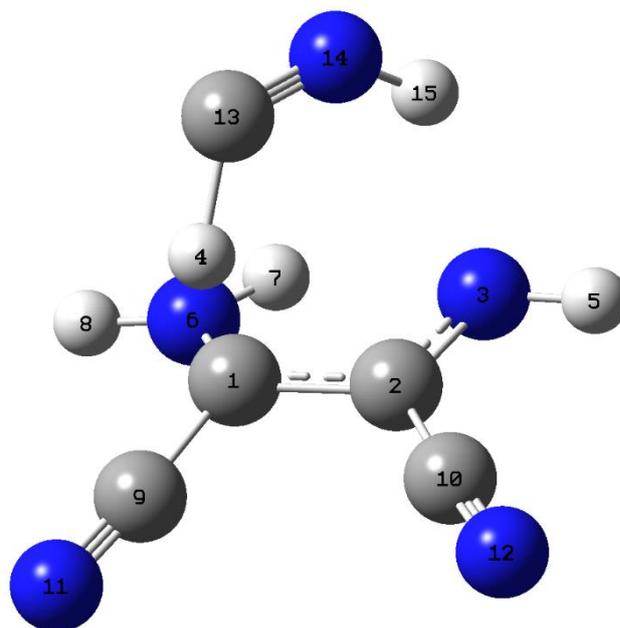
Mode #	Freq	Infrared	Mode #	Freq	Infrared
1	-1213.25	109.2398	16	801.69	69.4226
2	-1050.09	61.2147	17	889.00	64.0012
3	52.76	1.6149	18	995.40	30.6039
4	97.80	2.4738	19	1127.24	42.3426
5	173.91	5.5037	20	1187.58	6.4237
6	190.54	5.2995	21	1299.52	19.8184
7	253.36	67.9585	22	1382.16	8.0720
8	258.60	15.8429	23	1621.62	61.8456
9	271.94	85.2182	24	1690.84	44.0304
10	317.68	277.1169	25	2212.93	39.4529
11	378.12	6.2110	26	2310.77	0.2596
12	477.54	3.3647	27	2653.52	35.8213
13	596.66	4.4249	28	3078.74	1.1895
14	611.35	128.5917	29	3612.57	25.2376
15	705.26	22.2885	30	3748.29	26.5989

Figura 53: Resultados de frequência do TS da formação do polímero E1.

4. TS da formação de cis-DAMN com a molécula de HNC

Tabela 32: Distâncias (Å) e ângulos de ligação do TS da formação da molécula cis-DAMN em presença de HNC.

Distância	B3LYP/6-31G
H4-C13	1,29
C13-N14	1,20
N14-H15	1,04
H15-N3	1,94
N3-H5	1,03
N3-C2	1,32
C2-C10	1,44
C10-N12	1,17
C2-C1	1,46
C1-C9	1,44
C9-N11	1,17
C1-N6	1,40
N6-H8	1,00
N6-H7	1,01
C1-H4	1,51
Ângulo	
H4-C13-N14	121,61°
C13-N14-H15	134,99°
N3-C2-C1	118,05°
N3-C2-C10	123,02°
C2-C10-N12	176,30°
N6-C1-C2	115,29°
N6-C1-C9	116,99°
C1-C9-C11	176,19°
Ângulo Diedro	
C9-C1-C2-C10	-17,55°
N6-C1-C2-N3	21,01°

**Figura 56: Geometria do TS da formação da molécula cis-DAMN em presença de HNC.**

G6:M1:V1 - Display Vibrations

Active Data: Data 0 Isotopologue: 0

Mode #	Freq	Infrared	Mode #	Freq	Infrared
1	-525.87	171.7773	21	833.67	162.1199
2	55.01	11.1530	22	941.90	435.1618
3	69.69	6.5210	23	1011.63	38.8100
4	89.99	1.1374	24	1166.77	28.5904
5	111.83	1.8070	25	1185.89	86.3105
6	180.06	11.4414	26	1256.80	43.5863
7	203.13	1.0633	27	1393.97	31.0050
8	239.36	71.2302	28	1467.05	11.3596
9	241.01	14.0082	29	1576.93	27.0170
10	270.52	7.4812	30	1687.06	63.6812
11	344.93	18.8363	31	1708.14	109.9067
12	363.60	12.6097	32	1964.62	535.6621
13	448.83	13.8255	33	2162.77	6.6495
14	479.75	164.3855	34	2300.95	3.7781
15	507.53	83.5614	35	2305.99	3.7898
16	565.78	14.1362	36	2824.58	370.4394
17	648.36	12.0618	37	3567.30	19.1062
18	677.68	3.3252	38	3610.49	118.4682
19	709.41	60.0996	39	3703.28	28.9124
20	767.00	35.9327			

Figura 55: Resultados de frequência do TS da formação da molécula cis-DAMN em presença de HNC

5.TS da formação de cis-DAMN em presença de HCN

Tabela 33: Distâncias (Å) e ângulos de ligação do TS da formação da molécula de cis-DAMN em presença de HCN.

Distância	B3LYP/6-31G
H4-C13	1,71
C13-N15	1,18
C13-H14	1,84
H14-N3	1,06
N3-H5	1,01
N3-C2	1,31
C2-C10	1,42
C10-N12	1,17
C2-C1	1,50
C1-C9	1,46
C9-N11	1,17
C1-N6	1,44
N6-H8	1,01
N6-H7	1,01
C1-H4	1,20
Ângulo	
H4-C13-N15	147,10°
N15-C13-C14	142,50°
N3-C2-C1	114,76°
N3-C2-C10	121,08°
C2-C10-N12	177,70°
N6-C1-C2	113,18°
N6-C1-C9	116,29°
C1-C9-C11	176,61°
Ângulo Diedro	
C9-C1-C2-C10	5,63°
N6-C1-C2-N3	55,78°

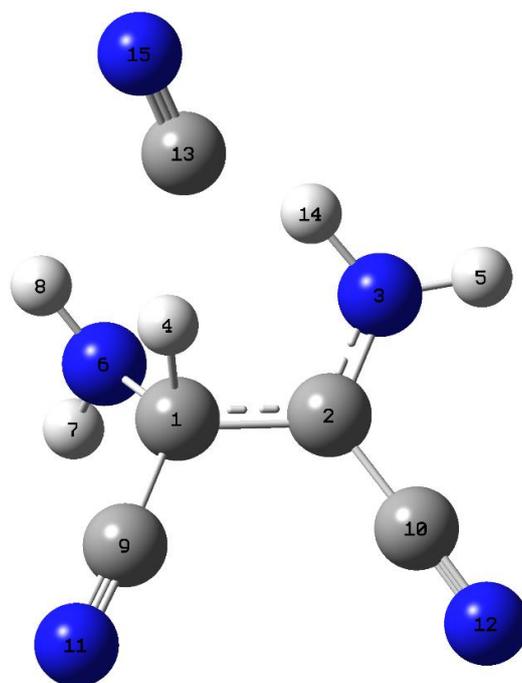


Figura 57: Geometria do TS da formação da molécula de cis-DAMN em presença de HCN.

G7:M1:V1 - Display Vibrations

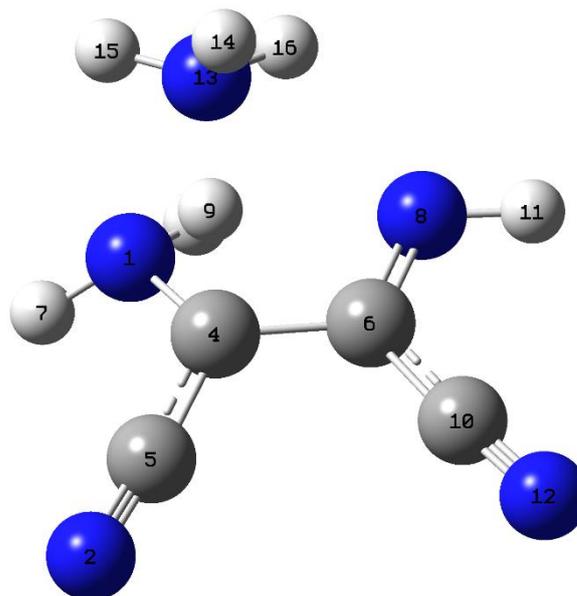
Active Data: Data 0 Isotopologue: 0

Mode #	Freq	Infrared	Mode #	Freq	Infrared
1	-658.56	536.7225	21	826.15	132.1159
2	58.74	10.4581	22	939.03	203.0638
3	66.84	4.1120	23	978.58	375.9544
4	91.10	7.0449	24	1145.02	147.8788
5	136.81	5.3025	25	1222.11	71.3104
6	159.01	6.8824	26	1261.93	184.2925
7	200.15	3.1887	27	1404.46	42.5828
8	236.11	9.9931	28	1405.36	17.3465
9	254.52	97.0631	29	1572.11	86.4494
10	273.10	9.5391	30	1668.17	277.1862
11	313.06	11.8091	31	1708.82	88.3522
12	355.87	5.4728	32	1716.11	88.9626
13	455.46	63.2760	33	2168.97	15.1379
14	467.91	40.8656	34	2298.02	10.1918
15	506.24	194.7109	35	2302.82	11.6748
16	599.26	5.8746	36	2786.05	453.9635
17	640.74	35.8792	37	3600.27	49.6491
18	683.46	30.0291	38	3607.55	114.3374
19	740.79	54.2150	39	3724.19	35.0501
20	756.19	19.3722			

Figura 58: Resultados de frequência do TS da formação da molécula de cis-DAMN em presença de HCN.

6. TS da formação da molécula cis-DAMN em presença de NH₃Tabela 34: Distâncias (Å) e ângulos de ligação do TS da formação de cis-DAMN em presença de NH₃.

Distância	B3LYP/6-31G
H15-N13	1,01
H14-N13	1,01
H16-N13	1,02
H9-N13	1,25
H9-C4	1,47
C4-C5	1,42
C5-N2	1,18
C4-N1	1,47
N1-H3	1,01
N1-H7	1,02
C4-C6	1,45
C6-N8	1,32
N8-H11	1,02
C6-C10	1,44
C10-C12	1,17
Ângulo	
C4-C5-N2	175,27°
C5-C4-N1	116,90°
C5-C4-C6	120,92°
C4-C6-N8	118,17°
N8-C6-C10	118,73°
C6-C10-N12	176,03°
Ângulo Diedro	
C10-C6-C4-C5	-16,60°
N8-C6-C4-N1	21,29°

Figura 60: Geometria enumerada do TS da formação da molécula de cis-DAMN em presença de NH₃.

G5:M1:V1 - Display Vibrations

Active Data: Data 0 Isotopologue: 0

Mode #	Freq	Infrared	Mode #	Freq	Infrared
1	860.42	3124.9359	22	899.26	536.3257
2	62.16	2.3054	23	1024.68	348.6910
3	81.78	9.3171	24	1132.35	95.2368
4	115.61	6.0735	25	1204.63	56.1616
5	123.68	0.7754	26	1278.57	564.6330
6	181.92	46.3675	27	1350.52	35.7272
7	208.94	18.1180	28	1409.42	16.6181
8	257.05	42.3267	29	1576.21	229.0036
9	271.13	88.7802	30	1611.14	87.0206
10	330.82	89.2428	31	1650.22	75.2231
11	367.68	5.6720	32	1660.23	60.3820
12	453.47	6.1468	33	1715.62	7.3872
13	471.13	3.8548	34	1724.89	41.8360
14	510.26	9.7473	35	2268.67	99.9999
15	546.31	23.8754	36	2287.93	7.3460
16	581.48	1.9181	37	3419.62	14.4669
17	645.12	9.5598	38	3459.97	4.3153
18	670.28	22.2457	39	3472.74	4.3377
19	700.00	9.8674	40	3572.59	74.7782
20	797.19	57.8148	41	3625.18	11.7417
21	839.48	48.3126	42	3644.79	45.5392

Figura 59: Resultados de frequência do TS da formação da molécula de cis-DAMN em presença de NH₃.

7. TS da formação de trans-DAMN em presença de HCN

Tabela 35: Distâncias (Å) e ângulos de ligação do TS da formação da molécula de trans-DAMN em presença de HCN.

Distância	B3LYP/6-31G
C13-N15	1,18
C13-H4	1,60
H4-C1	1,24
C1-N6	1,43
N6-H7	1,01
N6-H8	1,01
C1-C9	1,46
C9-C11	1,17
C1-C2	1,49
C2-C10	1,43
C10-C12	1,17
C2-N3	1,32
N3-H5	1,01
N3-H14	1,06
H14-C13	1,81
Ângulo	
N6-C1-C9	115,91°
C1-C9-C11	177,76°
N6-C1-C2	112,42°
N3-C2-C1	116,99°
N3-C2-C10	121,24°
C2-C10-N12	176,35°
Ângulo Diedro	
C10-C2-C1-C9	-112,65°
N3-C2-C1-N6	-150,07°

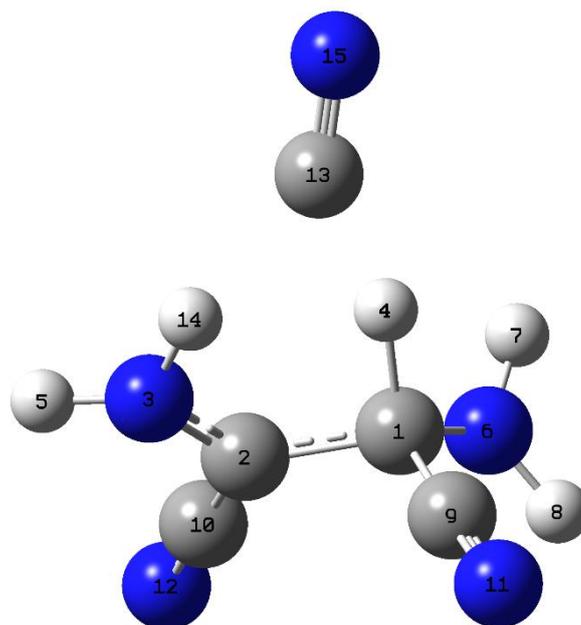


Figura 61: Geometria do TS da formação da molécula de trans-DAMN em presença de HCN.

G7:M1:V1 - Display Vibrations

Active Data: Data 0 Isotopologue: 0

Mode #	Freq	Infrared	Mode #	Freq	Infrared
1	-658.56	536.7225	21	826.15	132.1159
2	58.74	10.4581	22	939.03	203.0638
3	66.84	4.1120	23	978.58	375.9544
4	91.10	7.0449	24	1145.02	147.8788
5	136.81	5.3025	25	1222.11	71.3104
6	159.01	6.8824	26	1261.93	184.2925
7	200.15	3.1887	27	1404.46	42.5828
8	236.11	9.9931	28	1405.36	17.3465
9	254.52	97.0631	29	1572.11	86.4494
10	273.10	9.5391	30	1668.17	277.1862
11	313.06	11.8091	31	1708.82	88.3522
12	355.87	5.4728	32	1716.11	88.9626
13	455.46	63.2760	33	2168.97	15.1379
14	467.91	40.8656	34	2298.02	10.1918
15	506.24	194.7109	35	2302.82	11.6748
16	599.26	5.8746	36	2786.05	453.9635
17	640.74	35.8792	37	3600.27	49.6491
18	683.46	30.0291	38	3607.55	114.3374
19	740.79	54.2150	39	3724.19	35.0501
20	756.19	19.3722			

Figura 62: Resultados de frequência do TS da formação da molécula trans-DAMN em presença de HCN.

8. TS da formação de trans-DAMN em presença de HNC.

Tabela 36: Distâncias (Å) e ângulos de ligação do TS da formação de trans-DAMN em presença de HNC.

Distância	B3LYP/6-31G
C13-N14	1,19
C13-H4	1,62
H4-C1	1,12
C1-N6	1,44
N6-H7	1,01
N6-H8	1,01
C1-C9	1,46
C9-N11	1,72
C1-C2	1,50
C2-C10	1,43
C10-N12	1,17
C2-N3	1,31
N3-H5	1,02
N3-H15	1,07
H15-N14	1,68
Ângulo	
N6-C1-C9	115,38°
C1-C9-N11	177,09°
N6-C1-C2	111,97°
N3-C2-C1	121,79°
N3-C2-C10	119,36°
C2-C10-N12	176,39°
Ângulo Diedro	
C10-C2-C1-C9	119,76°
N3-C2-C1-N6	163,29°

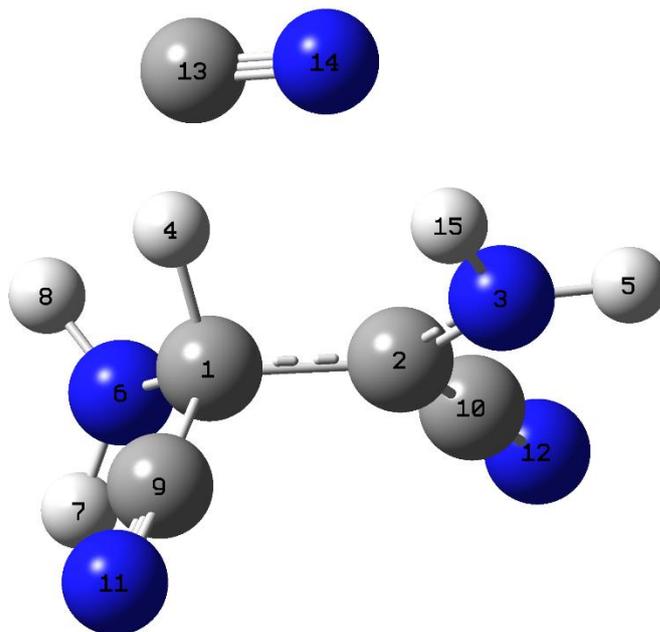


Figura 64: Geometria do TS da formação da molécula de trans-DAMN em presença de HNC.

G7:M1:V1 - Display Vibrations

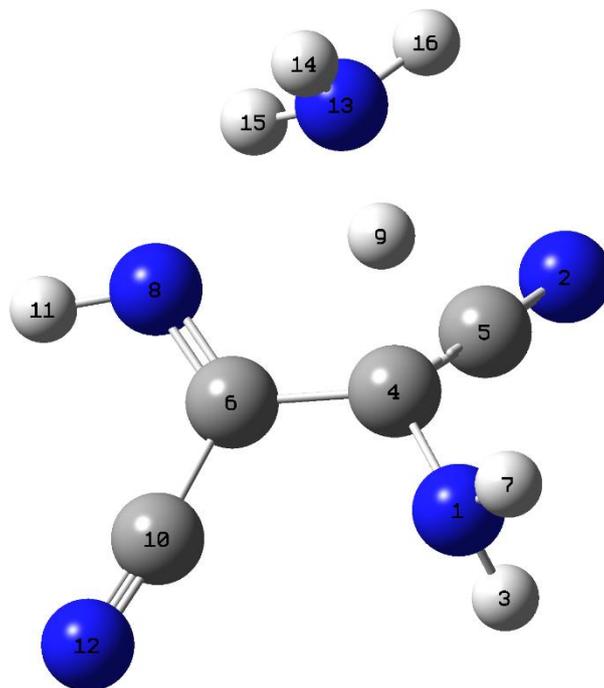
Active Data: Data 0 Isotopologue: 0

Mode #	Freq	Infrared	Mode #	Freq	Infrared
1	-370.51	162.9985	21	928.24	54.9757
2	52.72	3.6236	22	974.25	215.2906
3	91.48	10.6210	23	1067.59	113.0377
4	135.66	3.7145	24	1167.01	170.2551
5	157.37	13.6365	25	1224.86	27.6020
6	178.95	11.8740	26	1323.06	452.4542
7	202.43	11.0520	27	1398.34	141.1578
8	242.66	35.3598	28	1420.09	37.5680
9	262.39	56.9775	29	1573.54	70.2660
10	279.37	1.0788	30	1652.15	376.6146
11	326.51	15.7779	31	1715.20	88.1481
12	358.75	6.9550	32	1742.13	141.4469
13	469.64	7.9513	33	2078.51	9.2097
14	478.47	46.1159	34	2302.06	13.6598
15	534.21	249.7865	35	2305.83	6.0755
16	605.27	10.8374	36	2680.15	499.9403
17	622.95	13.5727	37	3586.52	109.0704
18	688.99	1.0288	38	3590.34	27.0041
19	764.16	6.4409	39	3712.44	31.5489
20	797.13	8.9018			

Figura 63: Resultados de frequência do TS da formação de trans-DAMN em presença de HNC.

9. TS da formação de trans-DAMN em presença de NH₃Tabela 37: Distâncias (Å) e ângulos de ligação do TS da formação de trans-DAMN em presença de NH₃.

Distância	B3LYP/6-31G
H15-N13	1,05
H14-N13	1,02
H16-N13	1,02
H9-N13	1,23
H9-C4	1,55
C4-C5	1,44
C5-N2	1,18
C4-N1	1,43
N1-H3	1,01
N1-H7	1,01
C4-C5	1,47
C5-N8	1,31
N8-H11	1,02
C5-C10	1,45
C10-C12	1,17
Ângulo	
C4-C5-N2	174,83°
C5-C4-N1	117,03°
C5-C4-C6	116,31°
C4-C6-N8	121,39°
N8-C6-C10	121,40°
C6-C10-N12	174,84°
Ângulo Diedro	
C10-C6-C4-C5	136,44°
N8-C6-C4-N1	168,02°

Figura 65: Geometria do TS da formação da molécula trans-DAMN em presença de NH₃.

G2:M1:V1 - Display Vibrations

Active Data: Data 0 Isotopologue: 0

Mode #	Freq	Infrared	Mode #	Freq	Infrared
1	-914.92	2085.4194	22	869.57	361.4088
2	60.50	3.6700	23	987.20	81.9429
3	102.06	15.7797	24	1171.04	88.1890
4	138.23	6.9952	25	1198.38	11.7684
5	171.15	5.3244	26	1253.56	27.3594
6	216.77	13.7505	27	1340.69	656.2651
7	259.08	27.8768	28	1386.81	123.5085
8	284.09	45.3335	29	1572.50	131.7364
9	313.55	25.5411	30	1630.31	64.5235
10	335.19	126.1492	31	1665.74	25.4441
11	356.99	49.3870	32	1713.89	33.2770
12	407.87	26.9822	33	1734.66	44.2130
13	462.72	204.4819	34	1789.23	27.3400
14	489.28	35.5010	35	2243.23	85.2281
15	503.45	16.9839	36	2290.73	0.7269
16	556.40	4.1353	37	3045.04	368.0407
17	621.46	4.3322	38	3471.31	5.9268
18	645.23	20.4339	39	3530.10	60.3336
19	721.96	13.8485	40	3568.05	1.1215
20	740.73	59.0152	41	3627.67	35.4935
21	836.57	61.0289	42	3686.38	10.2703

Figura 66: Resultados de frequência do TS da formação da molécula trans-DAMN em presença da molécula de NH₃.

Anexo III

RESULTADOS DE RMSD E DISTÂNCIAS MÉDIAS DAS MOLÉCULAS PARTICIPANTES DAS ETAPAS REACIONAIS PARA A FORMAÇÃO DA MOLÉCULA DE DAMN, OBTIDAS VIA DINÂMICA MOLECULAR

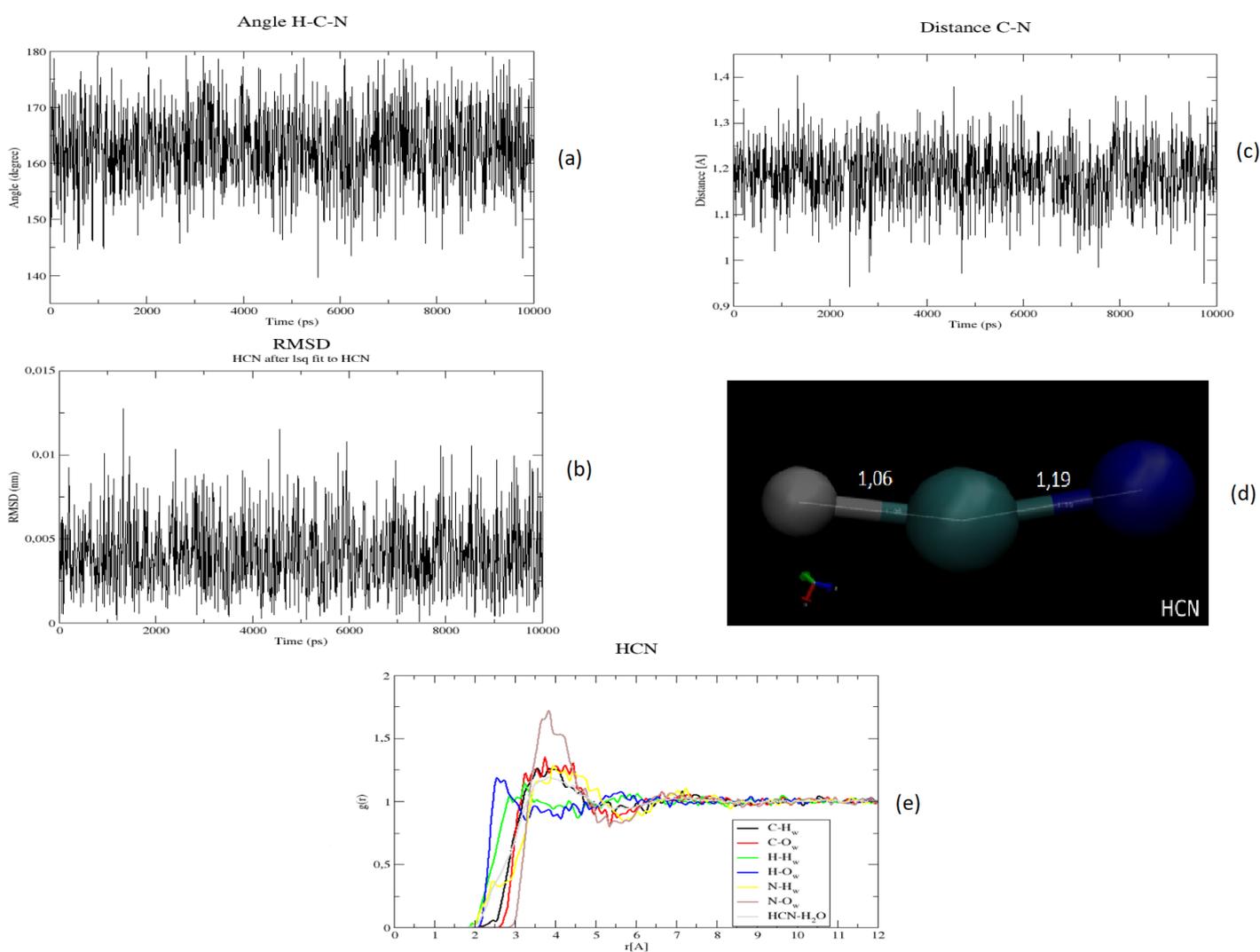


Figura 67: (a) Variação dos ângulos H-C-N durante o tempo de simulação. (b) RMSD da estrutura da molécula de HCN em meio aquoso. (c) Variação das distâncias C-N durante o tempo de simulação. (d) Geometria média da molécula de HCN durante o tempo de simulação por Dinâmica Molecular. (e) Distribuição radial das moléculas de H₂O ao redor da molécula de HCN.

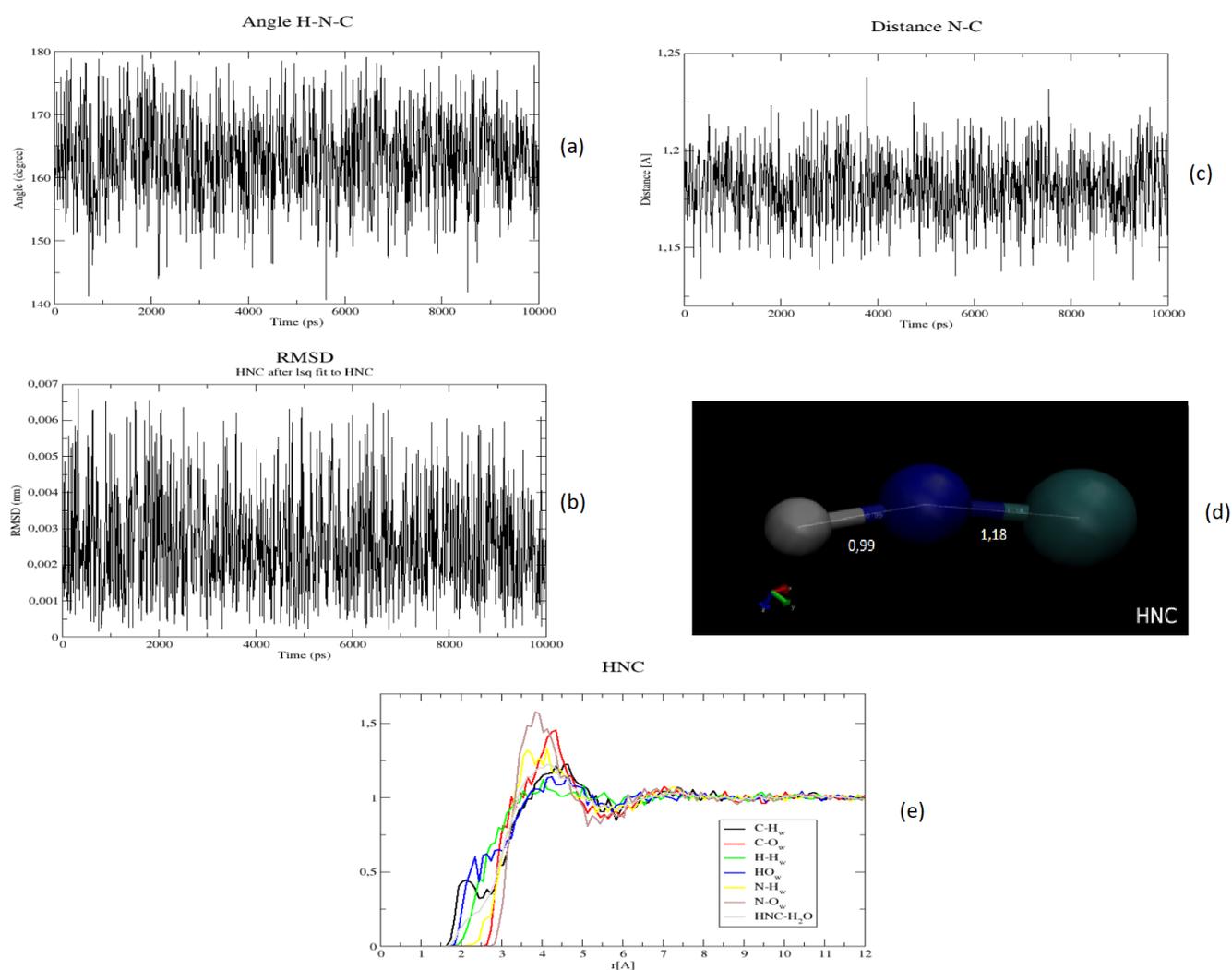


Figura 68: (a) Variação dos ângulos H-C-N durante o tempo de simulação. (b) RMSD da estrutura da molécula de HCN em meio aquoso. (c) Variação das distâncias N-C durante o tempo de simulação. (d) Geometria média da molécula de HNC durante o tempo de simulação por Dinâmica Molecular. (e) Distribuição radial das moléculas de H₂O ao redor da molécula de HCN.

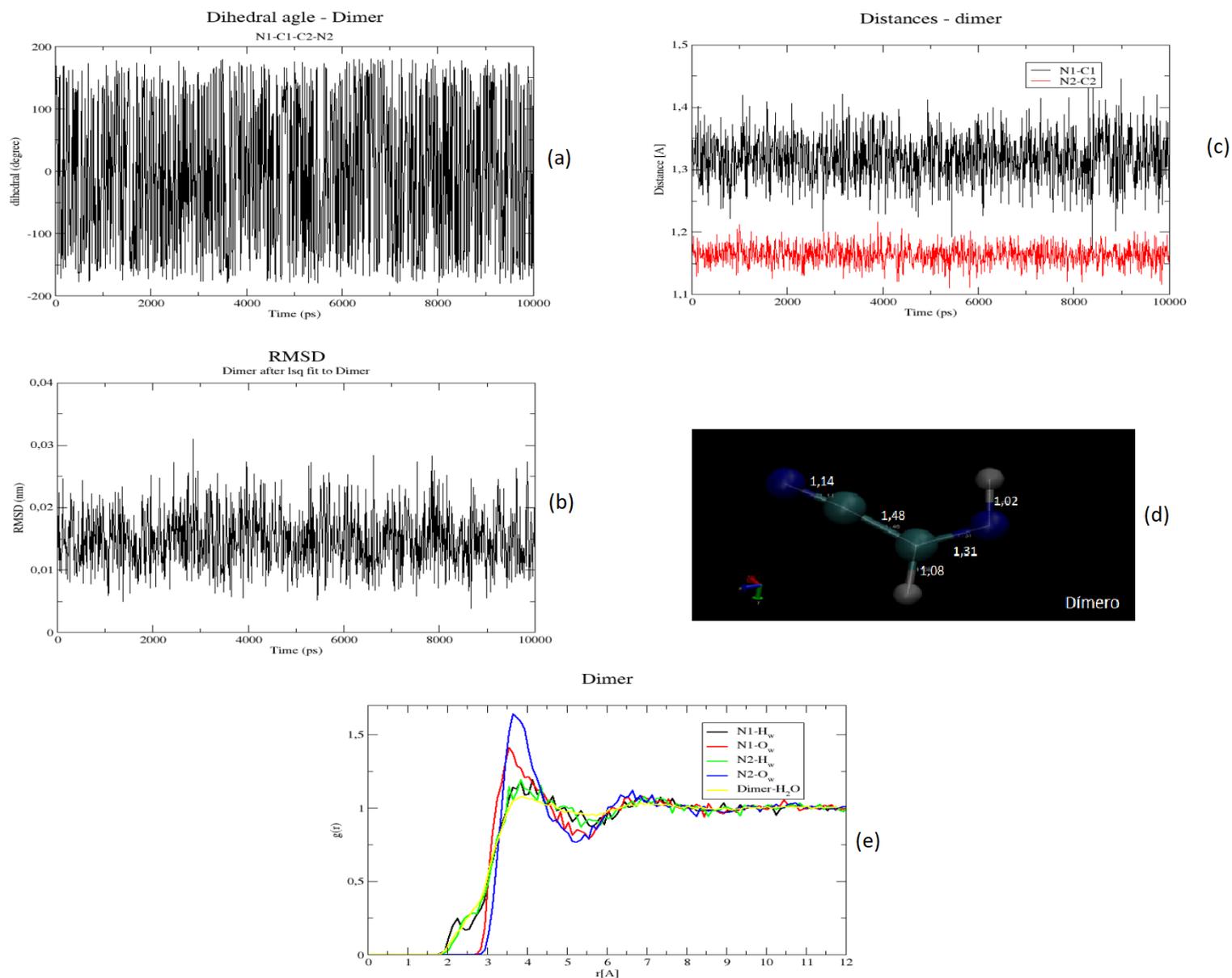


Figura 69: (a) Variação do ângulo diedro da molécula Dímero durante o tempo de simulação. (b) RMSD da estrutura da molécula Dímero em meio aquoso. (c) Variação das distâncias N1-C1 e N2-C2 durante o tempo de simulação. (d) Geometria média da molécula Dímero durante o tempo de simulação por Dinâmica Molecular. (e) Distribuição radial das moléculas de H₂O ao redor da molécula Dímero.

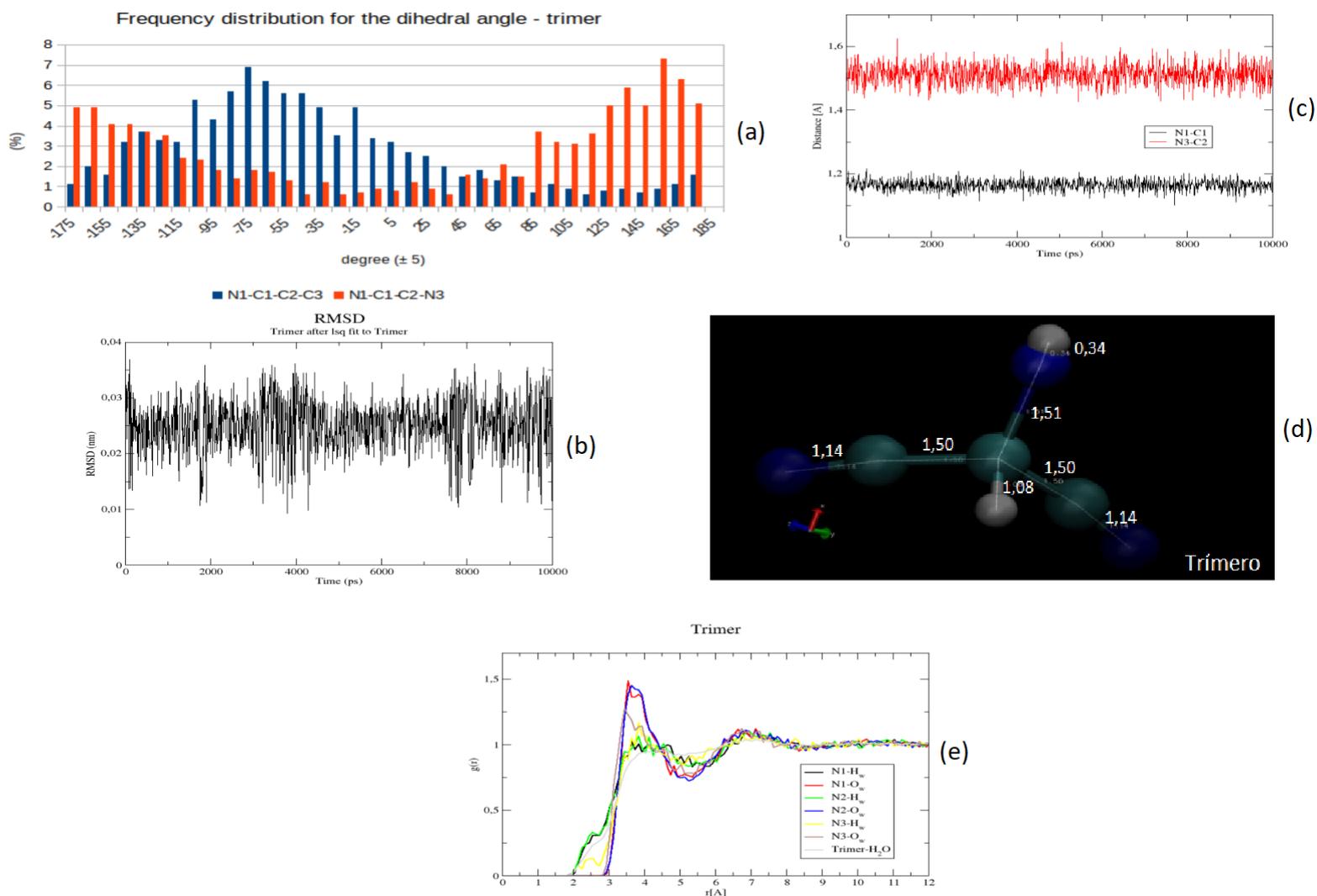


Figura 70: (a) Distribuição da frequência dos ângulos diedros N1-C1-C2-C3 (em azul) e N1-C1-C2-N3 (em vermelho) da molécula Trímero. (b) RMSD da estrutura da molécula Trímero em meio aquoso. (c) Variação da distância N1-c1 (em preto) e N3-C2 (em vermelho) durante o tempo de simulação. (d) Geometria média da molécula Trímero durante o tempo de simulação por Dinâmica Molecular. (e) Distribuição radial das moléculas de H₂O ao redor da molécula Trímero.

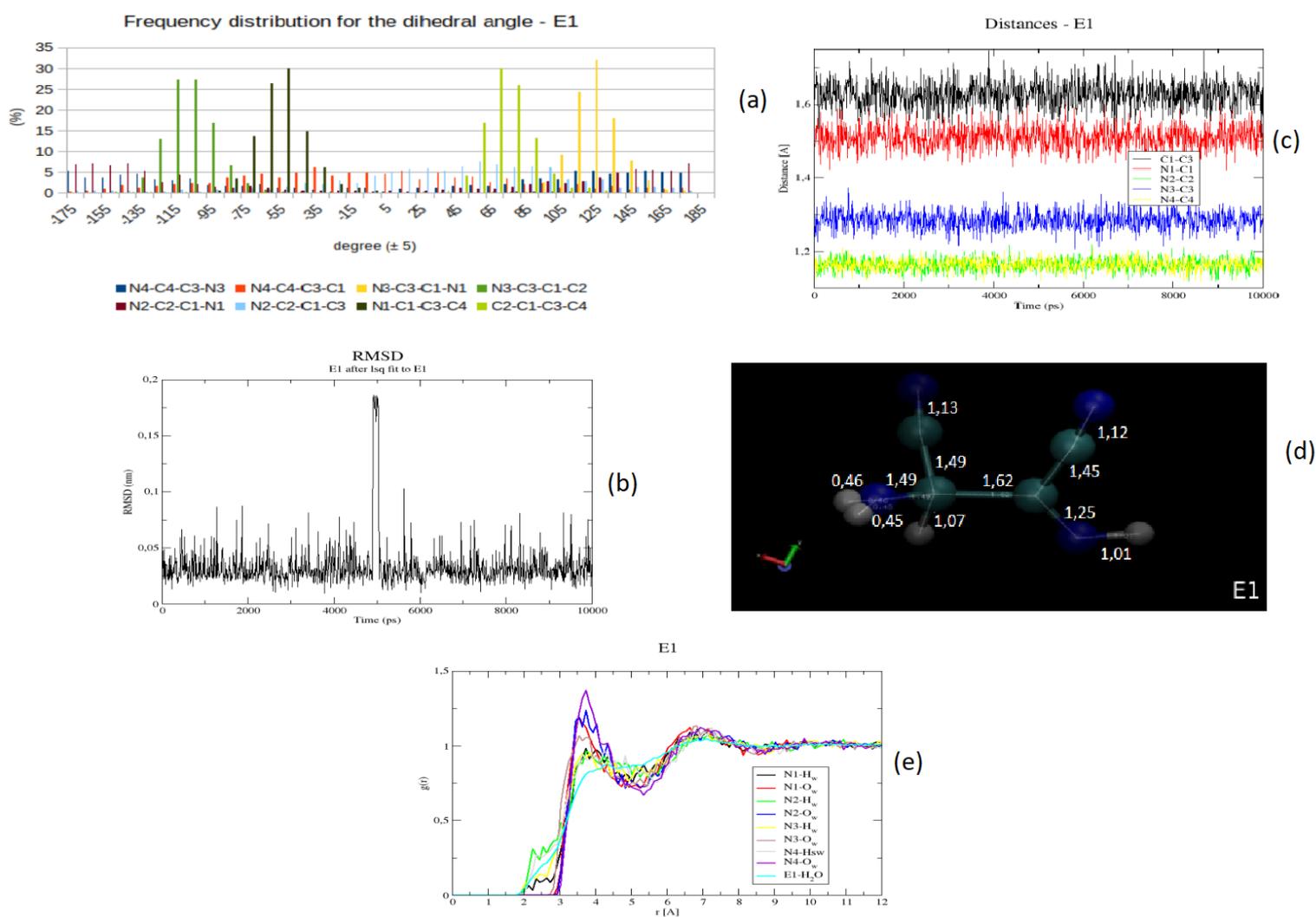


Figura 71: (a) Distribuição da frequência dos ângulos diedros do polímero E1 durante o tempo de simulação. (b) RMSD da estrutura do polímero E1 em meio aquoso. (c) Variação das distâncias C1-C3, N1-C1, N2-C2, N3-C3 e N4-C4 durante o tempo de simulação. (d) Geometria média do polímero E1 durante o tempo de simulação por Dinâmica Molecular. (e) Distribuição radial das moléculas de H₂O ao redor do polímero E1.

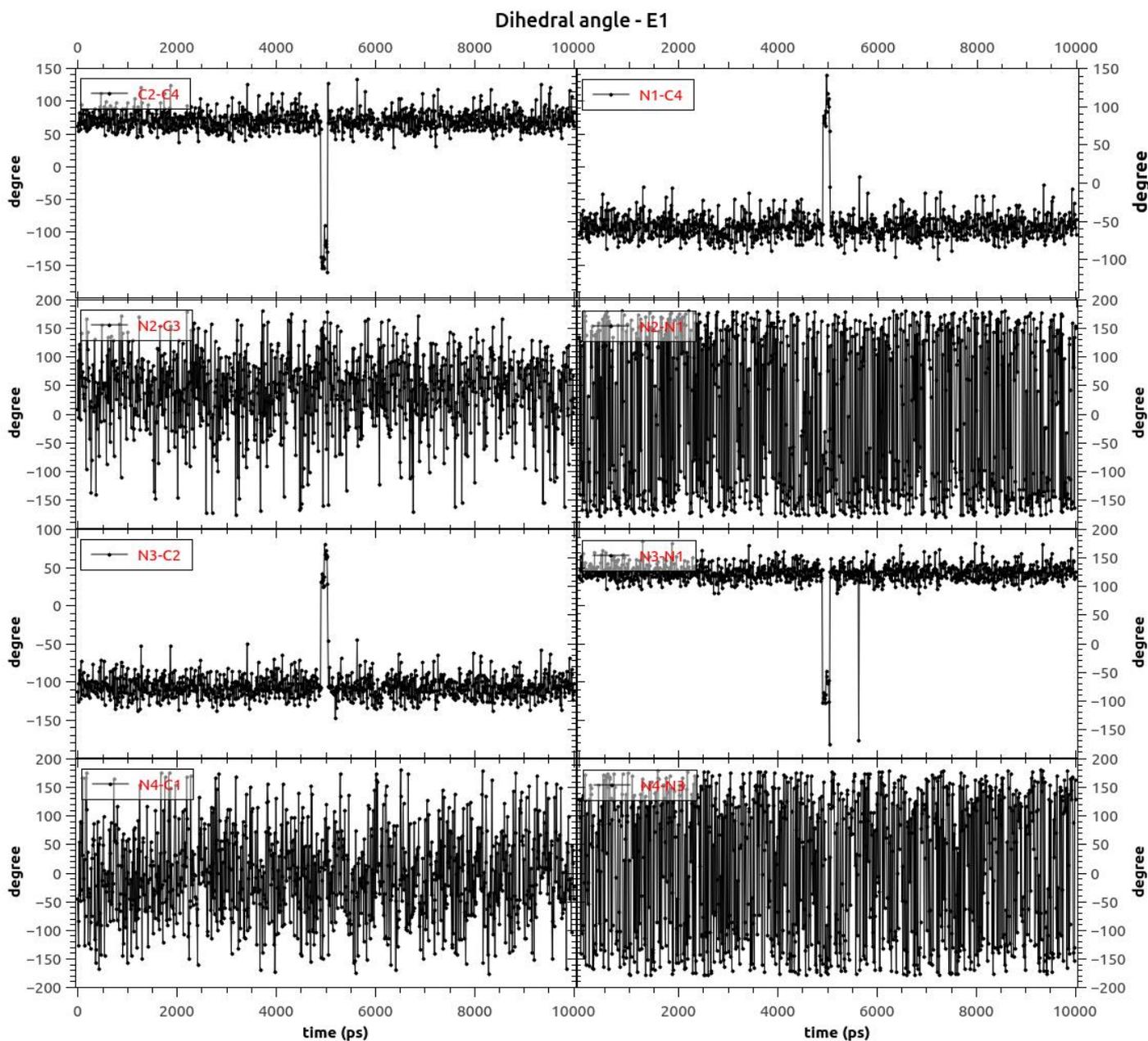


Figura 72: Ângulo diedro entre os átomos (em vermelho) durante o tempo de simulação do polímero E1.

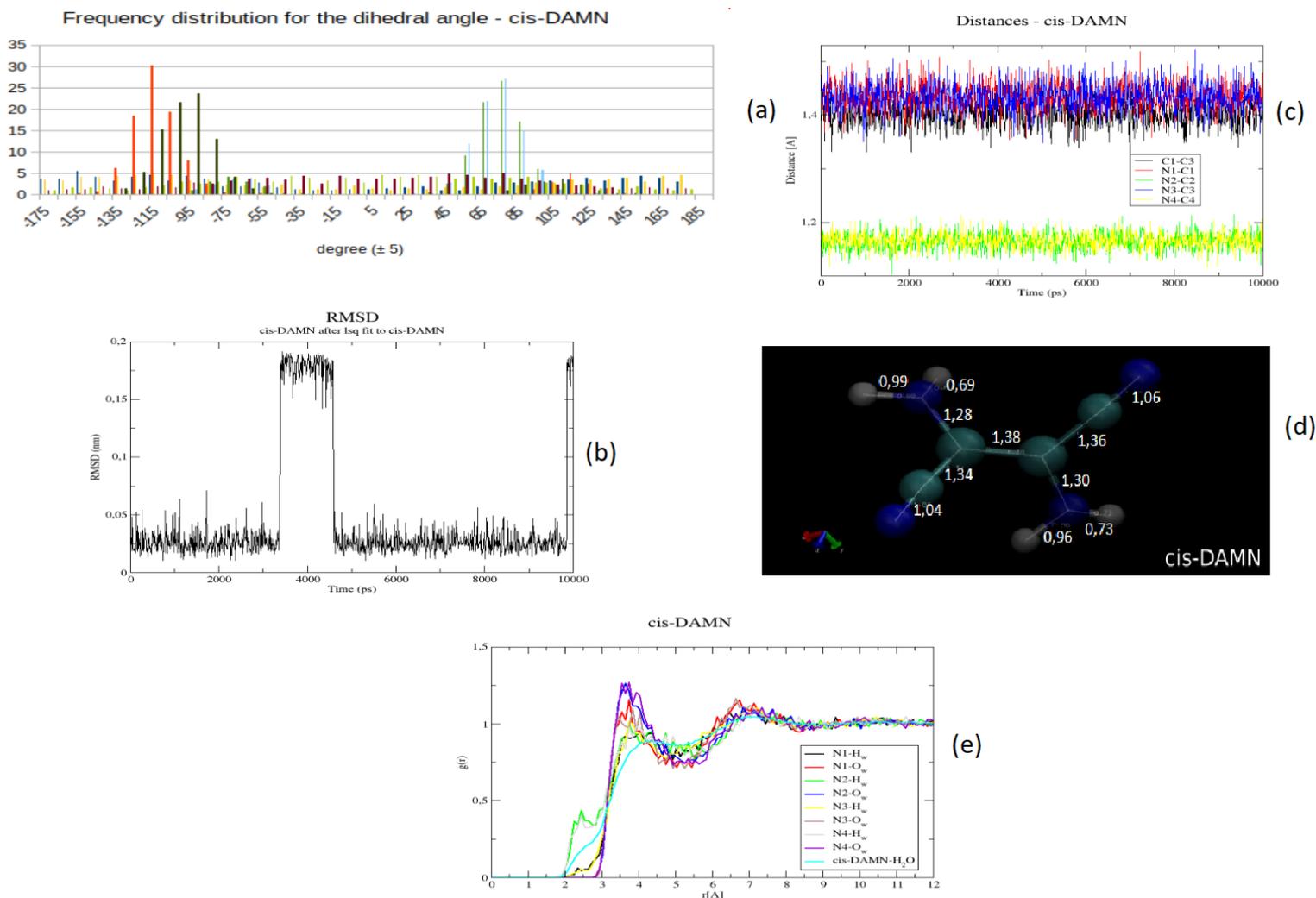


Figura 73: (a) Distribuição da frequência do ângulo diedro da molécula cis-DAMN. (b) RMSD da estrutura da molécula cis-DAMN em meio aquoso. (c) Variação das distâncias C1-C3, N1-C1, N2-C2, N3-C3 e N4-C4 da molécula cis-DAMN durante o tempo de simulação. (d) Geometria média da molécula de cis-DAMN durante o tempo de simulação por Dinâmica Molecular. (e) Distribuição radial das moléculas de H₂O ao redor da molécula cis-DAMN.

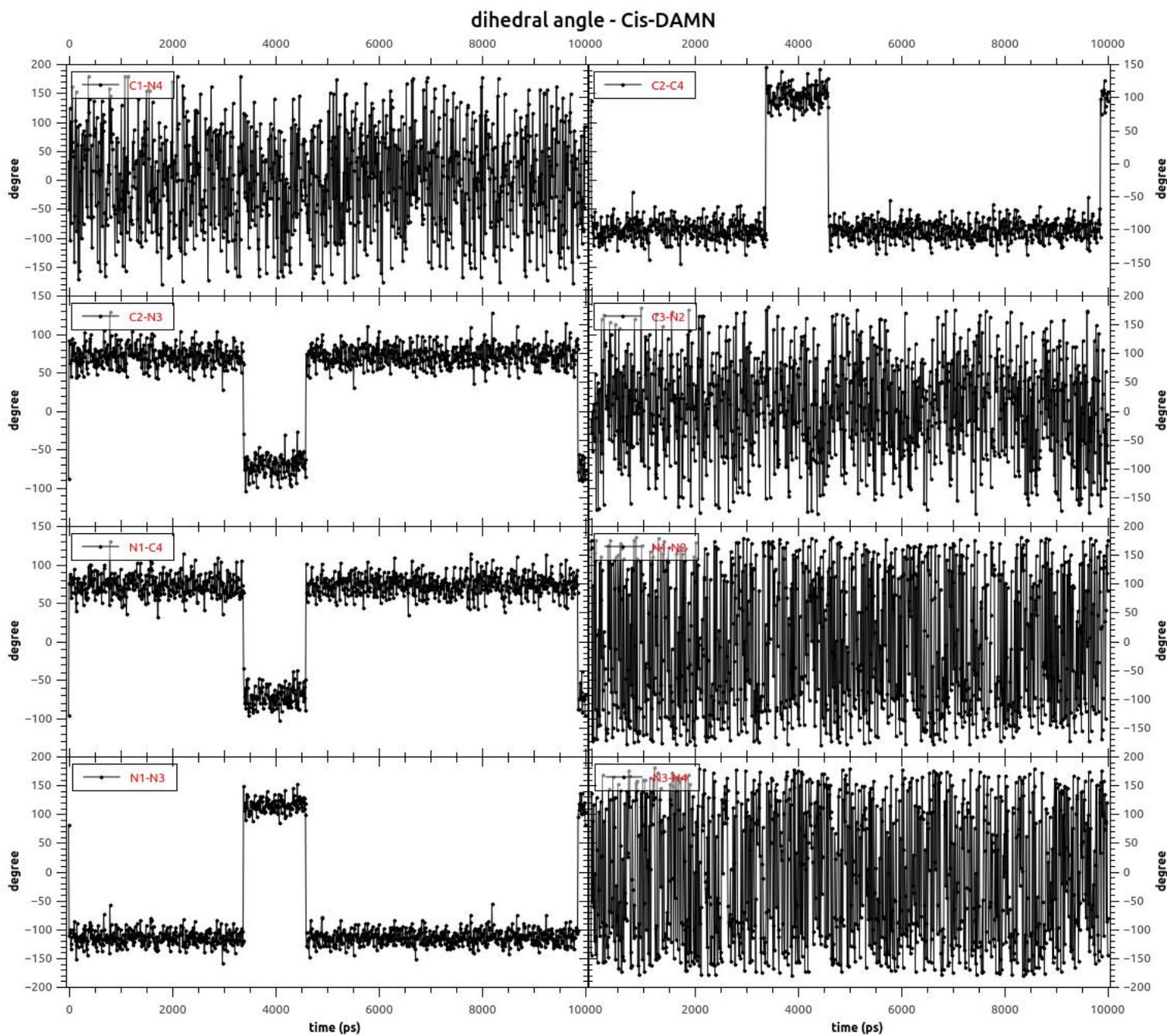


Figura 74: Ângulo diedro entre os átomos (em vermelho) durante o tempo de simulação da molécula cis-DAMN.

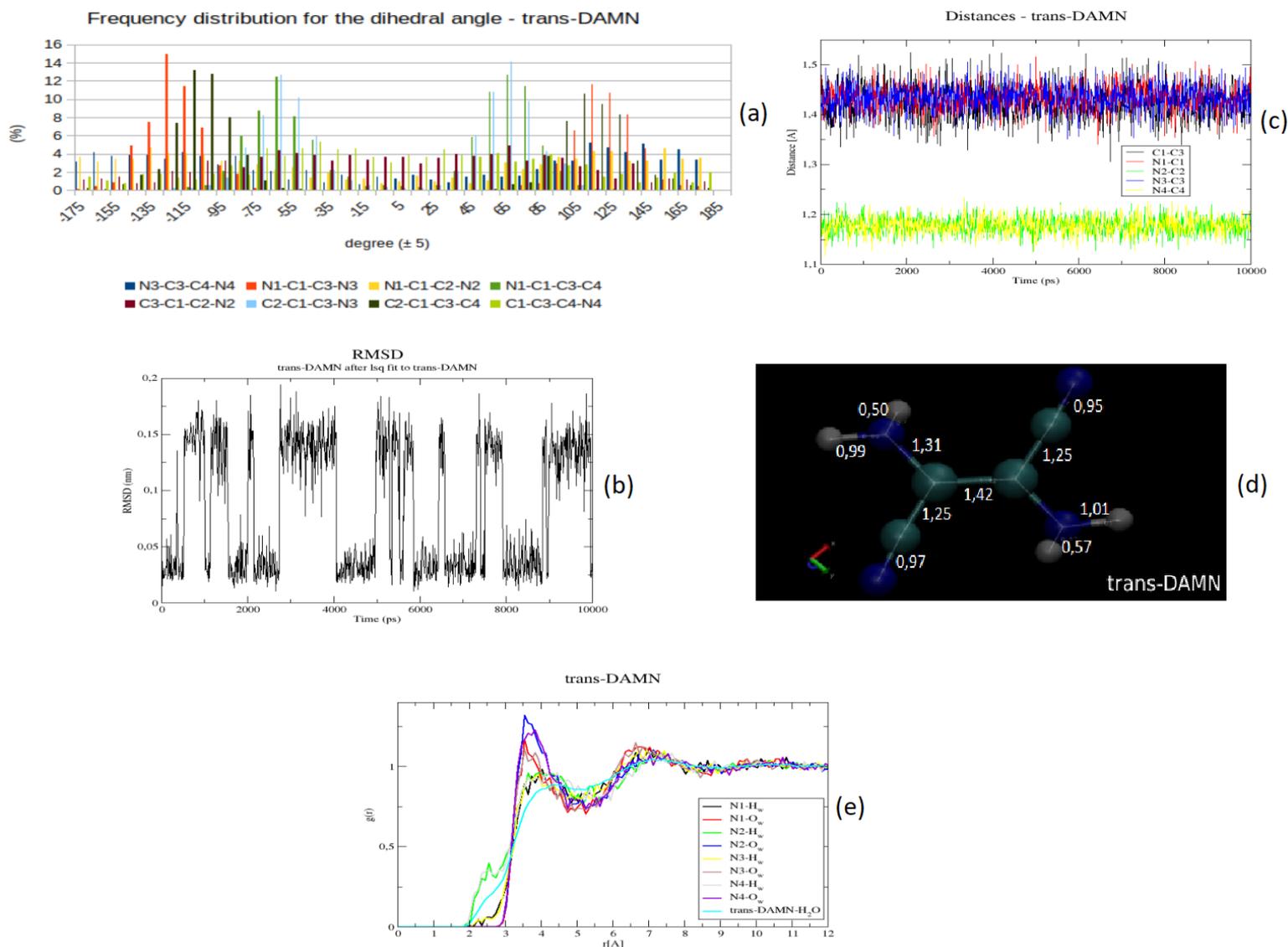


Figura 75: (a) Distribuição da frequência dos ângulos diedros da molécula trans-DAMN. (b) RMSD da estrutura da molécula trans-DAMN em meio aquoso. (c) Variação das distâncias C1-C3, N1-C1, N2-C2, N3-C3 e N4-C4 durante o tempo de simulação. (d) Geometria média da molécula de trans-DAMN durante o tempo de simulação por Dinâmica Molecular. (e) Distribuição radial das moléculas de H₂O ao redor da molécula trans-DAMN.

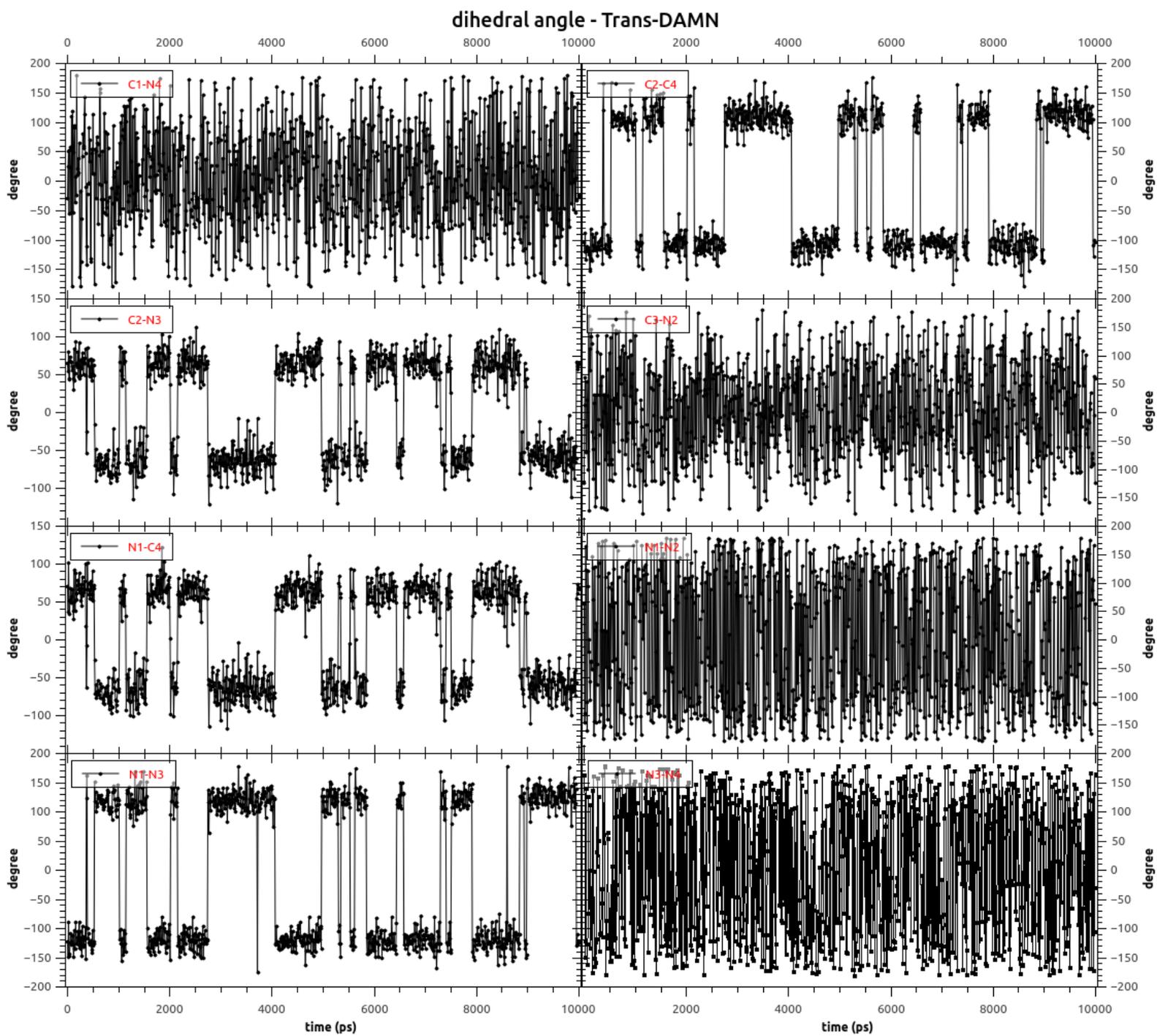


Figura 76: Ângulo diedro entre os átomos (em vermelho) durante o tempo de simulação da molécula trans-DAMN.

