UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de São José do Rio Preto

Análise vibracional do α-tocoferol

Por: Daniel Inoue Koga

Orientador: Profº. Drº.Marinônio Lopes Cornélio

Dissertação apresentanda para obtenção do título de Mestre em Biofísica Molecular, área de Física junto ao Programa de Pós-Graduação em Biofísica Molecular do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Campus de São José do Rio Preto.

Daniel Inoue Koga

Análise vibracional do α-tocoferol

Dissertação apresentanda para obtenção do título de Mestre em Biofísica Molecular, área de Física junto ao Programa de Pós-Graduação em Biofísica Molecular do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Campus de São José do Rio Preto.

BANCA EXAMINADORA

Profº. Drº.Marinônio Lopes Cornélio
Professor Doutor
UNESP – São José do Rio Preto
Orientador

Profº. Drº. José Roberto Ruggiero
Professor Doutor
UNESP – São José do Rio Preto

Prof. Dr. Luis Paulo Barbour Scott
Professor Doutor
Universidade Federal do ABC

São José do Rio Preto, 29 de novembro de 2010

A learning experience is one of those things that say, "You know that thing you just did? Don't do that."

Douglas Adams em *The Salmon of Doubt*

Dedico esse trabalho, primeiramente a meus pais pelo suporte (quase) incondicional durante todos meus longos anos de graduação e pós-graduação. Que sua paciência não se esgote em um futuro próximo!

Também dedico a todos os companheiros de departamento que desde meus primeiros anos compartilham das dificuldades e das alegrias da vida acadêmica dentro e fora da universidade. Em especial dedico a Luciane e Rodrigo que só não me deram mais suporte que meus pais!

Por último e talvez mais importante, dedico esse trabalho a Tamára cuja paciência e carinho (principalmente a paciência) ilimitados foram a força que eu precisei nos momentos de maior dificuldade.

Agradeço ao Profº. Dr. Marinônio Lopes Cornélio, meu orientador, pelo tempo e trabalho dispensados em minha formação, ao Departamento de Física do IBILCE e a todo Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas de Rio Preto pelo suporte material e financeiro que tornaram esse trabalho possível.

Sou grato também ao Profº. Dr. Aguinaldo Robinson de Souza do Departamento de Química de Bauru pela instrução e pela licença do programa GAUSSIAN 98, ao Profº. Dr. José Roberto Ruggiero e ao Profº. Dr. Jorge Chahine por ceder precioso tempo computacional em suas máquinas.

E agradeço a agência CNPq que, por meio de minha bolsa, apoiou o presente projeto.

Resumo

O α-tocoferol é a principal dentre as moléculas que desempenham o papel biológico de vitamina E, sendo a que apresenta maior biodisponibilidade e atividade. Além dos papéis como vitamina, o α-tocoferol tem diversas funções no organismo incluindo a inibição de proteínas da família PLA_2. Esse trabalho apresenta a análise vibracional do α-tocoferol inteiro no vácuo seguido pela otimização geométrica da molécula em ambiente protéico. O estudo do tocoferol no vácuo foi realizado dentro do formalismo do DFT usando o funcional de correlação-troca B3LYP e a base de funções 6-311G**. A análise vibracional foi realizada em um programa desenvolvido pelo autor. Em ambiente protéico, o processo foi dividido em duas etapas: a otimização geométrica do sistema inteiro no formalismo da dinâmica molecular e a otimização somente do ligante e de um envelope protéico em DFT. Por dificuldades computacionais não foi possível a análise vibracional do sistema.

Abstract

The α-tocopherol is the most important molecule which has the biological role of vitamin E, having the greatest biodisponibility and activity. Besides its vitamin roles, the α-tocopherol has many functions in organisms including the inhibition of proteins of the PLA_2 family. This work presents the vibrational analysis of the whole α-tocoferol in vacuum followed by the geometric optimization of the molecule in protein environment. The study of tocopherol in vacuum was done in the DFT framework using the B3LYP exchange-correlation functional with the 6-311G** function basis and the vibrational analysis was done by a program developed by the author. The process was divided in two steps for the study in protein environment: the geometrical optimization of the whole system in the molecular dynamics framework and the optimization of the ligand and a protein envelope in DFT. Due to computational troubles it was not possible to perform the vibrational analysis of this system.

Sumário

Resumo i
Abstract ii
Sumário iii
Lista de figuras v
Lista de tabelas v
Lista de abreviaturas e siglas vi
1 Introdução 1
2 Objetivos 3
3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho 4
3.1 Espectroscopia de absorção em infravermelho 5
3.2 Interpretação clássica da absorção no infravermelho 6
4 Análise de modos normais de moléculas 8
4.1 Pequenas vibrações moleculares 10
4.2 Transformação linear de sistema de coordenadas 14
4.3 Vetor deslocamento em sistema de coordenadas de valência 15
4.4 Vetor deslocamento em sistema de coordenadas de simetria local 18
5 Noções de química quântica 21
5.1 Aproximação de Born-Oppenheimer 22
5.2 Teoria do funcional da densidade 24
5.3 Equações de Kohn-Sham 25
5.4 Base de funções 26
6 Noções de dinâmica molecular 29
6.2 Interações entre átomos não ligados 30
6.2 Interações entre átomos ligados 31
7 Procedimento 34
7.1 Estudo do α-tocoferol no vácuo 34
7.2 Estudo do α-tocoferol em ambiente protéico 35
8 Resultados 38

8.1 Análise vibracional do α-tocoferol no vácuo 38
8.2 Análise do α-tocoferol em ambiente protéico 43
9 Conclusões e perspectivas 47
10 Referências 48
Apêndice A – Valores do PED dos modelos de α-tocoferol 51

Lista de figuras

Figura 1 – Estrutura química do α-tocoferol. 1
Figura 2 – Dímero do *Bothrops Toxin I* complexado com α-tocoferol. 2
Figura 3 – Absorção em IR. 5
Figura 4 – Sistema de coordenadas fixo e móvel. 8
Figura 5 – Estiramento de uma ligação química. 16
Figura 6 – Estruturas de referência para definição das coordenadas de valência 18
Figura 7 – Divisão da molécula de α-tocoferol. 34
Figura 8 - Alinhamento da estrutura inicial e da final do α-tocoferol. 38
Figura 9- Espectro de absorção em infravermelho teórico do RR-TMC e do RS-TMC. 40
Figura 10 – Espectro de absorção em infravermelho do TMC, do PMHC e a superposição de ambos. 40
Figura 11 – Espectro de absorção em infravermelho teórico do αT. 40
Figura 12 – RMSD da proteína em relação à estrutura inicial. 44
Figura 13 – Distribuição radial de solvente em torno do α-tocoferol. 44
Figura 14 – Energia potencial do sistema durante o tempo de análise. 44
Figura 15 – RMSD da proteína em relação à estrutura média do intervalo de $\mathbf{20}\ \boldsymbol{ns}$ à $\mathbf{40}\ \boldsymbol{ns}$. 44
Figura 16 - Alinhamento da estrutura inicial e da final do α-tocoferol. 45
Figura 17 – Numeração dos átomos do α-tocoferol, do PMHC e do TMC 51

Lista de tabelas

Tabela 1 – Vetores de transformação para coordenadas de valência 17
Tabela 2 – Definição das coordenadas de simetria local. 19
Tabela 3 – RMSD dos átomos do tocoferol no vácuo. 38
Tabela 4 – Dados estruturais dos átomos dos anéis do α-tocoferol. 39
Tabela 5 – Erros de cálculo em diferentes coordenadas 41
Tabela 6 – RMSD dos átomos do tocoferol em ambiente protéico. 45
Tabela 7 – Dados estruturais dos átomos dos anéis do α-tocoferol. 46
Tabela 8 – Principais elementos da matriz de PED dos modelos de α-Tocoferol. 51

Lista de abreviaturas e siglas

αT α-tocoferol

6-311G orbital do tipo Slater de valência separada triplo-zeta com seis gaussians primitivas no núcleo e três, uma e uma gaussianas primitivas nas camadas de valência

B3 funcional de troca híbrido de três parâmetros de Beck

BthTX-I *Bothrops Toxin-I*

DFT *density functional theory* (teoria do funcional da densidade)

DM dinâmica molecular

HWHM *half-width at half-maximum* (meia largura à meia altura)

IR *infrared* (infravermelho)

KHI primeiro teoreoma de Hohenberg-Kohn

KHII segundo teoreoma de Hohenberg-Kohn

LCAO *linear combination of atomic orbitals* (combinação linear de orbitais atômicos)

LYP funcional de correlação de Lee-Yang-Parr

NTP *ensenble* isotérmico-isobárico

PED *potential energy distribution* (distribuição de energia potencial)

PLA_2 *phospholipase* A_2 (fosfolipase A_2)

PME *particle mesh* Ewald

PMHC 10,10,2,6,5-pentametil-1-hidroxicromano

QQ química quântica

RMSD *root mean square deviation* (desvio da raiz do erro quadrático médio)

STO *Slater type orbitals* (orbitais do tipo Slater)

STO-nG orbitais do tipo Slater formados por n gaussianas primivas

TMC 2,6,10-trimetil-tridecano

1 Introdução

Vitaminas são substâncias necessárias em pequenas quantidades na dieta de animais para que seus organismos desenpenhem suas funções adequadamente. Em específico, a vitamina E, termo cunhado para descrever uma substância descoberta por Evans e Bishop de natureza então desconhecida, é necessária para garantir a reprodução normal de animais (EVANS e BISHOP, 1922). Diversas moléculas que desempenham o papel de vitamina E no organismo foram descobertas em óleos vegetais (PENNOCK, HEMMING e KERR, 1964) e dentre elas o 2,5,7,8-tetrametil-2-(4,8,12-trimetiltridecil)-6-cromanol, mais conhecido como α-tocoferol (αT), é a que apresenta maior biodisponibilidade e atividade (RIGOTTI, 2007). Ele é um benzopirano fenólico lipossolúvel com três centros quirais (ver figura 1) sintetizado somente no estereoisômero RRR-αT por plantas.

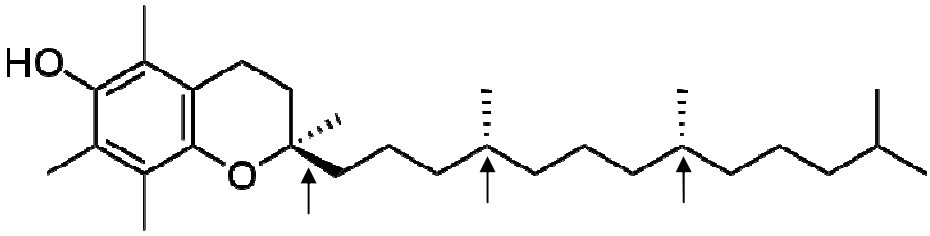


Figura 1 – Estrutura química do α-tocoferol.
A estrutura omite os hidrogênios ligados aos carbonos. As setas indicam as posições dos três centros quirais.

O tocoferol apresenta diferentes funções no organismo à parte de seu papel como vitamina (AZZI e STOCKER, 2000). Ele estabiliza membranas celulares e é um antioxidante com atividade observada tanto *in vitro* quanto *in vivo* (BRIGELIUS-FLOHÉ e TRABER, 1999), por isso ele possui importância em processos ligados ao envelhecimento e em doenças degenerativas como males do sistema cardiovascular e do sistema nervoso e cânceres.

Além disso, ele atua como inibidor não específico de proteínas da família das fosfolipases A_2 (PLA_2), encontradas tanto em tecidos de mamíferos quando em venenos de serpentes e insetos (PENTLAND, MORRISON, *et al.*, 1992). As enzimas PLA_2s degradam fosfolipídeos pela quebra da ligação ácido éster na posição sn-2 em uma reação dependente de cálcio liberando ácidos graxos e lisofosfolipídeos que atuam como sinalizadores

moleculares promovendo, entre outros, processos inflamatórios (SIX e DENNIS, 2000). Elas são caracterizadas por um par de hélices com resíduos hidrofóbicos voltados para o interior da proteína formando um canal com o sítio ativo localizado em seu interior e em cristal se apresentam em forma dimérica.

Em venenos de serpentes são encontradas enzimas com alto grau de homologia com as PLA_2s, porém sem atividade catalítica. Essas, chamadas de modo impróprio de PLA_2s inativas, apresentam a substituição de um resíduo aspartato na região equivalente ao sítio ativo por um resíduo lisina o que bloqueia o acesso do íon cálcio, impedindo a reação. As PLA_2s com essa mutação em específico são chamados de Lys49-PLA_2s em referência à substituição do resíduo. Apesar de as Lys49-PLA_2s não apresentarem atividade lipolítica, elas ainda desestabilizam membranas celulares por um mecanismo independente só recentemente compreendido que também é inibido pelo tocoferol (DOS SANTOS, SOARES e FONTES, 2009).

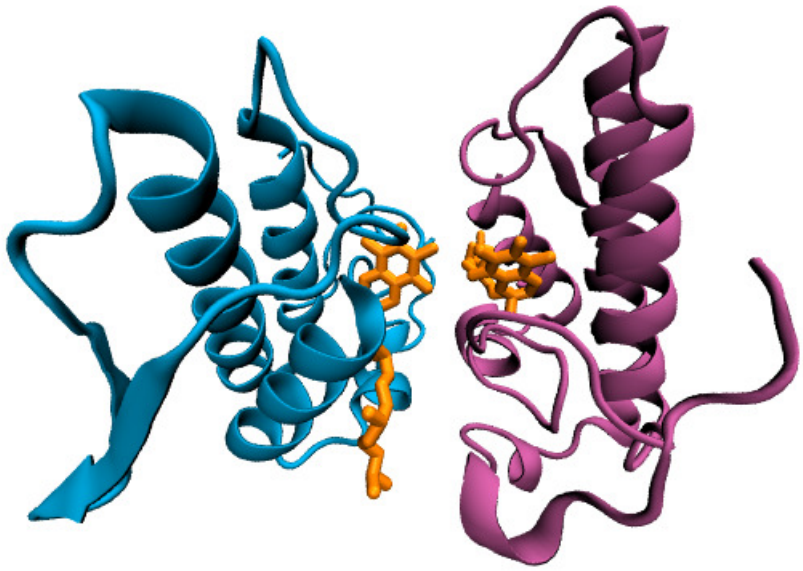


Figura 2 – Dímero do *Bothrops Toxin I* complexado com α-tocoferol.
As unidades protéicas estão coloridas como azul e rosa. Em laranja estão duas moléculas de αT complexadas a cada proteína.

Na figura 2, temos a Lys49-PLA_2s *Bothrops Toxin I* (BthTX-I) extraída do veneno de serpente *Bothrops jararacussu* complexado com o tocoferol (DOS SANTOS, SOARES e FONTES, 2009). Vemos que o ligante se apresenta profundamente inserido em meio protéico.

2 Objetivos

As propriedades espectrais de biomoléculas são importantes bases para o estudo de seu comportamento quando interagindo com outras substâncias em organismos. Por isso, o objetivo principal desse trabalho é entenderer as bases teóricas da análise vibracional para futuras aplicações, em especial, como uma ferramenta de interpretação de espectros de absorção em infravermelho.

Como sistema alvo, foi escolhido o α-tocoferol porque, apesar de suas diferentes e importantes funções, não há na literatura a atribuição espectral de toda molécula, somente de moléculas modelo. Assim, com o substrato teórico desenvolvido, esperamos realizar a análise espectral da molécula inteira no vácuo.

3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A interação entre radiação e matéria só pode ser completamente descrita por mecanismos quânticos. Segundo essa abordagem, uma molécula existe somente em estados discretos de energia e a emissão e/ou absorção de radiação ocorre em freqüências de onda específicas quando ela sofre transição entre tais estados. As freqüências características de certa amostra e a intensidade com que a radiação nessas freqüências é absorvida ou emitida compõem respectivamente seu *espectro de absorção* e seu *espectro de emissão*. Como a energia de cada estado quântico depende da estrutura da molécula e das propriedades do meio, os espectros representam de forma degenerada informações sobre características da amostra, logo são importantes ferramentas analíticas. Além dos espectros de emissão e de absorção existem outros relacionados a diferentes formas de uma amostra modificar propriedades da radiação incidente, porém estas não serão exploradas no trabalho. A coleção de métodos para obtenção e análise de espectros é chamada de *espectroscopia*.

Dependendo da faixa de energia, a radiação interage com a matéria de diversas formas nos permitindo sondar diferentes propriedades de uma amostra. Por isso o espectro eletromagnético pode ser dividido em regiões de interesse. Entre elas está a *região do infravermelho* (IR, do inglês *infrared*), uma faixa de baixas energias que compreende o intervalo de freqüências entre 14000 e $10\ cm^{-1}$ aproximadamente. O nome da região vem do fato de ela ser adjacente às freqüências mais baixas da luz visível que enxergamos como luz vermelha. Radiação na faixa do infravermelho não tem energia o suficiente para excitar os elétrons dos átomos, somente estados globais da molécula que envolvem a disposição tridimensional dos núcleos, logo a espectroscopia nessa região pode nos dar informações sobre a geometria do sistema.

Usualmente, a região do IR é subdividida em três intervalos. O *infravermelho distante* compreende a faixa de 400 e $10\ cm^{-1}$ e é a faixa de mais baixa energia, sendo capaz de excitar somente modos rotacionais de moléculas. O *infravermelho médio é a faixa entre* 4000 e $400\ cm^{-1}$ *e tem energia o suficiente para excitar movimentos vibratórios. A região de* 14000 e $400\ cm^{-1}$ é o *infravermelho próximo, a região mais energética capaz de excitar sobretons dos modos de vibração fundamentais.*

Por motivos esclarecidos na seção seguinte, o foco desse trabalho será a espectroscopia no infravermelho médio, por isso os métodos descritos a partir desse ponto não são necessariamente válidos para a espectroscopia em outras regiões.

3.1 Espectroscopia de absorção em infravermelho

A espectroscopia de absorção consiste em comparar o espectro de emissão de uma fonte de radiação com o espectro da radiação transmitida através da amostra (figura 3).

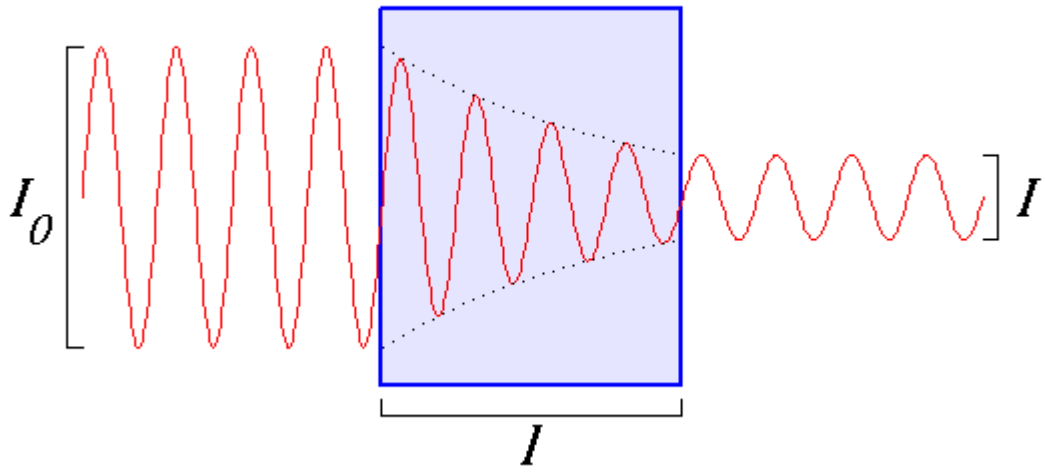


Figura 3 – Absorção em IR.
Diagrama da radiação com intensidade I_o proveniente de uma fonte monocromática sendo transmitida por uma amostra de caminho óptico l.

Dessa comparação, podemos estudar duas grandezas: a *transmitância* e a *absorbância* definidas em função do número de onda $\tilde{\nu}$ respectivamente por:

$$T(\tilde{\nu}) = \frac{I(\tilde{\nu})}{I_0(\tilde{\nu})}; \tag{3.1}$$

$$A(\tilde{\nu}) = -\log_{10} T(\tilde{\nu}). \tag{3.2}$$

Segundo a lei de Beer-Lambert (INGLE e CROUCH, 1988), para líquidos a transmitância e absorbância de uma amostra seguem respectivamente as fórmulas:

$$T(\tilde{\nu}) = 10^{-\varepsilon(\tilde{\nu})lC}; \tag{3.3}$$

$$A(\tilde{\nu}) = \varepsilon(\tilde{\nu})lC. \tag{3.4}$$

Nelas, l é o comprimento do caminho óptico e C a concentração da espécie na amostra. A constante $\varepsilon(\tilde{\nu})$ é o coeficiente de extinção molar e indica o quanto uma espécie absorve radiação em determinado número de onda. Conforme será descrito posteriormente, ela está diretamente ligada às propriedades das moléculas da amostra.

Podemos ver que a absorbância depende linearmente da concentração, por isso, o espectro de absorção de uma amostra composta por mais de uma espécie é simplesmente a superposição do espectro das espécies separadas:

$$A(\tilde{\nu}) = l \sum_i \varepsilon_i(\tilde{\nu}) C_i. \tag{3.5}$$

Essa propriedade permite análises quantitativas dos espectros individuais dos componentes de uma amostra.

3.2 Interpretação clássica da absorção no infravermelho

Apesar de a absorção de radiação pela matéria ter natureza quântica, a abordagem clássica do fenômeno pode nos ajudar a interpretar os espectros de absorção e sua relação com a estrutura de moléculas. Nesse contexto, a radiação é uma onda no campo eletromagnético que é resultado e causa da aceleração de um portador de carga. Em regra, a carga elétrica de moléculas é distribuída de forma desigual entre os átomos que as compõem o que os torna eletricamente carregados, por isso podemos atribuir as características do espectro em infravermelho de uma molécula ao movimento de seus componentes.

O movimento de uma molécula é complexo, por isso para facilitar sua descrição e torná-la mais conveniente, podemos desmembrá-lo em três partes mais simples: a translação, a rotação e a vibração.

A translação descreve o movimento global da molécula em uma amostra, indicando como seu centro de massa se desloca pelo espaço. Como movimentos translacionais não causam mudanças na distribuição de cargas na molécula, eles no geral são inertes a radiação e, portanto, não podem ser detectados pela espectroscopia em infravermelho.

A parte rotacional indica como a orientação da molécula em relação a um referencial inercial evolui no tempo. Rotações de moléculas polares implicam em movimentos periódicos de seus momentos de dipolo, por isso devem causar emissão de radiação com freqüência igual à do movimento. Complementarmente, ondas incidentes devem excitar movimentos rotacionais de igual freqüência, logo eles podem ser explorados pela espectroscopia de absorção.

A parte vibracional contém informações sobre como a posição de cada átomo oscila em torno de uma posição de equilíbrio. Essas oscilações na distribuição de cargas da molécula podem causar mudanças periódicas de seu momento de dipolo, tornando movimentos vibracionais sensíveis à radiação de forma semelhante às rotações.

Por causa dos tipos de movimento detectados, a espectroscopia no infravermelho é chamada freqüentemente de espectroscopia roto-viracional. A relação entre os movimentos periódicos de moléculas e sua estrutura tridimensional será explorada no próximo capítulo.

4 Análise de modos normais de moléculas

Conforme foi descrito no capítulo anterior, o espectro na faixa do infravermelho de uma molécula é intimamente relacionado com seus movimentos periódicos, por isso, comparando predições de modelos mecânicos com espectros experimentais, podemos obter dados estruturais de forma indireta.

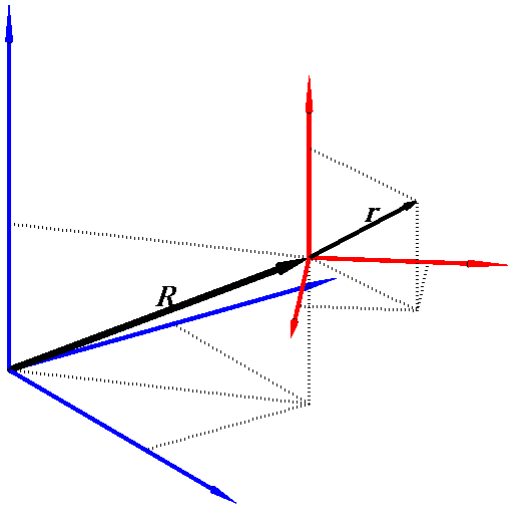


Figura 4 – Sistema de coordenadas fixo e móvel.
Vetor posição $\boldsymbol{r}$ em um sistema de coordenadas móvel (em vermelho) em relação a um sistema de coordenadas fixo (em azul).

Para separar os movimentos moleculares, consideramos um sistema de coordenadas cartesianas que se move acompanhando o movimento da molécula e um sistema de coordenadas fixo de referência (figura 4). Nele a velocidade um átomo α é:

$$\boldsymbol{V_\alpha} = \dot{\boldsymbol{R}} + \boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{r_\alpha} + \dot{\boldsymbol{r}}_{\boldsymbol{a}}. \tag{4.1}$$

O vetor $\boldsymbol{R}$ é a posição da origem do sistema móvel em relação ao referencial fixo, o vetor $\boldsymbol{r_\alpha}$ a posição do átomo α em relação ao sistema móvel e $\boldsymbol{\omega}$ a velocidade angular desse sistema. Usando esses termos, a energia cinética da molécula tem forma:

$$\begin{aligned} T = {} & \frac{1}{2}\dot{\boldsymbol{R}}^2 \sum_\alpha m_\alpha + \frac{1}{2}\sum_\alpha m_\alpha (\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{r_\alpha})^2 + \frac{1}{2}\sum_\alpha m_\alpha \dot{\boldsymbol{r}}_{\boldsymbol{a}}^2 + \\ & + \dot{\boldsymbol{R}} \cdot \left(\boldsymbol{\omega} \times \sum_\alpha m_\alpha \boldsymbol{r_\alpha} \right) + \dot{\boldsymbol{R}} \cdot \sum_\alpha m_\alpha \dot{\boldsymbol{r}}_{\boldsymbol{\alpha}} + \boldsymbol{\omega} \cdot \sum_\alpha (m_\alpha \boldsymbol{r_\alpha} \times \dot{\boldsymbol{r}}_{\boldsymbol{\alpha}}). \end{aligned} \tag{4.2}$$

Considerando que conhecemos a conformação de equilíbrio da molécula no sistema móvel, podemos escrever as posições atômicas como:

$$\boldsymbol{r_\alpha} = \boldsymbol{a_\alpha} + \boldsymbol{\delta_\alpha}. \tag{4.3}$$

O vetor $\boldsymbol{\delta_\alpha}$ é o vetor de deslocamento do átomo α em relação à posição de equilíbrio $\boldsymbol{a_\alpha}$. Se substituirmos vetores $\boldsymbol{r_\alpha}$ na equação (4.2), a energia cinética terá termos análogos a de um rotor rígido, a de um corpo semi-rígido e termos mistos dos dois tipos de sistema. A maioria dos termos mistos será nula se definirmos o sistema móvel segundo as condições de Eckart (ECKART, 1935):

$$\sum_\alpha m_\alpha \boldsymbol{r_\alpha} = 0; \tag{4.4a}$$

$$\sum_\alpha m_\alpha \dot{\boldsymbol{r}}_\alpha = 0; \tag{4.4b}$$

$$\sum_\alpha (m_\alpha \boldsymbol{a_\alpha} \times \dot{\boldsymbol{r}}_\alpha) = 0. \tag{4.4c}$$

A primeira condição (4.4a) fixa a origem do sistema móvel no centro de massa da molécula. A segunda (4.4b) garante que o momento linear no sistema móvel é nulo. A terceira condição (4.4c) implica em que o momento angular da molécula na ausência de vibração também é nulo no sistema móvel. Usando as posições como definidas na equação (4.3) e as três condições (4.4), podemos simplificar a equação (4.2) para:

$$T = \frac{1}{2}\dot{\boldsymbol{R}}^2 \sum_\alpha m_\alpha + \frac{1}{2}\sum_\alpha m_\alpha (\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{r_\alpha})^2 + \frac{1}{2}\sum_\alpha m_\alpha \dot{\boldsymbol{\delta}}_\alpha^2 + \boldsymbol{\omega} \cdot \sum_\alpha \left(m_\alpha \boldsymbol{\delta_\alpha} \times \dot{\boldsymbol{\delta}}_\alpha\right). \tag{4.5}$$

Nessa forma, os três primeiros termos do lado direito da equação correspondem às energias cinéticas das três partes do movimento separadas (em ordem: a *energia translacional*, a *energia rotacional* e a *energia vibracional*). O quarto é o termo de acoplamento rotação-vibração, também chamado de termo de acoplamento roto-vibracional ou *energia de Coriollis*.

Na ausência de campos de forças externos, o termo translacional pode ser tratado separadamente sem qualquer forma de aproximação, porém, para podemos considerar o termo vibracional desacoplado do termo rotacional precisamos ainda supor o limite em que velocidade angular do sistema seja próxima de zero ou o limite em que as vibrações atômicas sejam muito sutis. Meios biológicos têm temperaturas tipicamente baixas, por isso, podemos adotar a aproximação de pequenas vibrações e pequenas rotações para o tratamento matemático a ser desenvolvido e considerar que a energia de Coriollis é nula.

Nota-se que o termo translacional não depende da estrutura interna da molécula, somente de sua massa total. Por isso, lembrando que no geral movimentos de translação

não são excitados por radiação no infravermelho, ele tem pouca utilidade para a espectroscopia nessa faixa de energia.

O termo rotacional tem influência da estrutura interna, porém a velocidade angular $\boldsymbol{\omega}$ depende das condições do meio. As velocidades de rotação de moléculas em uma amostra devem obedecer a uma distribuição de Maxwell-Boltzmann, logo é esperado que exista uma freqüência mais provável que dependa da temperatura média do sistema e de seu momento de inércia e que valores mais próximos dela sejam mais comuns que valores mais discrepantes.

Por outro lado, o termo vibracional depende unicamente da estrutura interna da molécula, não sofrendo interferência de fatores externos. Por isso, o foco do trabalho será a atribuição de características espectrais a movimentos vibratórios, processo que é conhecido como *análise vibracional*.

4.1 Pequenas vibrações moleculares

Nessa secção, introduzimos uma notação matricial a fim de agrupar as equações para cada grau de liberdade em uma forma mais sintética. Por convenção, símbolos em negrito representam matrizes e em itálico, escalares. Os elementos de uma matriz são denotados pelo mesmo nome da matriz, porém em fonte normal com os índices subscritos à direita.

Inicialmente, definimos o vetor deslocamento $3N$-dimensional $\boldsymbol{\Xi}$ composto pelos elementos dos vetores $\boldsymbol{\delta}$ agrupados e ordenados de forma:

$$\boldsymbol{\Xi} = [\xi_1, \xi_2, \xi_3, \dots, \xi_{3N}]^{\mathrm{T}} = [\delta x_1, \delta y_1, \delta z_1, \dots, \delta z_3]^{\mathrm{T}}. \tag{4.6}$$

O símbolo T sobrescrito indica a transposição da matriz. Usando o vetor deslocamento assim definido, reescrevemos a energia cinética vibracional em notação matricial:

$$T(\dot{\boldsymbol{\Xi}}) = \frac{1}{2}\sum_{\alpha} m_\alpha \dot{\boldsymbol{\delta}}_{\boldsymbol{\alpha}}^2 = \frac{1}{2}\dot{\boldsymbol{\Xi}}^{\mathrm{T}}\mathbf{M}\dot{\boldsymbol{\Xi}}. \tag{4.7}$$

A matriz de massa $\mathbf{M}$ é uma matriz quadrada diagonal contendo as massas dos átomos da molécula associados a cada coordenada. Definindo o operador diferencial $\boldsymbol{\nabla}$ tal

que $\boldsymbol{\nabla}$ é uma matriz linha com elementos $\nabla_i = \partial/\partial\xi_i$, podemos expandir a energia potencial em uma série de Taylor em torno de $\mathbf{0}$:

$$V(\boldsymbol{\Xi}) = V_{\mathbf{0}} + (\boldsymbol{\nabla}\, V)_{\mathbf{0}}\boldsymbol{\Xi} + \frac{1}{2}\boldsymbol{\Xi}^{\mathrm{T}}(\boldsymbol{\nabla}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{\nabla}V)_{\mathbf{0}}\boldsymbol{\Xi} + \cdots. \tag{4.8}$$

O vetor $(\boldsymbol{\nabla}\, V)^{\mathrm{T}}$ é o gradiente da energia potencial, ou seja, a força agindo sobre cada átomo. Como em $\boldsymbol{\Xi} = \mathbf{0}$ a molécula está em equilíbrio mecânico, o seu valor nesse ponto é zero. Além disso, por convenção, a energia no equilíbrio é nula, logo, truncando a série no termo de terceira ordem, a energia potencial de uma molécula é aproximadamente:

$$V(\boldsymbol{\Xi}) = \frac{1}{2}\boldsymbol{\Xi}^{\mathrm{T}}\mathbf{F}\boldsymbol{\Xi} \tag{4.9}$$

onde $\mathbf{F} = (\boldsymbol{\nabla}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{\nabla}V)_{\mathbf{0}}$ é uma matriz quadrada simétrica conhecida como *matriz Hessiana* e contém as derivadas parciais de segunda ordem da energia potencial avaliadas no ponto de equilíbrio.

Definidas as equações de energia cinética e potencial, podemos construir a lagrangeana de uma molécula sob regime de pequenas oscilações:

$$\mathcal{L}\big(\boldsymbol{\Xi}, \dot{\boldsymbol{\Xi}}\big) = \mathrm{T} - \mathrm{V} = \frac{1}{2}\big(\dot{\boldsymbol{\Xi}}^{\mathrm{T}}\mathbf{M}\dot{\boldsymbol{\Xi}} - \boldsymbol{\Xi}^{\mathrm{T}}\mathbf{F}\boldsymbol{\Xi}\big). \tag{4.10}$$

A fim de escrevermos as equações de movimento, definimos um segundo operador diferencial $\dot{\boldsymbol{\nabla}}$ com elementos $\dot{\nabla}_i = \partial/\partial\dot{\xi}_i$. Usando a lagrangeana 4.10 e os operadores definidos, escrevemos a equação de movimento em forma matricial:

$$\frac{d}{dt}\big(\,\dot{\boldsymbol{\nabla}}^{\,T}\mathcal{L}\big) + \boldsymbol{\nabla}^{\mathrm{T}}\mathcal{L} = \ddot{\boldsymbol{\Xi}} + \mathbf{M}^{-\mathbf{1}}\mathbf{F}\boldsymbol{\Xi} = \mathbf{0}. \tag{4.11}$$

A equação acima pode facilmente ser reconhecida como uma generalização do modelo do oscilador harmônico para mais de uma dimensão onde a Hessiana faz o papel da constante de força e, como tal, tem soluções na forma:

$$\boldsymbol{\Xi} = \mathbf{A}\cos\left(\lambda^{\frac{1}{2}}t + \epsilon\right). \tag{4.12}$$

Para estimarmos o valor das constantes, substituímos o *ansatz* (4.12) na equação diferencial (4.11). Após manipulações algébricas simples temos:

$$(\mathbf{M}^{-\mathbf{1}}\mathbf{F} - \lambda\,\mathbf{I})\mathbf{A} = \mathbf{0}. \tag{4.13}$$

O sistema de equações representado em forma matricial na equação (4.13) possui uma solução trivial $\mathbf{A} = \mathbf{0}$ que representa a molécula estática, caso que não é interessante para o estudo. Para garantir a existência de soluções não-triviais, precisamos garantir que:

$$\det(\mathbf{M^{-1}F} - \lambda\,\mathbf{I}) = 0. \tag{4.14}$$

A equação (4.14) é conhecida como *equação secular*. Como $\mathbf{M^{-1}F}$ é uma matriz $3N$ por $3N$, ela possui $3N$ raízes, os autovalores da matriz $\mathbf{M^{-1}F}$. Substituindo um dos autovalores λ_k calculados na equação (4.14) na equação (4.13), podemos calcular o valor das amplitudes de vibração. O vetor $\mathbf{A_k}$ associado a um autovalor λ_k é um autovetor da matriz $\mathbf{M^{-1}F}$.

Os autovetores não podem ser definidos de forma unívoca por esse procedimento, somente a razão entre seus elementos. Isso significa que para cada autovalor podemos definir uma família de autovetores linearmente dependentes. Para evitar ambigüidades na representação, adotamos a seguinte convenção: escolhemos um autovetor arbitrário $\mathbf{A_k}$ e a partir dele definimos o autovetor normalizado:

$$\mathbf{L_k} = \frac{\mathbf{A_k}}{\sqrt{\sum_{\mathbf{i}} {A_{ki}}^2}}. \tag{4.15}$$

Usando o vetor normalizado, a solução geral da equação de movimento de cada átomo é:

$$\mathbf{\Xi} = \sum_{k=1}^{3N} c_k \mathbf{L_k} \cos\left(\lambda_k^{\frac{1}{2}} t + \epsilon_k\right) \tag{4.16}$$

onde somente as constantes c_k e ϵ_k dependem das condições iniciais do sistema.

Das $3N$ raízes da equação secular, seis (cinco, no caso de arranjos lineares de átomos) têm valor nulo e estão relacionadas aos movimentos de translação e rotação da molécula. Cada termo da somatória acima com freqüência não nula é chamado de *modo normal*, um padrão global de movimento vibratório com freqüência e distribuição de amplitudes características.

Segundo o princípio de correspondência, as freqüências dos modos normais obtidas pelo método desenvolvido nesse capítulo são aproximadamente iguais às freqüências de fótons absorvidos ou emitidos em transições entre estados quânticos, porém, como no contexto quântico não existem trajetórias, os elementos dos autovetores $\mathbf{L_k}$ devem ser interpretados como a "importância" de certa coordenada para determinado estado de energia vibracional. Podemos entender melhor o significado dos autovetores fizermos a decomposição espectral de $\mathbf{M^{-1}F}$. Decomposição espectral significa fatorar uma matriz na forma:

$$\mathbf{M^{-1}F = L\Lambda L^{-1}}. \tag{4.17}$$

onde a k-ésima coluna da matriz $\mathbf{L}$ é um autovetor $\mathbf{L_k}$ e $\mathbf{\Lambda}$ é uma matriz diagonal tal que $\Lambda_{\mathrm{k,k}} = \lambda_k$. Os autovetores obtidos pelo método descrito são ortogonais, logo:

$$\mathbf{L^{T}L = I = L^{-1}L.} \tag{4.18}$$

A transposta de uma matriz é menos custosa de se calcular do que sua inversa, então, usando a propriedade descrita acima na equação (4.17), após rearranjo, temos:

$$\frac{\mathbf{L^{T}FL}}{\mathbf{\Lambda}} = \mathbf{I}. \tag{4.19}$$

Estudando somente o k-ésimo modo normal, a equação se reduz a:

$$\frac{\mathbf{L_k}^{\mathrm{T}}\mathbf{FL_k}}{\lambda_k} = 1. \tag{4.20}$$

O significado da equação acima pode ser interpretado mais faculmente se expandirmos a notação na forma da somatória dupla:

$$\frac{1}{\lambda_k}\sum_{i,j=1}^{3N} L_{k_\mathrm{i}} L_{k_\mathrm{j}} F_{\mathrm{i,j}} = 1. \tag{4.21}$$

Nessa forma fica claro que cada termo da somatória indica quantitativamente o quanto cada par $L_{k_\mathrm{i}} L_{k_\mathrm{j}}$ contribui na composição do modo normal. No geral, se estuda somente os termos não-cruzados, pois estes quantificam a importância da variação de somente uma coordenada independentemente das demais. É comum organizar esses termos na matriz de *distribuição de energia potencial* (*potential energy distribution* ou *PED*) com elementos:

$$(\mathbf{PED})_{\mathrm{i,k}} = \frac{{L_{k_\mathrm{i}}}^2 F_{\mathrm{i,i}}}{\lambda_k}. \tag{4.22}$$

É bom ressaltar que o nome da matriz é enganoso, pois cada elemento da matriz *não é* uma fração da energia potencial em um modo normal. Mesmo assim a matriz de PED é uma ferramenta muito útil para a atribuição espectral, pois ela representa um esquema razoável para se quantificar a dependência entre a estrutura de uma molécula e suas freqüências características de vibração.

4.2 Transformação linear de sistema de coordenadas

Sistemas de coordenadas cartesianas, embora matematicamente convenientes, dificultam a modelagem da molécula e a interpretação dos resultados, pois eles dependem de um referencial externo que não pode ser facilmente definido em condições experimentais. Para sanar esse problema podemos adotar sistemas de *coordenadas internas*. Nessa classe de sistemas de coordenadas, as posições atômicas são definidas em relação à posição de outros átomos, tornando desnecessário um referencial externo. É importante notar que em um sistema de coordenadas internas, não há informações relacionadas à translação e rotação de moléculas, ou seja, eles possuem no máximo $3N - 6$ coordenadas linearmente independentes.

Se as coordenadas $\mathbf{R}$ no novo sistema puderem ser definidas como combinações lineares das coordenadas do sistema cartesiano, a transformação entre os dois é dada simplesmente pela multiplicação de matricial:

$$\mathbf{R} = \mathbf{B_R}\Xi. \tag{4.23}$$

A matriz $\mathbf{B_R}$ é uma matriz retangular m por $3N$, onde m é o número de coordenadas no novo sistema. Definir a transformação de coordenadas dessa maneira traz uma serie de vantagens. A primeira é que podemos realizar transformadas seguidas simplesmente pela multiplicação das matrizes de transformação, ou seja:

$$\mathbf{R_2} = \mathbf{B_{12}}\mathbf{R_1};$$

$$\mathbf{R_3} = \mathbf{B_{23}}\mathbf{R_2};$$

$$\mathbf{R_3} = \mathbf{B_{23}}\mathbf{B_{12}}\mathbf{R_1} = \mathbf{B_{13}}\mathbf{R_1}. \tag{4.24}$$

Outra vantagem é que se a matriz de transformação for quadrada e tiver posto completo, ou seja, se o novo sistema possui o mesmo número de coordenadas linearmente independentes que o sistema original, a transformação inversa é definida simplesmente pela inversa da matriz de transformação:

$$\mathbf{R_2} = \mathbf{B_{12}}\mathbf{R_1};$$

$$\mathbf{R_1} = (\mathbf{B_{12}})^{-1}\mathbf{R_2} = \mathbf{B_{21}}\mathbf{R_2}. \tag{4.25}$$

Como só podemos gerar $3N - 6$ coordenadas internas independentes, nossa matriz de transformação será retangular e por isso não possui inversa definida. Isso pode ser

contornado se adicionarmos às coordenadas internas seis novas coordenadas linearmente independentes formando um sistema de coordenadas híbrido. Essas seis novas coordenadas estarão relacionadas aos movimentos globais da molécula e suas definições precisas não são importantes, basta garantir a independência de todo conjunto para que os desenvolvimentos matemáticos a seguir sejam válidos.

Usando matrizes de transformação, podemos facilmente transformar os resultados obtidos em coordenadas cartesianas para o novo sistema. Usando a inversa da transformação (4.23) e substituindo o vetor $\boldsymbol{\Xi}$ nas equações de energia (4.7) e (4.9), temos:

$$T(\dot{\mathbf{R}}) = \dot{\mathbf{R}}^{\mathrm{T}}\left(\mathbf{B}_{\mathbf{R}}^{-\mathbf{1}}\right)^{\mathrm{T}}\mathbf{M}\left(\mathbf{B}_{\mathbf{R}}^{-\mathbf{1}}\right)\dot{\mathbf{R}}. = \frac{1}{2}\dot{\mathbf{R}}^{\mathrm{T}}\mathbf{G}_{\mathbf{R}}^{-\mathbf{1}}\dot{\mathbf{R}}; \tag{4.26a}$$

$$V(\mathbf{R}) = \frac{1}{2}\mathbf{R}^{\mathrm{T}}\left(\mathbf{B}_{\mathbf{R}}^{-\mathbf{1}}\right)^{\mathrm{T}}\mathbf{F}\left(\mathbf{B}_{\mathbf{R}}^{-\mathbf{1}}\right)\mathbf{R} = \frac{1}{2}\mathbf{R}^{\mathrm{T}}\mathbf{F}_{\mathbf{R}}\mathbf{R}. \tag{4.26b}$$

Assim, a equação secular em coordenadas internas tem forma:

$$\det(\mathbf{G}_{\mathbf{R}}\mathbf{F}_{\mathbf{R}} - \lambda\,\mathbf{I}) = 0. \tag{4.27}$$

Resolvendo (4.27), obteremos os mesmos autovalores calculados para coordenadas cartesianas, porém os elementos dos autovetores agora representam a importância de uma coordenada interna. Os autovalores correspondentes às seis coordenadas de movimentos globais novamente terão valor nulo. Com os autovalores podemos calcular a matriz de PED e realizar a atribuição espectral em coordenadas internas.

4.3 Vetor deslocamento em sistema de coordenadas de valência

Um conjunto interessante de coordenadas internas para o estudo de biomoléculas é o sistema de coordenadas de valência (BRIGHT WILSON JR., DELCIUS e CROSS, 1980). Elas representam informações sobre a geometria das ligações químicas de uma molécula e, por isso, tornam a interpretação dos resultados mais intuitiva e a modelagem da molécula mais fácil. Definimos quatro tipos de coordenadas de deslocamento em um sistema de valência: *o estiramento de ligações químicas*, *a dobra de ângulos de valência*, *a dobra de ângulos para fora de um plano* e *a torção de ligações químicas* (também chamada de *dobra de ângulo diedral*). Para definirmos os elementos da matriz de transformação de coordenadas

cartesianas para coordenadas de valência $\mathbf{B_V}$, primeiro escrevemos a transformação linear (4.23) na forma extensa:

$$V_t = \sum_{i=1}^{3N} B_{ti}\xi_i. \tag{4.28}$$

Podemos agrupar os elementos de $\mathbf{B_V}$ e de $\boldsymbol{\Xi}$ de três em três na forma da somatória de multiplicações vetoriais:

$$V_t = \sum_{\alpha=1}^{N} \boldsymbol{s_{t\alpha}\delta_\alpha}. \tag{4.29}$$

Para definirmos o vetor $\boldsymbol{s_{t\alpha}}$ associado a um átomo α devemos seguir o seguinte procedimento: Consideramos todos os átomos com exceção de α fixos em suas posições de equilíbrio e fazemos o dado estrutural relacionado à coordenada de valência variar. A direção do vetor $\boldsymbol{s_{t\alpha}}$ é aquela que causa a maior variação do valor de V_t e sua norma é igual à variação causada em V_t quando o átomo se desloca uma unidade nela. Em outras palavras, o vetor de transformação deve ter a direção do vetor deslocamento do átomo quando a molécula sofre a mudança geométrica definida pela coordenada de valência.

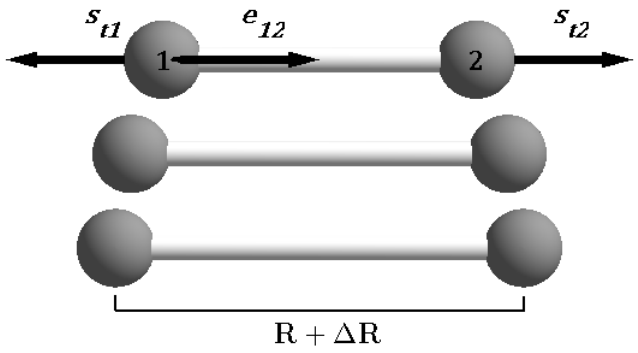


Figura 5 – Estiramento de uma ligação química.
O vetor unitário e_{12} tem a direção da ligação e os vetores $\boldsymbol{s_t}$ são os vetores transformação da coordenada.

O procedimento é mais fácil de compreender se tomarmos um exemplo prático. Definimos o estiramento da ligação química como a variação da distância entre dois átomos. Se fixarmos o átomo 2 na molécula representada na figura 5 e deixarmos a distância de ligação variar, podemos ver claramente que o vetor que maximiza o valor de V_t é:

$$\boldsymbol{s_{t1}} = c\boldsymbol{e_{21}} = -c\boldsymbol{e_{12}}. \tag{4.30}$$

onde o símbolo $\boldsymbol{e}$ denota vetores unitários.

Como o valor de V_t varia em ΔR para cada ΔR de variação na distância, o vetor de transformação deve ser unitário. Repetindo o procedimento para o segundo átomo, obtemos o conjunto de vetores de transformação:

$$\boldsymbol{s_{t1}} = -\boldsymbol{e_{12}}; \tag{4.31a}$$

$$\boldsymbol{s_{t2}} = \boldsymbol{e_{12}}. \tag{4.31b}$$

Por fim, denotando o estiramento da ligação química entre o átomo 1 e o átomo 2 como $R(1,2)$, podemos definir essa coordenada de valência em função das coordenadas cartesianas como:

$$R(1,2) = -\boldsymbol{e_{12}}\boldsymbol{\delta_1} + \boldsymbol{e_{12}}\boldsymbol{\delta_2}. \tag{4.32}$$

O mesmo método pode ser usado para definirmos as demais. A tabela 1 contém a descrição de cada uma das coordenadas de deslocamento de valência e os vetores de transformação a ela associados. A numeração dos vetores e dos ângulos está nas estruturas de referência expostas na figura 6.

Tabela 1 – Vetores de transformação para coordenadas de valência

Coordenada	Definição	Vetores de transformação
$R(1,2)$ Estiramento de ligação	Variação da distância entre os átomos ligados 1 e 2.	$\boldsymbol{s_{t1}} = -\boldsymbol{e_{12}}$ $\boldsymbol{s_{t2}} = \boldsymbol{e_{12}}$
$A(1,2,3)$ Dobra de ângulo de valência	Variação do ângulo de valência ϕ definido pela ligação do átomo 1 com o 2 e do átomo 2 com o 3.	$\boldsymbol{s_{t1}} = \dfrac{\cos\phi\,\boldsymbol{e_{21}} - \boldsymbol{e_{23}}}{r_{21}\sin\phi}$ $\boldsymbol{s_{t3}} = \dfrac{\cos\phi\,\boldsymbol{e_{23}} - \boldsymbol{e_{21}}}{r_{23}\sin\phi}$ $\boldsymbol{s_{t2}} = -(\boldsymbol{s_{t1}} + \boldsymbol{s_{t3}})$
$O(1,2,3,4)$ Dobra de ângulo para fora de um plano	Variação do ângulo para fora de um plano θ entre a ligação do átomo 1 com 2 e o plano formado pelos átomos 2, 3 e 4	$\boldsymbol{s_{t1}} = \dfrac{1}{r_{12}}\left(\dfrac{\boldsymbol{e_{23}}\times\boldsymbol{e_{24}}}{\cos\theta\sin\phi_1} - \tan\theta\boldsymbol{e_{21}}\right)$ $\boldsymbol{s_{t3}} = \dfrac{1}{r_{23}}\left[\dfrac{\boldsymbol{e_{23}}\times\boldsymbol{e_{21}}}{\cos\theta\sin\phi_1} - \dfrac{\tan\theta}{\sin^2\phi_1}(\boldsymbol{e_{23}} - \cos\phi_1\,\boldsymbol{e_{24}})\right]$ $\boldsymbol{s_{t4}} = \dfrac{1}{r_{24}}\left[\dfrac{\boldsymbol{e_{21}}\times\boldsymbol{e_{24}}}{\cos\theta\sin\phi_1} - \dfrac{\tan\theta}{\sin^2\phi_1}(\boldsymbol{e_{24}} - \cos\phi_1\,\boldsymbol{e_{23}})\right]$ $\boldsymbol{s_{t2}} = -(\boldsymbol{s_{t1}} + \boldsymbol{s_{t3}} + \boldsymbol{s_{t4}})$
$D(1,2,3,4)$ Torção de ligação (diedral)	Variação do ângulo diedral τ entre o plano definido pelos átomos 1, 2 e 3 e o plano definido pelos átomos 2, 3 e 4	$\boldsymbol{s_{t1}} = -\dfrac{\boldsymbol{e_{12}}\times\boldsymbol{e_{23}}}{r_{12}\sin^2\phi_2}$ $\boldsymbol{s_{t2}} = \dfrac{1}{r_{23}}[(r_{12}\cos\phi_2 - r_{23})\boldsymbol{s_{t1}} - \mathrm{r}_{34}\cos\phi_3\boldsymbol{s_{t4}}]$ $\boldsymbol{s_{t3}} = \dfrac{1}{r_{23}}[(r_{34}\cos\phi_3 - r_{12})\boldsymbol{s_{t4}} - \mathrm{r}_{12}\cos\phi_2\boldsymbol{s_{t1}}]$ $\boldsymbol{s_{t4}} = -\dfrac{\boldsymbol{e_{43}}\times\boldsymbol{e_{32}}}{r_{34}\sin^2\phi_3}$

A tabela contém a definição das coordenadas de valência em função dos dados geométricos das estruturas expostas na figura 6.

Não é difícil perceber que um sistema formado por todas coordenadas de valência possíveis obrigatoriamente possui vetores linearmente dependentes. Por exemplo, uma molécula de metano é formada por cinco átomos não colineares, ou seja, possui seis graus de liberdade relacionados à rotação e à translação e nove graus de liberdade internos. No

sistema de valência ela é descrita em função de quatro estiramentos de ligação química e seis dobras de ângulo de valência totalizando dez coordenadas, uma o mais do que o necessário. Sistemas em que as coordenadas internas são definidas de forma exaustiva são, por isso, freqüentemente denominados *sistemas de coordenadas redundantes*. É bom notar neles não é possível realizar análise vibracional, pois, mesmo que completemos suas matrizes de transformação com coordenadas externas, elas não terão posto completo, logo não serão inversíveis.

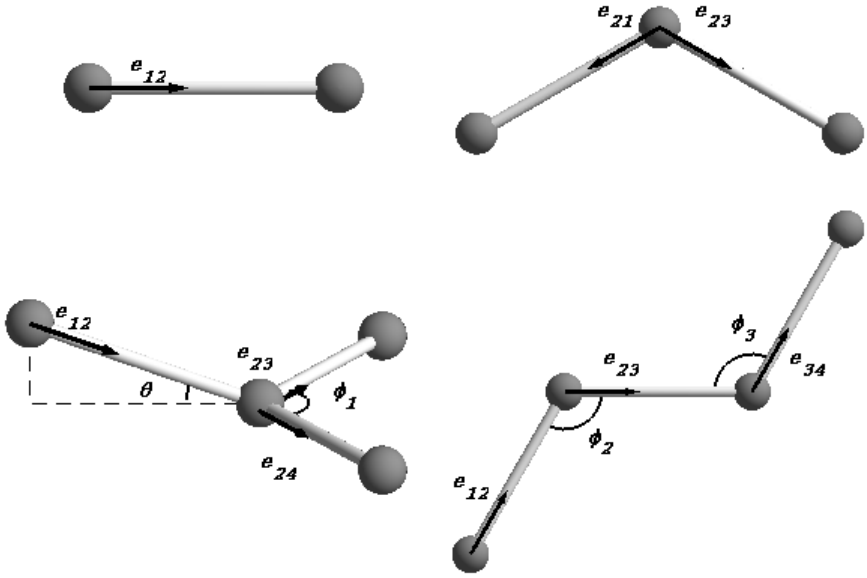


Figura 6 – Estruturas de referência para definição das coordenadas de valência.

4.4 Vetor deslocamento em sistema de coordenadas de simetria local

Historicamente, se têm realizado assinalamento espectral de moléculas complexas comparando o modo de vibração local de grupos de átomos das moléculas com modos normais de hidrocarbonetos mais simples como o metano, o metileno e os cicloalcanos. Por exemplo, os modos de vibração de um radical metil ligado a uma molécula complexa são descritos em função dos modos normais de vibração do metano. Essa comparação fornece uma imagem mais localizada e compreensível dos modos normais por isso é interessante desenvolver coordenadas que a reproduza. Um sistema de coordenadas com essa característica, o sistema de coordenadas de simetria local, foi desenvolvido no contexto da

química quântica com o fim de universalizar a definição dos campos de força intramoleculares (PULAY, FOGARASI, *et al.*, 1979). Ele é formado a partir da combinação linear de coordenadas de valência e exprime deformações na simetria das ligações químicas. A tabela 2 contém os motivos moleculares e o conjunto adequado de coordenadas de simetria local necessários para descrever as moléculas do presente trabalho.

Tabela 2 – Definição das coordenadas de simetria local.

Motivo local	Coordenada de simetria local	Definição
Ligação química entre átomos X e Y ligados respectivamente a átomos x e y	$\nu(X,Y)$ Stretching	$R(X,Y)$
	$\gamma(X,Y)$ Tortion	$\sum_{i,j} D(x_i,X,Y,y_j)$
	$\delta(X,x_i)$ Deformation	$A(Y,X,x_i)$
Radical metil com carbono C ligado ao átomo pesado X	$\nu_s(C)$ Symmetric stretching	$R(C,H_1)+R(C,H_2)+R(C,H_3)$
	$\nu_a(C)$ Asymmetric stretching	$2R(C,H_1)-R(C,H_2)-R(C,H_3)$
	${\nu'}_a(C)$ Asymmetric stretching	$R(C,H_2)-R(C,H_3)$
	$\delta_s(C)$ Symmetric deformation	$\sum_{i\neq j} A(H_i,C,H_j)-\sum_i A(X,C,H_i)$
	$\delta_a(C)$ Asymmetric deformation	$2\,A(H_1,C,H_2)-A(H_1,C,H_3)-A(H_2,C,H_3)$
	${\delta'}_a(C)$ Asymmetric deformation	$A(H_1,C,H_3)-A(H_2,C,H_3)$
	$\rho(C)$ Rocking	$2\,A(X,C,H_1)-A(X,C,H_2)-A(X,C,H_3)$
	$\rho'(C)$ Rocking	$A(X,C,H_2)-A(X,C,H_3)$
Radical metileno (sp^3) com carbono C ligado aos átomos pesados X_1 e X_2	$\nu_s(C)$ Symmetric stretching	$R(C,H_1)+R(C,H_2)$
	$\nu_a(C)$ Asymmetric stretching	$R(C,H_1)-R(C,H_2)$
	$\sigma_H(C)$ Hydrogen scissoring	$5A(H_1,C,H_2)+A(X_1,C,X_2)$
	$\sigma(C)$ Scissoring	$A(H_1,C,H_2)+5A(X_1,C,X_2)$
	$\rho(C)$ Rocking	$A(X_1,C,H_1)+A(X_2,C,H_1)+-A(X_1,C,H_2)-A(X_2,C,H_2)$
	$\omega(C)$ Wagging	$A(X_1,C,H_1)-A(X_2,C,H_1)++A(X_1,C,H_2)-A(X_2,C,H_2)$
	$\tau(C)$ Twisting	$A(X_1,C,H_1)-A(X_2,C,H_1)+-A(X_1,C,H_2)+A(X_2,C,H_2)$
Radical metilidino (sp^2) com carbono C ligado aos átomos pesados X_1 e X_2	$\rho(C)$ Rocking	$A(X_1,C,H)-A(X_2,C,H)$
	$\delta(C)$ Deformation	$2A(X_1,C,X_2)-A(X_1,C,H)+-A(X_2,C,H)$
	$\omega(C)$ Wagging	$O(H,C,X_1,X_2)$
Radical metilidino (sp^3) com carbono C ligado aos átomos pesados X_1, X_2 e X_3	$\rho(C)$ Rocking	$2A(X_1,C,H)-A(X_2,C,H)+-A(X_3,C,H)$
	$\rho'(C)$ Rocking	$A(X_2,C,H)-A(X_3,C,H)$
	$\delta(X_i,C,X_j)$ Deformation	$4A(X_i,C,X_j)-A(X_i,C,X_k)+-A(X_j,C,X_k)$

Continuação.

Motivo local	Coordenada de simetria local	Definição
Cicloalcano X com seis carbonos	$\delta_s(X)$ Trigonal deformation	$A(C_1, C_2, C_3) - A(C_2, C_3, C_4) + + A(C_3, C_4, C_5) - A(C_4, C_5, C_6) + + A(C_5, C_6, C_1) - A(C_6, C_1, C_2)$
	$\delta_a(X)$ Asymmetric deformation	$2A(C_1, C_2, C_3) - A(C_2, C_3, C_4) + - A(C_3, C_4, C_5) + 2A(C_4, C_5, C_6) + - A(C_5, C_6, C_1) - A(C_6, C_1, C_2)$
	${\delta'}_a(X)$ Asymmetric deformation	$A(C_2, C_3, C_4) - A(C_3, C_4, C_5) + + A(C_5, C_6, C_1) - A(C_6, C_1, C_2)$
	$\gamma_s(X)$ Puckering	$D(C_1, C_2, C_3, C_4) - D(C_2, C_3, C_4, C_5) + + D(C_3, C_4, C_5, C_6) + - D(C_4, C_5, C_6, C_1) + + D(C_5, C_6, C_1, C_2) - D(C_6, C_1, C_2, C_3)$
	$\gamma_a(X)$ Asymmetric tortion	$2D(C_1, C_2, C_3, C_4) - D(C_2, C_3, C_4, C_5) + - D(C_3, C_4, C_5, C_6) + + 2D(C_4, C_5, C_6, C_1) + - D(C_5, C_6, C_1, C_2) - D(C_6, C_1, C_2, C_3)$
	${\gamma'}_a(X)$ Asymmetric tortion	$D(C_2, C_3, C_4, C_5) - D(C_3, C_4, C_5, C_6) + + D(C_5, C_6, C_1, C_2) - D(C_6, C_1, C_2, C_3)$

A primeira coluna descreve os motivos moleculares em ordem crescente de prioridade. Em átomos de carbono ligados somente a átomos pesados se adota um dos motivos listados substituindo átomos de hidrogênio. A definição se dá em função das coordenadas de valência descritas na seção anterior. Essa tabela não é exaustiva, um esquema mais completo se encontra em (PULAY, FOGARASI, *et al.*, 1979).

Usando o esquema resumido na tabela é possível criar exatamente $3N - 6$ coordenadas de simetria local a partir das coordenadas de valência redundantes, por isso, se completarmos a matriz de transformação com seis coordenadas linearmente independentes teremos de forma garantida uma matriz de transformação inversível. As análises vibracionais do presente trabalho são todas realizadas nesse sistema de coordenadas.

5 Noções de química quântica

Para análise vibracional de uma molécula são necessárias duas informações sobre sua estrutura: sua geometria de equilíbrio e a matriz hessiana nessa conformação. Esses dados dependem da forma como o sistema é modelado, por isso a qualidade dos resultados da análise é intimamente relacionada à verossimilhança do modelo. Biomoléculas tipicamente analisadas pelo método desenvolvido no capítulo anterior possuem pequenas dimensões apresentando no máximo poucas dezenas de átomos, logo seus comportamentos sofrem grande influência de efeitos quânticos que não podem ser desprezados na modelagem. A aplicação da mecânica quântica em sistemas em escala molecular está no domínio da química quântica.

O fundamento da química quântica está em desenvolver métodos aproximados para resolver o problema de muitos corpos em sua formulação quanto-molecular:

$$\widehat{\mathcal{H}}_{mol}\psi = E\psi. \tag{5.1}$$

Considerando o núcleo como uma partícula, o operador hamiltoniano $\widehat{\mathcal{H}}_{mol}$ para um sistema de N elétrons e M núcleos em unidades atômicas é:

$$\widehat{\mathcal{H}}_{mol} = -\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^{M}\frac{1}{2\mu_A}\nabla_A^2 - \sum_{i=1}^{N}\sum_{A=1}^{M}\frac{Z_A}{|\boldsymbol{r_i}-\boldsymbol{R_A}|} + \sum_{i<j}^{N}\frac{1}{|\boldsymbol{r_i}-\boldsymbol{r_j}|} + \sum_{A<B}^{M}\frac{Z_A Z_B}{|\boldsymbol{R_A}-\boldsymbol{R_B}|}. \tag{5.2}$$

Os dois primeiros termos expressam o operador de energia cinética dos componentes do sistema, onde ∇_i^2 e ∇_A^2 denotam derivadas segundas em relação às coordenadas do i-ésimo elétron e do A-ésimo núcleo atômico respectivamente e μ_A é a massa do núcleo. Os termos restantes representam o operador de energia potencial eletrostática entre os componentes da molécula. Neles $\boldsymbol{r_i}$ é o vetor posição do elétron i, $\boldsymbol{R_A}$ é o vetor posição do núcleo A e Z_A, seu número atômico. Para condensar a notação, a partir desse ponto os operadores serão escritos na forma implícita:

$$\widehat{\mathcal{H}}_{mol} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{e-n}(\{\boldsymbol{r}\},\{\boldsymbol{R}\}) + \hat{V}_{e-e}(\{\boldsymbol{r}\}) + \hat{V}_{n-n}(\{\boldsymbol{R}\}). \tag{5.3}$$

A equação (1) possui $3(N+M)$ variáveis acopladas pelos potenciais, logo não pode ser separada em equações diferenciais em uma única variável. Nesse capítulo, métodos para resolver esse problema de forma aproximada serão rapidamente desenvolvidos.

5.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Como o operador hamiltoniano depende das coordenadas eletrônicas $\{\boldsymbol{r}\}$ e nucleares $\{\boldsymbol{R}\}$**,** suas autofunções dependem de ambos os tipos de variáveis e têm forma:

$$\psi = \psi(\{\boldsymbol{r}\}, \{\boldsymbol{R}\}). \tag{5.4}$$

O primeiro passo para resolução da equação de Schrödinger (5.1) do sistema é separar as coordenadas nucleares das coordenadas eletrônicas. Para isso, primeiro assumimos que a equação de onda total do sistema pode ser separada em uma parte nuclear que depende somente da disposição dos núcleos e uma parte eletrônica que depende do potencial gerado pelos núcleos e da posição dos elétrons:

$$\psi(\{\boldsymbol{r}\}, \{\boldsymbol{R}\}) = \psi_e(\{\boldsymbol{r}\}, \{\boldsymbol{R}\})\psi_n(\{\boldsymbol{R}\}). \tag{5.5}$$

Usando a mesma premissa, agrupamos os operadores da equação (5.3) como:

$$\widehat{\mathcal{H}}_{mol} = \hat{T}_n + \widehat{\mathcal{H}}_e(\{\boldsymbol{r}\}, \{\boldsymbol{R}\}). \tag{5.6}$$

O operador $\widehat{\mathcal{H}}_e$ é chamado operador hamiltoniano eletrônico. Usando (5.5) e (5.6), a equação de Shcrödinger de uma molécula é:

$$\left(\hat{T}_n + \widehat{\mathcal{H}}_e\right)\psi_e\psi_n = E\psi_e\psi_n. \tag{5.7}$$

Como o operador $\widehat{\mathcal{H}}_e$ não possui derivadas em coordenadas nucleares:

$$\widehat{\mathcal{H}}_e\psi_e\psi_n = \psi_n\widehat{\mathcal{H}}_e\psi_e. \tag{5.8}$$

Por outro lado, $\hat{T}_n$ depende de coordenadas nucleares, logo não podemos mudar a ordem do operador no produto $T_n\psi_e\psi_n$ e a equação (5.7) não é separável. Se considerarmos o movimento eletrônico desacoplado do movimento nuclear, as coordenadas nucleares serão parâmetros e não variáveis da função ψ_e e do operador $\mathcal{H}_e$. Desse modo, podemos considerar:

$$\hat{T}_n\psi_e\psi_n = \psi_e\hat{T}_n\psi_n; \tag{5.9a}$$

$$\widehat{\mathcal{H}}_e = \widehat{\mathcal{H}}_e(\{\boldsymbol{r}\}; \{\boldsymbol{R}\}). \tag{5.9b}$$

As equações (5.9a) e (5.9b) exprimem a *aproximação de Born-Oppenheimer* (BORN e OPPENHEIMER, 1927). Vários argumentos podem ser usados para apoiar a validade dessa aproximação, mas mais fácil de compreender é que os núcleos, por serem mais massivos que os elétrons, estão essencialmente estáticos em relação a eles, por isso podem ser

considerados fontes fixas de potencial eletrostático. Usando a aproximação, podemos reescrever a equação (5.7):

$$\frac{1}{\psi_e}\mathcal{H}_e\psi_e + \frac{1}{\psi_n}T_n\psi_n = E. \tag{5.10}$$

A equação (5.10) pode ser claramente separada em:

$$\mathcal{H}_e\psi_e = E_e\psi_e; \tag{5.11a}$$

$$T_n\psi_n = E_n\psi_n; \tag{5.11b}$$

$$E = E_e + E_n. \tag{5.11c}$$

Para resolver esse sistema de equações, primeiro se resolve a equação eletrônica (5.11a). As autoenergias, então, são usadas como um potencial médio agindo sobre os núcleos e a equação (5.11b) é resolvida obedecendo à equação (5.11c).

A geometria de equilíbrio de uma molécula pode ser obtida resolvendo a equação (5.11a) e descobrindo para qual valor dos parâmetros $\{\boldsymbol{R}\}$ a energia é mínima. A matriz hessiana pode ser calculada aplicando operados de Laplace sobre a energia. Assim, para obtermos os dois dados necessários para a análise vibracional, basta resolvermos a equação eletrônica. Esse é um dos problemas centrais da química quântica e por isso existem diferentes métodos com diferentes graus de precisão e limitações para resolvê-lo. Antes de introduzi-los, fazemos algumas modificações na equação eletrônica para deixá-la em uma forma mais conveniente. Como o potencial de repulsão dos núcleos é uma constante, é comum excluí-lo do operador hamiltoniano e somá-lo posteriormente à energia total da molécula. Os operadores de energia cinética e de energia de repulsão intereletrônica são idênticos para qualquer sistema multieletrônico e por isso são condensados no *operador universal*:

$$\hat{F} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e}(\{\boldsymbol{r}\}). \tag{5.12}$$

O potencial de atração entre núcleos e elétrons, por outro lado, depende da geometria da molécula além da disposição dos elétrons e por isso é chamado de *potencial externo*. É comum adicionar a esse termo outros potenciais que estejam atuando sobre a molécula:

$$\hat{V}_{ext} = \hat{V}_{e-n}(\{\boldsymbol{r}\};\{\boldsymbol{R}\}) + \hat{U}(\{\boldsymbol{r}\}). \tag{5.13}$$

Assim, a equação de Schrödinger eletrônica para qualquer sistema é:

$$\left(\hat{F} + \hat{V}_{ext}\right)\psi_e = E_e\psi_e. \tag{5.14}$$

Nessa formulação, podemos considerar as funções de onda como funcionais do potencial externo, pois ele é o único termo com poder de alterar as soluções da equação, ou seja:

$$\psi_e\{\boldsymbol{r}\} = \psi_e\left[\hat{V}_{ext}(\{\boldsymbol{r}\})\right]. \tag{5.15}$$

Como qualquer grandeza observável A do sistema é dada pela integral:

$$A = \langle\psi_e|\hat{A}|\psi_e\rangle, \tag{5.16}$$

podemos dizer que todas elas também são funcionais do potencial externo.

5.2 Teoria do funcional da densidade

A densidade eletrônica de uma molécula é uma grandeza definida por:

$$\rho(\boldsymbol{r_1}) = \int |\psi_e(\boldsymbol{r_1}, \boldsymbol{r_2}, \boldsymbol{r_3} \ldots \boldsymbol{r_N})|^2 d\boldsymbol{r}_2 d\boldsymbol{r}_3 d\boldsymbol{r}_4 \ldots d\boldsymbol{r}_N. \tag{5.17}$$

Hohenberg e Kohn provaram que, para um sistema de partículas interagindo entre si sob ação de um potencial externo $\hat{V}_{ext}$, o potencial pode ser definido de forma unívoca pela densidade de partículas no estado fundamental ρ_0 exceto por uma constante aditiva (HOHENBERG e KOHN, 1964). Esse enunciado é chamado de primeiro teorema de Hohenberg-Kohn (HKI). Parafraseando o teorema, eles provaram que o potencial externo, e por extensão, toda grandeza no estado fundamental, é um funcional da densidade no estado fundamental:

$$\hat{V}_{ext} = \hat{V}_{ext}[\rho_0] + C. \tag{5.18}$$

Usar a densidade eletrônica como variável fundamental do problema é vantajoso, pois, além de ser um dado mensurável, ela é uma função em somente três variáveis espaciais. Desprezando a constante aditiva, podemos generalizar o teorema de Hohenberg e Kohn para qualquer densidade e reformular a energia como um funcional da densidade:

$$E[\rho] = \langle\psi_e[\rho]|\hat{F} + \hat{V}_{ext}|\psi_e[\rho]\rangle = F[\rho] + \int \rho(\boldsymbol{r}) v_{ext}(\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r}. \tag{5.19}$$

No mesmo trabalho, Hohenberg e Kohn demonstraram em seu segundo teorema (HKII) que a energia em função da densidade do estado fundamental é um mínimo global,

logo o problema da resolução da equação diferencial de Schrödinger de $3N$ variáveis é equivalente a problema de minimização de energia funcional.

5.3 Equações de Kohn-Sham

Kohn e Sham reformularam o problema funcional de modo que sua solução seja mais prática (KOHN e SHAM, 1965). A energia de um gás de elétrons sob um potencial externo pode ser reescrita como:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{XC}[\rho] + \int \rho(\boldsymbol{r}) v_{ext}(\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r}. \tag{5.20}$$

O funcional de energia cinética T_s é a energia cinética dos elétrons independentes e a energia devida às interações de correlação e troca são representadas pelo funcional E_{XC}. O funcional da energia de troca-correlação não tem forma exata definida, porém, para variações suaves na densidade, foi provado que:

$$E_{XC}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] = \int \rho(\boldsymbol{r}) \varepsilon_{XC}(\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r}. \tag{5.21}$$

A energia E_H é a energia de Hartree e representa a energia da repulsão eletrostática da nuvem eletrônica:

$$E_H[\rho] = \int \frac{\rho(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} d\boldsymbol{r} d\boldsymbol{r}'. \tag{5.22}$$

Na densidade do estado fundamental, a energia é um mínimo, logo, podemos calculá-la aplicando o método dos multiplicadores de Lagrange com a condição:

$$\mu \int \rho(\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r} = \mu N. \tag{5.23}$$

Utilizando a restrição (5.23), a equação de Lagrange será:

$$\frac{\delta}{\delta\rho}\left(T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{XC}[\rho] - \mu \int \rho(\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r}\right) = 0. \tag{5.24}$$

Condensando os termos de energia potencial em um único potencial efetivo, as soluções para a equação (5.24) serão dadas pela equação:

$$\frac{\delta}{\delta\rho} T_s[\rho] + v_{eff}[\rho] = \mu \tag{5.25}$$

Não é difícil provar que, para minimizar a energia de um sistema de elétrons independentes sob ação de um potencial v_{eff}, chegaríamos à mesma equação (5.25), logo podemos calcular as funções de onda pelo sistema de equações:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}[\rho]\right)\varphi_i(\boldsymbol{r}) = \varepsilon_i\varphi_i(\boldsymbol{r}), \tag{5.26}$$

onde as funções de onda $\varphi_i(\boldsymbol{r})$ são os orbitais dos elétrons independentes. A equação (5.26) é conhecida como equação de Kohn-Sham. Com suas soluções, podemos calcular a densidade eletrônica:

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \sum |\varphi_i(\boldsymbol{r})|^2. \tag{5.27}$$

Se adotarmos o potencial v_{eff} do estado fundamental, as equações (5.26) e (5.27) nos darão exatamente a densidade de mínima energia que estávamos procurando. Caímos, porém, em um círculo, pois precisamos conhecer a densidade de mínima energia para definir o potencial v_{eff}. Assim as equações (5.26) e (5.27) podem ser resolvidas de modo iterativo e autoconsistente. Uma densidade eletrônica inicial é ρ_i é escolhida e usada para calcular $v_{eff}[\rho]$. Com o potencial definido, a equações de Schrödinger é resolvida e as funções de onda auxiliares $\varphi_i(\boldsymbol{r})$ são usadas para se calcular a nova densidade eletrônica ρ_{i+1} até que a energia do sistema convirja para o mínimo.

5.4 Base de funções

O esquema apresentado no capítulo anterior permite obter de forma *ab initio* os orbitais atômicos e moleculares de qualquer sistema, porém, como ele é um problema funcional, a solução é computacionalmente difícil e custosa. Isso pode ser contornado se expressarmos os orbitais como composições lineares de funções predefinidas, ou seja, se representarmos as funções de onda como um ponto em um espaço de funções na forma:

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \sum c_i\chi_i\,(\boldsymbol{r}). \tag{5.28}$$

Desse modo, o problema de minimização funcional é transformado em um problema de minimização em função dos parâmetros c_i reduzindo muito a complexidade do procedimento.

A verossimilhança da solução em uma base de funções depende da quantidade e da natureza das funções usadas. Orbitais moleculares de sistemas periódicos como cristais, por exemplo, são muito bem representados por funções senoidais. Orbitais de outros sistemas moleculares com baixo grau de simetria, por outro lado, são melhores representados como combinações dos orbitais de átomos monoeletrônicos, em uma aproximação chamada de *linear combination of atomic orbitals* (LCAO). As funções de onda para um átomo monoeletrônico são:

$$\psi_{lmn}(r,\theta,\varphi) = NY_l^m(\theta,\varphi)\, L_{n-l-1}^{2l+1}(r) e^{\frac{-2r}{na_0}}. \tag{5.29}$$

A parte angular é a função Y_l^m é o harmônico esférico de grau l e ordem m, a parte radial é formada pelo polinônio generalizado de Laguerre de ordem $n-l-1$ e uma função exponencial decrescente e N é a constante de normalização.

As principais propriedades químicas de um elemento se dão por sua camada de valência, os elétrons mais energéticos e em média mais distantes do núcleo. Nas regiões periféricas do átomo, a parte radial da função de onda é dominada pela exponencial decrescente, logo, podemos evitar o cálculo do polinômio e construir uma base com as funções aproximadas (SLATER, 1930):

$$\chi_{lmn}(r,\theta,\varphi) = NY_l^m(\theta,\varphi) r^{n-1}\, e^{-\zeta r}. \tag{5.30}$$

A constante ζ está relacionada à carga efetiva sob o elétron, gerada pela carga do núcleo blindada pela carga dos demais elétrons do átomo. Orbitais moleculares usando funções definidas na equação (5.30) como orbitais atômicos são chamados de *Slater-type orbitals* (STOs). Os STOs não são muito usados hoje em dia por causa de suas deficiências e da dificuldade de se calcular as integrais de superposição na composição dos orbitais moleculares, mas bases derivadas deles são muito populares.

A primeira correção imposta às STOs foi criada para superar as dificuldades no cálculo das integrais de superposição. O produto de funções exponenciais com centros diferentes não possui integral definida analiticamente, o que força a adoção de integrais numéricas para o cálculo das propriedades de átomos com STOs. As lentas integrais numéricas podem

ser evitadas se expandirmos a parte exponencial da função de onda como uma somatória de gaussianas primitivas:

$$e^{-\zeta r} \cong \sum_{i=1}^{n} c_i e^{-\alpha_i r^2}. \tag{5.31}$$

As constantes c_i e α_i são avaliadas ajustando a somatória à curva exponencial do STO. A primeira vista, essa aproximação não é vantajosa, pois além de inserir erros de aproximação, aumenta o número de funções na base em n vezes o que aumenta o custo computacional. Porém, o teorema do produto de gaussianas garante que o produto de duas gaussianas com centros diferentes pode ser escrito como uma somatória finita de gaussianas centradas entre os dois centros originais (BOYS, 1950). Como a integral de gaussianas pode ser facilmente avaliada analiticamente, o uso de funções gaussianas primitivas acelera o cálculo ao evitar integrais numéricas, mais do que compensando o aumento da base. Bases de Slater com funções expandidas em gaussianas primitivas são denotadas STO-nGs (HEHRE, STEWART e POPLE, 1980), onde n é o número de gaussianas.

Como os STOs e STO-nGs são bases mínimas, a geometria dos orbitais modelados por eles são muito rígidas e as propriedades moleculares calculadas tem precisão baixa. Isso pode ser sanado aumentando o número de funções para os elétrons das camadas de valência. Nessa correção, chamada de *split-valence shell* (HEHRE, RADOM, *et al.*, 1986), os orbitais das camadas de valência são dados como somas de orbitais atômicos com parâmetros super e subestimados, assim, eles possuem flexibilidade para distribuir a nuvem eletrônica de forma mais verossímil. Bases com um par de funções para os elétrons de valência, são chamados de *double-zeta*, as com um trio, de *triple-zeta* e assim, sucessivamente. Elas são denotadas como N_c-[N_v]G, onde, N_c é o número de gaussianas primitivas para os orbitais centrais e N_v o número de gaussianas primitivas em cada função dos orbitais de valência.

No trabalho, foi adotada uma base grande a 6-311G**. Ela é uma base *triple-zeta* com seis gaussianas primitivas compondo os orbitais centrais, três gaussianas compondo o orbital de valência mais importante aliado a duas funções gaussianas com parâmetros diferentes para garantir flexibilidade. Os asteriscos indicam que funções assimétricas foram adicionadas para melhor reproduzir a polarização das moléculas.

6 Noções de dinâmica molecular

Apesar de proteínas e outras macromoléculas de tamanho comparável estarem sujeitas a efeitos quânticos é possível estudar seus comportamentos com bom grau de precisão no paradigma clássico usando métodos de dinâmica molecular (DM). O fundamento da DM está em modelar sistemas atômicos como grupos de partículas de massa fixa com trajetórias governadas por um campo de forças e estudar seu comportamento resolvendo de forma numérica e iterativa no tempo as equações de movimento. As trajetórias atômicas simuladas aliadas ao potencial usado podem ser posteriormente usadas para se calcular o valor de outras grandezas interessantes do sistema a cada instante, permitindo o acompanhamento detalhado dos processos observados.

Na simulação da DM de moléculas, o campo de forças é um conjunto de funções potenciais que descreve a interação entre os átomos do sistema considerando de forma implícita os comportamentos de origem quântica. Dentre esses comportamentos, o mais notável é a ligação química, pois ela imprime fortes restrições geométricas às moléculas. Como é impossível descrever a formação de uma ligação em termos clássicos, a topologia do sistema, ou seja, a informação sobre como e quais átomos estão quimicamente ligados e como a carga da molécula está distribuída por seus componentes, é algo *a priori* para a DM e deve ser considerado para a construção do campo. Os potenciais de um campo de forças, portanto, se dividem em duas principais classes: os potenciais entre átomos ligados que reproduzem de forma aproximada a resistência da molécula às deformações de ligações químicas e os potenciais entre átomos não-ligados que se fundamentam na interação à distância de corpos carregados e no princípio de exclusão de Pauli.

Existem muitos campos de força com funções e parâmetros diferentes, construídos de forma a melhor simular tipos de sistemas atômicos específicos. Como no trabalho foram estudadas biomoléculas, trataremos de forma geral as características dos campos de força apropriados para elas.

6.2 Interações entre átomos não ligados

Na modelagem de biomoléculas, se considera que toda carga do sistema se concentra sobre os núcleos e as funções potenciais são definidas de forma centro-simétrica e par-aditiva, ou seja, dependem somente da distância entre duas partículas e a interação entre grupos delas se dá pela soma da interação entre pares. A distribuição de cargas, bem como a matriz de parâmetros de interação entre dois átomos, são fixas e previamente definidas na construção da topologia da molécula.

No geral, as interações são resumidas em apenas dois potenciais: o potencial de Coulomb entre pares de átomos carregados e o potencial de van der Waals que coleciona diversos efeitos quânticos e de deformação das nuvens eletrônicas.

O potencial de Coulomb é simplesmente a interação clássica entre partículas de carga fixa definida por:

$$V_C(\{r\}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon}\sum_{i<j}\frac{q_i q_j}{r_{ij}}. \tag{6.1}$$

onde as constantes q indicam as cargas parciais atribuídas a cada átomo e ε é a constante dielétrica do meio.

O potencial de van der Waals atua inclusive sobre átomos e moléculas neutras, sendo atrativo a longas distâncias e repulsivo a curtas distâncias. O termo atrativo reproduz os efeitos da correlação eletrônica entre átomos próximos e da interação entre dipolos e dipolos induzidos. Cálculos mostram que a energia atribuída a todos esses efeitos decai com aproximadamente a inversa da sexta potência da distância, por isso são todos agregado em um único termo. O termo repulsivo decorre do princípio de exclusão que impede que orbitais de átomos não ligados se sobreponham e, apesar de não tem forma analítica calculada, ele cresce geometricamente à medida que a distância tende a zero. Por facilidade de cálculo, uma das funções mais adotadas para representar o potencial de van der Waals é

o potencial de Lennard-Jones que toma o valor do termo repulsivo simplesmente como o quadrado do termo atrativo (LENNARD-JONES, 1924):

$$V_{LJ}(\{r\}) \cong 4\sum_{i<j} \varepsilon_{ij}\left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{6}\right]. \quad (6.2)$$

O parâmetro ε_{ij} é a energia de dissociação do par de átomos e σ_{ij} a distância de equilíbrio.

Nota-se que as interações entre átomos não ligados se estendem de forma ilimitada o que pode trazer problemas se forem usadas condições de contorno periódicas. Existem muitos métodos de se contornar esse problema que consistem em considerar o potencial nulo além de determinada distância de corte. O modo mais claro de se fazer isso é simplesmente truncar o potencial além do raio de corte, porém a descontinuidade da função torna o calculo da força problemático em torno desse ponto. Métodos mais elegantes deformam o potencial sem causar descontinuidades a fim de anular seu valor no raio de corte pela adição de constantes, multiplicação por funções decrescentes suaves ou outros métodos de interpolação.

6.2 Interações entre átomos ligados

Efeitos de origem puramente quântica dão forma e conferem rigidez às ligações químicas, por isso é difícil obter analiticamente funções que reproduzam suas resistências geométricas. Na aproximação clássica, potenciais entre átomos ligados são estritamente locais, sendo descritos como poços potenciais em função das coordenadas de valência. Nesse capítulo, serão abordados de forma rápida alguns dos potenciais mais comuns.

O potencial de estiramento da ligação química entre um átomo i e um j em modelos simples é descrito pelo potencial harmônico em torno da distância de equilíbrio $r_{0,ij}$:

$$V_R(r_{ij}) = \frac{1}{2} k_{ij} (r_{ij} - r_{0,ij})^2, \tag{6.3}$$

onde o parâmetro k_{ij} é a constante de força que imprime rigidez à ligação. A função quadrática é uma boa aproximação para a energia de ligação no caso de pequenas variações, mas para sistemas em que a anarmonicidade do potencial é importante, é mais apropriado usar o potencial de Morse (MORSE, 1929):

$$V_{Morse}(r_{ij}) = D_{ij}\left[1 - e^{-\beta_{ij}(r_{ij} - r_{0,ij})}\right]^2. \tag{6.4}$$

Os parâmetros D_{ij} e β_{ij} definem respectivamente a profundidade e a largura do poço potencial. No regime de pquenas variações, o potencial de Morse tende a um poço quadrático com constante $k_{ij} = 2D_{ij}\beta_{ij}^2$.

A energia da dobra de ângulos de valência também pode ser representada por funções quadráticas. Usa-se tanto o valor absoluto do ângulo quanto o cosseno do valor:

$$V_\theta(\theta_{ijk}) = \frac{1}{2} k_{ijk} (\theta_{ijk} - \theta_{0,ijk})^2. \tag{6.5a}$$

$$V_{cos}(\theta_{ijk}) = \frac{1}{2} k_{ijk} (\cos(\theta_{ijk}) - \cos(\theta_{0,ijk}))^2. \tag{6.5b}$$

A segunda opção confere velocidade à simulação, pois o cosseno do ângulo entre dois vetores pode ser facilmente calculado pelo produto escalar dos vetores no sentido da ligação química, enquanto a primeira, apesar de ser mais precisa, exige que se calcule o arco-cosseno do produto.

A energia da torção diedral de ligações químicas deve ser periódica, logo poços quadráticos não são adequados para representá-la. Nesse caso, se usa composições de funções periódicas ou potências delas. É comum adotar uma série cosseno de Fourier truncada para descrever o potencial:

$$\begin{aligned} V_\varphi(\varphi_{ijkl}) = \frac{1}{2}\{&C_1\left[1 + \cos(\varphi_{ijkl})\right] + C_2\left[1 - \cos(2\varphi_{ijkl})\right] + \\ &+ C_3\left[1 + \cos(3\varphi_{ijkl})\right] + C_4\left[1 - \cos(4\varphi_{ijkl})\right]\}. \end{aligned} \tag{6.6}$$

É bom lembrar que as coordenadas nessa seção não compõem uma lista exaustiva. Além das três citadas, também se definem outras formas de coordenadas de valência que, em conjunto com as coordenadas expostas, representam com maior fidelidade as

deformações geométricas de moléculas . A título de exemplo, pode ser citado o ângulo para fora de um plano citado em outro contexto na seção 5.3. Também existem muitos outros potenciais para representar a energia da deformação das ligações químicas definidas incluindo a interação com os outros potenciais entre átomos ligados e não-ligados (VAN DER SPOEL, LINDAHL, *et al.*, 2010).

7 Procedimento

As conformações inicias do αT e da proteína BthTX-I foram extraídas da estrutura cristalina do complexo αT-BthTX-I obtida pela técnica de difração de raios X (DOS SANTOS, SOARES e FONTES, 2009). Em cristal, o complexo se apresenta como um dímero formado por duas unidades do complexo toxina-ligante interagindo pela região dos loops de ligação de cálcio e do canal hidrofóbico. Para prepararmos os dados para análise, separamos as posições dos átomos de cada proteína e de cada ligante da estrutura experimental.

7.1 Estudo do α-tocoferol no vácuo

O tocoferol ligado a cadeia protéica A foi escolhido para os cálculos no vácuo e a ele foram adicionados átomos de hidrogênio com auxílio do programa Gauss View 2.1 distribuído juntamente com o programa Gaussian 98.

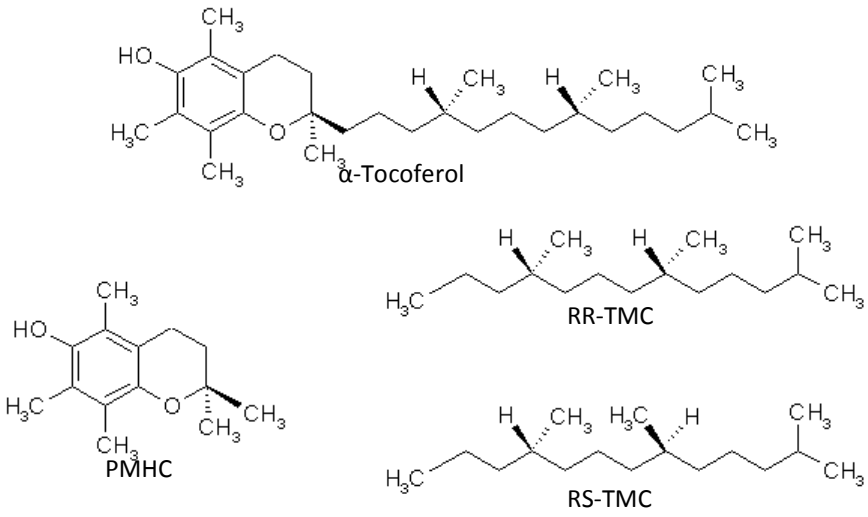


Figura 7 – Divisão da molécula de α-tocoferol.
O RRR-αT foi dividido em duas partes: a cabeça (10,10,2,6,5-pentametil-1-hidroxicromano, PMHC), e a cauda (R,R 2,6,10-trimetil-tridecano, RR-TMC). Para estudar o efeito do isomerismo no espectro de IR, estudamos ainda o RS-TMC.

A fim de se verificar o efeito do isomerismo no espectro de absorção de radiação na região do infravermelho, o ligante foi ainda dividido em duas partes menores: a cabeça (10,10,2,6,5-pentametil-1-hidroxicromano, PMHC) e a cauda (R,R 2,6,10-trimetil-tridecano,

RR-TMC), conforme é exposto da figura 7. A cauda possui quatro estereoisômeros, porém somente dois deles, o RR-TMC e o RS-TMC foram estudados. Os dois restantes são imagens especulares dos isômeros usados. A estrutura inicial do RS-TMC foi construída pela troca da posição de um hidrogênio com uma metila na estrutura do RR-TMC.

Tomando como pontos iniciais as estruturas do αT, do PMHC e as do TMC assim construídas, usamos o programa Gaussian 98 (FRISCH, TRUCKS, *et al.*, 1998) para computar as geometrias de equilíbrio no vácuo e obter as respectivas matrizes de força. Todos os cálculos foram feitos dentro do formalismo do DFT usando o funcional de troca híbrido de três parâmetros de Beck (B3) (BECKE, 1993)e o funcional de correlação de Lee-Yang-Parr (LYP) (LEE, YANG e PARR, 1988) e adotando a base de funções 6-311G** (HEHRE, RADOM, *et al.*, 1986).

A análise vibracional e o assinalamento espectral foram realizados por um programa desenvolvido pelo autor em ambiente MatLab , o pacote VibrAR. Espectros teóricos das moléculas foram construídos usando as freqüências e intensidades de absorção calculadas pelo programa sem qualquer forma de correção considerando que a intensidade de cada modo se dispersa como um pico lorentziano com valor de HWHM igual a $150\ \mathrm{cm}^{-1}$

7.2 Estudo do α-tocoferol em ambiente protéico

A estrutura das toxinas apresentava átomos pesados faltantes e precisou ser corrigida. Foi empregado o programa DeepView 4.0 (GUEX, 1997) para a adição tanto de átomos pesados quanto de átomos de hidrogênio A posição dos átomos dos ligantes previamente hidrogenados foi adicionada à estrutura das proteínas corrigidas para as análises em ambiente protéico.

Métodos clássicos são computacionalmente menos custosos do que métodos químico-quânticos, logo, como primeiro passo, a estrutura do sistema foi otimizada por dinâmica molecular usando pacote GROMACS 4.0.5 (HESS, KUTZNER, *et al.*, 2008) e o campo de forças GROMOS96 43a1 (VAN GUNSTEREN, BILLETER, *et al.*, 1996). Os arquivos de

topologia das unidades protéicas foram construídos por um dos programas que compõe o pacote e os dos ligantes, pelo programa PRODRG 2.5 (SCHUETTELKOPF e AALTEN, 2004).

Para relaxar as frustrações adicionadas à geometria do sistema pela inserção de novos átomos, foi realizada uma rápida minimização de energia do complexo no vácuo. O dímero foi posicionado no centro de uma caixa cúbica com lados distantes no mínimo $1.5\ nm$ do complexo sob condições periódicas de contorno e passou por minimização pelo método do gradiente conjugado alternando cada 100 passos com um passo de "steepest descent", usando passo inicial de $10^{-3}\ nm$ e adotando força máxima de $10^{-6}\ kJ/(mol\ nm)$ como critério de convergência. Como o intuito da primeira minimização era somente relaxar a estrutura, foi usado raio de corte de $1\ nm$ tanto para as interações de longo quanto as de curto alcance.

A seguir, a caixa de simulação foi preenchida com moléculas de água do modelo SPC, foi neutralizada pela adição de 22 ânions cloro e passou por novo processo de minimização a fim de relaxar a disposição das moléculas recém inseridas. Os mesmos parâmetros de simulação adotados no primeiro passo foram usados, salvo o método para lidar com as interações coulombianas. Para elas foi usado a eletrostática PME (EWALD, 1921) de ordem 8. A dinâmica do sistema foi simulada durante 5000 passos de $2\ fs$ usando os mesmos parâmetros de simulação das minimizações anteriores e restringindo a posição dos átomos das toxinas para hidratar o dímero no *ensenble* NPT usando acoplamento térmico de Berendsen (BERENDSEN, POSTMA, *et al.*, 1984). A temperatura de referência usada foi $300\ K$ e a pressão, $1\ bar$.

Por fim, foi simulada a dinâmica do sistema sob os mesmos parâmetros, mas sem restrições, por $40\ ns$ em passos de $2\ fs$ dos quais os primeiros $20\ ns$ foram desprezados.

O frame de menor RMSD em relação à estrutura média durante a dinâmica foi escolhido para as análises em química quântica. Novamente, o ligante da cadeia A foi estudado. Resíduos de aminoácidos e moléculas de água com algum átomo distante até $5\ \text{Å}$ de um átomo do αT foram separados do restante do sistema e tiveram suas valências completadas por átomos de hidrogênio em caso de quebra de ligação resultando em um sistema composto por 383 átomos. Considerando os átomos do solvente e da proteína como fixos, a estrutura da vitamina inserida no túnel hidrofóbico foi otimizada sob as mesmas condições que os cálculos no vácuo.

Análises das trajetórias e estruturas foram feitas com auxílio dos programas da suíte GROMACS e do programa VMD (HUMPHREY, DALKE e SCHULTEN, 1996).

8 Resultados

8.1 Análise vibracional do α-tocoferol no vácuo

Cálculos de freqüências de vibração para o ligante no vácuo realizados pelo Gaussian 98 não resultaram em valores imaginários, logo em todos os processos de minimização um mínimo local da superfície de energia foi atingido. A estrutura equilibrada do tocoferol pode ser vista em comparação com a estrutura inicial na figura 8.

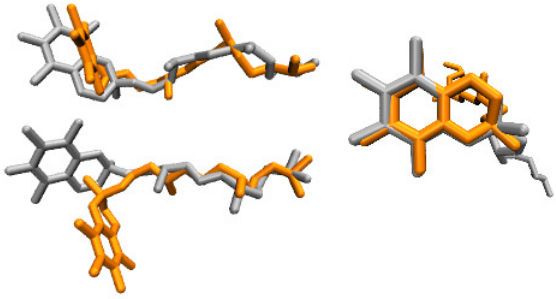


Figura 8 - Alinhamento da estrutura inicial e da final do α-tocoferol.
Em cinza está a estrutura inicial e em laranja, a final. Para o alinhamento foram ignorados os átomos de hidrogênio; Canto superior esquerdo. – Alinhamento da estrutura de toda molécula; Canto inferior esquerdo. – Alinhamento dos átomos da cauda; À direita – alinhamento dos átomos da cabeça

Tabela 3 – RMSD dos átomos do tocoferol no vácuo.

Região do α-tocoferol	RMSD (Å)
Molécula inteira	2.2401
Cabeça	0.4921
Cauda	1.1188

Tanto os alinhamentos quanto os cálculos dos desvios foram realizados desprezando-se os átomos de hidrogênio tomando a estrutura em cristal como referência.

Pelo cálculo do RMSD total exposto na tabela 3 é possível notar que, como esperado, a região da cabeça do αT é mais rígida mantendo uma conformação muito próxima da inicial enquanto a região da cauda tem um grau de liberdade maior. Na tabela 4 estão expostos os dados estruturais da geometria inicial e da geometria final dos anéis da cabeça. Eles indicam que boa parte do desvio se deve a torções no heteroanel que desviaram a posição do átomo C_9. A tabela também indica que houve contração quase uniforme das ligações químicas.

O gráfico 9 representa os espectros teóricos das duas formas do TMC. Podemos notar que há superposição quase perfeita, ou seja, não é possível diferenciar os enantiômeros do

αT por espectroscopia em IR. Assim, prosseguimos com as análises apenas com o isômero RR-TMC que daqui em diante será chamado somente de TMC.

Tabela 4 – Dados estruturais dos átomos dos anéis do α-tocoferol no vácuo.

Coordenadas	Estrutura experimental	Estrutura otimizada	Desvio(%)
Distâncias de ligação (Å)			
R(1,2)	1.5518	1.4067	-9.35
R(2,3)	1.5329	1.3983	-8.78
R(3,4)	1.5500	1.4006	-9.64
R(4,5)	1.6120	1.3999	-13.16
R(5,6)	1.5208	1.4057	-7.57
R(1,6)	1.5118	1.4001	-7.39
R(1,7)	1.5417	1.5165	-1.63
R(7,8)	1.6110	1.5300	-5.03
R(8,9)	1.5208	1.5333	0.82
R(9,10)	1.5826	1.4508	-8.33
R(6,10)	1.5236	1.3798	-9.44
Ângulos de valência (°)			
A(1,2,3)	119.1817	119.1682	-0.01
A(2,3,4)	119.6909	121.9091	1.85
A(3,4,5)	118.9521	118.9793	0.02
A(4,5,6)	120.3346	119.3425	-0.82
A(1,6,5)	118.5125	121.5500	2.56
A(2,1,6)	123.3274	119.0031	-3.51
A(1,7,8)	121.1800	111.9500	-7.62
A(7,8,9)	119.6600	111.6400	-6.70
A(8,9,10)	117.0648	107.7993	-7.91
A(6,10,9)	122.3329	119.0940	-2.65
A(1,6,10)	121.5647	122.5925	0.85
A(6,1,7)	118.1829	119.6159	1.21
Ângulos diedrais (°)			
D(6,1,2,3)	-0.1587	2.1379	-1447.13
D(1,2,3,4)	-0.0342	-1.0008	2826.32
D(2,3,4,5)	0.0448	-0.7049	-1673.44
D(3,4,5,6)	0.1303	1.2314	845.05
D(4,5,6,1)	-0.3104	-0.0683	-78.00
D(2,1,6,5)	0.3317	-1.6349	-592.89
D(6,1,7,8)	-0.0900	-14.1100	15577.78
D(1,7,8,9)	-0.2500	-14.1100	5544.00
D(7,8,9,10)	0.3300	43.9300	13212.12
D(8,9,10,6)	-0.0845	-59.4700	70278.70
D(1,6,10,9)	-0.2777	46.5746	-16871.55
D(7,1,6,10)	0.3584	-0.1540	-142.97

No gráfico 10 estão os espectros do PMHC, do TMC e a soma de ambos. No gráfico 11 a soma dos espectros das partes é comparada com o espectro do αT completo. Ambos reproduzem com bom grau de fidelidade as características do espectro experimental, porém as bandas aparecem deslocadas para a região de maior energia.

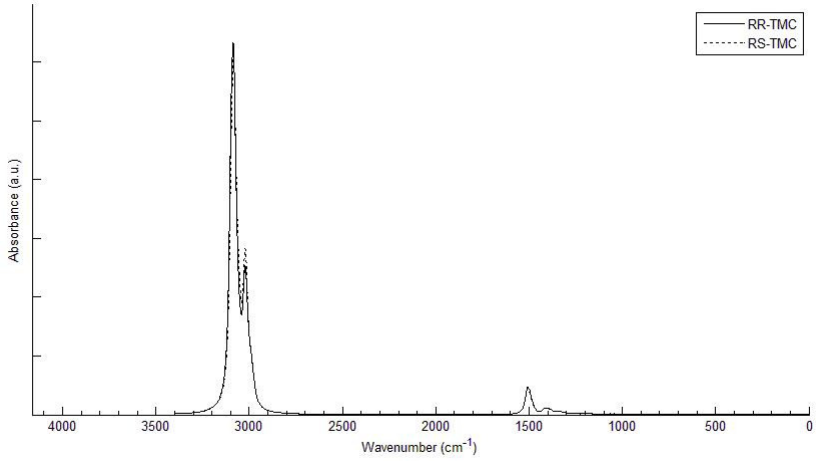


Figura 9- Espectro de absorção em infravermelho teórico do RR-TMC e do RS-TMC.

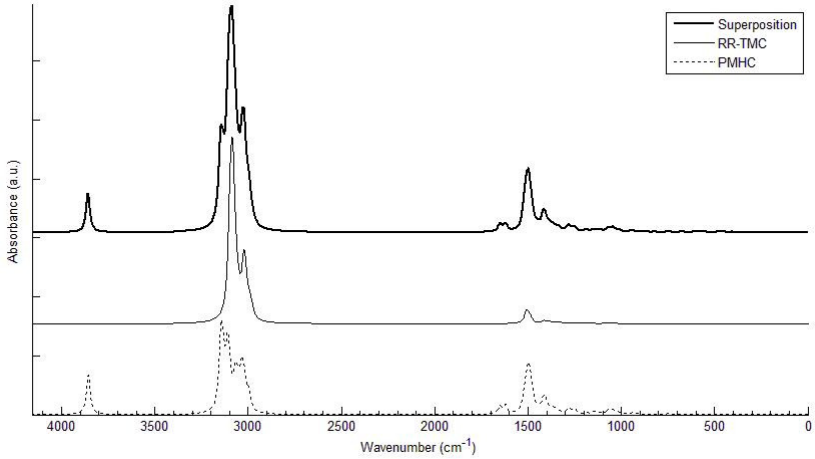


Figura 10 – Espectro de absorção em infravermelho do TMC, do PMHC e a superposição de ambos.

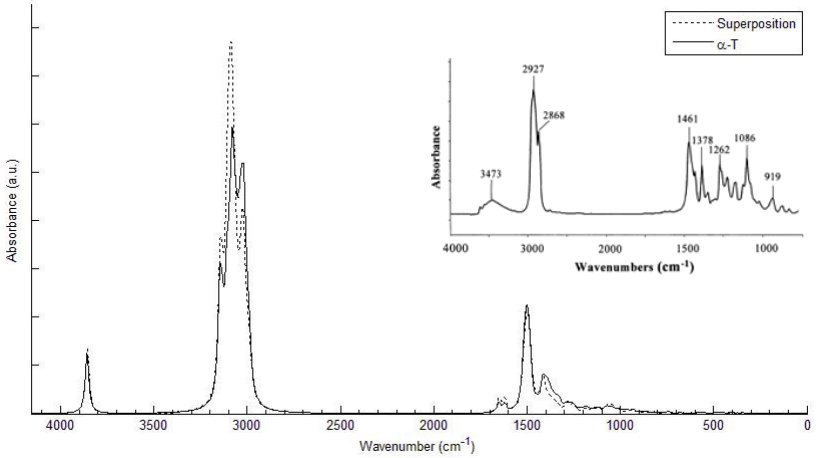


Figura 11 – Espectro de absorção em infravermelho teórico do αT.
traço pontilhado representa o espectro das divisões do tocoferol. No box está representado o espectro esperimental do αT por (CHE MAN, AMMAWATH e MIRGHANI, 2005).

Examinando a tabela 5 podemos conferir se a precisão dos cálculos foi afetada durante as transformações matriciais. Ela indica que para as partes do αT os cálculos foram realizados sem problemas, porém para a molécula inteira verificamos imprecisões para os modos de menor energia devidas ao grande tamanho do sistema. Apesar das imprecisões, seguimos com o estudo dos resultados usando os números de onda calculados em coordenadas cartesianas.

Tabela 5 – Erros de cálculo em diferentes coordenadas

αT			PMHC			TMC		
λ_M	λ_S	λ_M/λ_S	λ_M	λ_S	λ_M/λ_S	λ_M	λ_S	λ_M/λ_S
8.3	2.6	0.29	55.7	55.8	1.00	18.0	18.0	1.00
13.9	0.3	0.00	70.9	70.9	1.00	24.8	24.9	1.00
17.1	0.3	0.00	78.1	78.1	1.00	29.0	30.0	1.00
22.5	2.2	0.10	83.1	83.1	1.00	42.2	42.4	1.00
30.2	2.2	0.10	110.1	110.1	1.00	54.1	54.2	1.00
32.8	6.8	0.20	122.5	122.5	1.00	65.7	65.7	1.00
44.1	20.0	0.50	150.0	149.9	1.00	87.4	87.4	1.00
51.2	28.2	0.60	188.0	188.0	1.00	93.3	93.3	1.00
56.3	32.4	0.60	203.7	203.7	1.00	98.6	98.6	1.00
74.1	42.9	0.60	207.0	207.0	1.00	113.9	113.9	1.00
79.6	51.9	0.70	216.9	216.9	1.00	119.6	119.6	1.00
84.8	56.8	0.70	236.4	236.3	1.00	136.7	136.7	1.00
95.4	59.4	0.60	260.9	260.8	1.00	158.3	158.2	1.00
96.3	72.1	0.70	292.5	292.4	1.00	163.0	163.0	1.00
107.9	84.7	0.80	295.7	295.6	1.00	222.7	222.7	1.00

Comparação entre o número de onda dos 15 modos de vibração do αT, do PMHC e do TMC de menor energia calculadas pelo pacote VibrAR em coordenadas cartesianas(λ_M)e coordenadas de simetria local(λ_S).

As tabelas que contém os principais elementos da matriz de PED das moléculas estão no apêndice A.

Analisando primeiro o espectro da cabeça, notamos que ele se caracteriza por uma banda bem assinalada em $3857\ cm^{-1}$ seguida por uma região espectralmente densa com modos entre $3200\ cm^{-1}$ e $3000\ cm^{-1}$ e outra na região de $1700\ cm^{-1}$ a $1000\ cm^{-1}$. Consultando o apêndice A, podemos atribuir a primeira banda ao estiramento da ligação $\mathrm{O-H}$ do cromanol. Na primeira região, a banda em torno de $3150\ cm^{-1}$ é formada pela superposição dos modos de estiramento assimétrico das ligações de hidrogênio das cadeias laterais. A banda em torno de $3050\ cm^{-1}$ contém os modos de estiramento simétrico das metilas e os modos de torção e deformação assimétricos do heteroanel. O pequeno pico que marca o começo da segunda região em torno de $1630\ cm^{-1}$ pode ser atribuído ao acoplamento dos modos de torção e deformação assimétricos do anel benzênico. A banda larga em $1500\ cm^{-1}$ é causada pela superposição de diversos modos de baixa intensidade espectral com números de onda variando entre $1510\ cm^{-1}$ e $1470\ cm^{-1}$ relacionados ao

acoplamento dos modos de torção e deformação assimétricos de ambos os anéis. A pequena banda centrada em torno de $1430\ cm^{-1}$ também é uma superposição de muitos modos de baixa intensidade relacionados aos modos assimétricos dos carbonos dos anéis. No restante da região, existem pequenos picos pouco definidos todos eles formados pelos modos vibracionais dos anéis acoplados a torções dos grupos laterais.

O espectro da cauda aparentemente é menos rico apresentando um par de bandas largas na faixa de número de onda coincidente com a primeira região do espectro da cabeça e bandas de baixa intensidade dentro do intervalo da segunda região. Comparando o espectro com a tabela de PED no apêndice A, notamos que a aparente simplicidade do espectro é causada pelo pequeno espaçamento entre os modos vibracionais. O pico intenso em $3070\ cm^{-1}$ é formado pela superposição de modos com números de onda variando entre $3100\ cm^{-1}$ e $3050\ cm^{-1}$. A maioria deles são modos de deformação assimétrica dos hidrogênios das extremidades da cadeia, constituindo exceções um modo de alta intensidade em $3067\ cm^{-1}$ que é relacionado a deformações assimétricas dos hidrogênios do C_{25} no meio da cadeia e os modos de mais alta energia em torno de $3100\ cm^{-1}$ que correspondem a estiramentos assimétricos dos hidrogênios dos grupos laterais. A segunda banda centrada em $3000\ cm^{-1}$ é composta por modos com número de onda variando entre $3030\ cm^{-1}$ e $2970\ cm^{-1}$ correspondentes a diversas vibrações dos hidrogênios de toda a cadeia. O espectro na segunda região é difícil de ser caracterizado, pois nela existem muitos modos de baixa intensidade e fracamente localizados. O pequeno pico em $1500\ cm^{-1}$ corresponde a um desses modos.

O espectro do tocoferol tem características semelhantes à soma dos espectros das partes e sua matriz de PED se encontra resumida na tabela no apêndice A. Nele também está presente a banda em $3857\ cm^{-1}$ assinalada ao estiramento da ligação $\mathrm{O-H}$ bem como as duas regiões de alta densidade espectral. No caso da molécula inteira, a primeira região é caracterizada por três bandas intensas localizadas aproximadamente em $3150\ cm^{-1}$, $3080\ cm^{-1}$ e $3020\ cm^{-1}$. A primeira dessas bandas é composição dos estiramentos assimétricos dos hidrogênios das metilas ligadas ao anel benzênico. A segunda é causada pelo acoplamento entre estiramentos assimétricos nos átomos de hidrogênio do grupo metil ligado ao heteroanel e deformações em seu ângulo de ligação com a cabeça. Também, há contribuição dos estiramentos assimétricos nos hidrogênios da extremidade da

cauda e de seus grupos laterais e deformações assimétricas do heteroanel. A última banda da região é caracterizada pela superposição de muitos modos de torção da cauda e de estiramento assimétrico de seus hidrogênios. Nela também estão os modos de estiramentos simétricos dos grupos laterais do anel benzênico e estiramentos simétricos dos hidrogênios do heteroanel. Da mesma forma que no caso do PMHC o início da segunda região é marcado por uma pequena banda em torno de $1630\ cm^{-1}$ atribuída ao acoplamento dos modos de torção e deformação assimétricos do anel benzênico. Ela também possui uma banda larga centrada em $1500\ cm^{-1}$ constituída por modos de números de onda densamente distribuídos entre $1520\ cm^{-1}$ e $1480\ cm^{-1}$. Entre esses modos estão modos de vibração dos hidrogênios de toda cauda acoplados a modos de torção das ligações de seus carbonos e diversos modos assimétricos dos carbonos da cabeça. O espectro da banda larga centrada em $1400\ cm^{-1}$ e do resto da região é dominado por modos de torção e deformação assimétrica dos anéis e modos pouco localizados da cauda.

8.2 Análise do α-tocoferol em ambiente protéico

O RMSD do dímero em relação à estrutura inicial exposto no gráfico 11 mostra que durante a primeira metade da simulação o sistema ainda não estava estabilizado por isso todas as análises foram realizadas no intervalo de $20\ ns$ até $40\ ns$. A distribuição radial de moléculas de água em torno das moléculas de tocoferol exposto no gráfico 12 indica que no período anterior a $20\ ns$ a fenda entre os monômeros do complexo ainda estava hidratando o que provavelmente causou a variação na estrutura do dímero.

Conforme pode severifica na figura 13, a energia potencial do sistema durante o tempo de análise sofreu um leve *drift* positivo na ordem de $5\ .0 \times 10^{-3}\ kJ\ mol^{-1} ps^{-1}$, valor que pode ser considerado desprezível. Assim podemos afirmar que a energia potencial do sistema se manteve constante o que mostra que o sistema se encontrava equilibrado nesse intervalo.

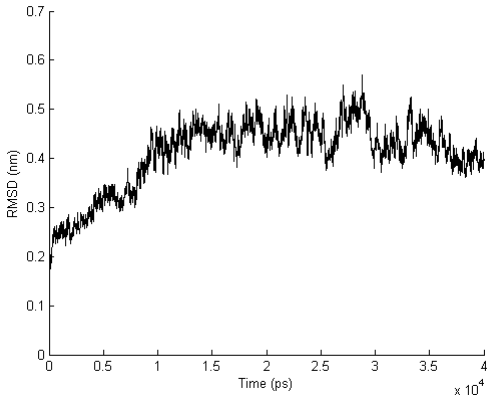


Figura 12 – RMSD da proteína em relação à estrutura inicial.

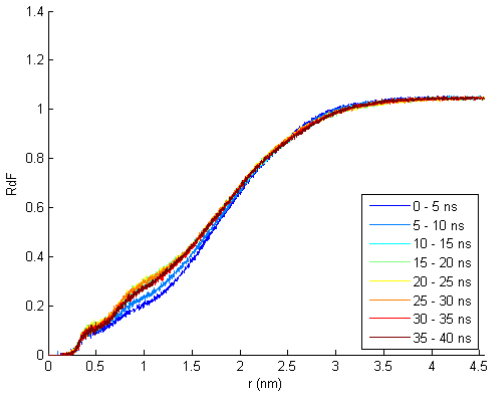


Figura 13 – Distribuição radial de solvente em torno do α-tocoferol.

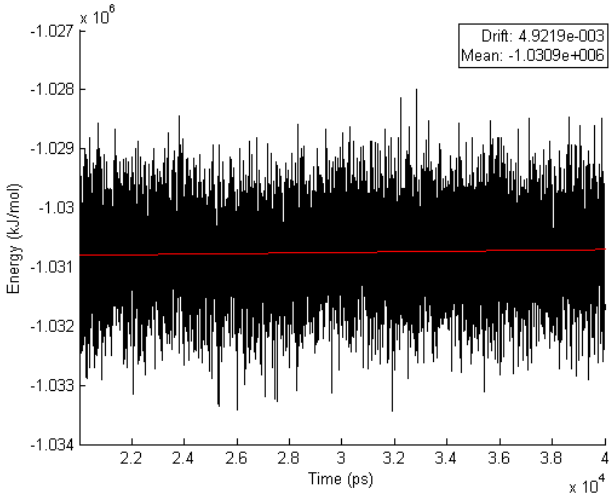


Figura 14 – Energia potencial do sistema durante o tempo de análise.

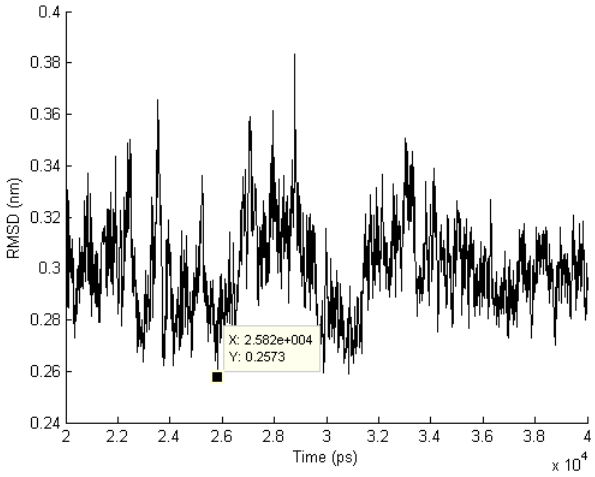


Figura 15 – RMSD da proteína em relação à estrutura média do intervalo de $20\ ns$ à $40\ ns$.

A figura 14 expõe o RMSD da proteína em relação à estrutura média durante o intervalo de análise. O ponto destacado indica o frame de menor desvio em relação a ela do qual extraímos a geometria para os estudos químico-quânticos.

Na tabela 6 estão os valores do RMSD da estrutura do tocoferol em ambiente protéico em relação às estruturas anteriormente descritas. A representação gráfica das moléculas alinhadas está na figura 15.

Tabela 6 – RMSD dos átomos do tocoferol em ambiente protéico.

Região do α-tocoferol	RMSD em cristal (Å)	RMSD em vácuo (Å)
Molécula inteira	1.9598	2.1632
Cabeça	0.3789	0.2745
Cauda	1.6897	1.5261

Tanto os alinhamentos quanto os cálculos dos desvios foram realizados desprezando-se os átomos de hidrogênio tomando a estrutura no vácuo em cristal e a estrutura otimizada em vácuo como referências.

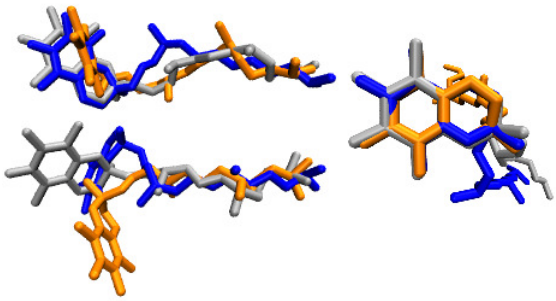


Figura 16 - Alinhamento da estrutura inicial e da final do α-tocoferol.
Em cinza está a estrutura do cristal, em laranja estrutura no vácuo e em azul, a estrutura no túnel hidrofóbico. Para o alinhamento foram ignorados os átomos de hidrogênio; Canto superior esquerdo. – Alinhamento da estrutura de toda molécula; Canto inferior esquerdo. – Alinhamento dos átomos da cauda; À direita – alinhamento dos átomos da cabeça

O valor alto do RMSD da região da cauda, tanto em relação ao ligante no vácuo quanto ao ligante inserido no canal hidrofóbico, é sinal de sua grande mobilidade.

A tabela indica que a geometria da região da cabeça em meio protéico se assemelha mais à estrutura no vácuo do que a estrutura experimental. A análise dos dados estruturais individuais, no entanto, mostra que quando a molécula é otimizada em ambiente protéico, há uma distensão de suas ligações químicas em relação aos valores calculados no vácuo, aproximando seus valores dos dados experimentais obtidos da proteína em cristal. Por isso, é possível concluir que esse efeito é devido a interações com átomos do túnel hidrofóbico.
As grandes variações observadas nos ângulos diedrais mostram que durante a dinâmica o anel sofreu transições geométricas, o que é esperado visto que elas ocorrem a energias relativamente baixas.

A alteração nas distâncias de ligação é causada por mudanças na superfície potencial da ligação. Isso implica na mudança das constantes de força e por isso deve afetar de forma perceptível o espectro vibracional. Infelizmente, não foi possível realizar a análise vibracional do tocoferol em ambiente protéico por impedimentos computacionais. O programa adotado

e a plataforma computacional empregada não foram o suficiente para lidar com cálculos em QQ para um sistema tão grande quanto o modelado.

Tabela 7 – Dados estruturais dos átomos dos anéis do α-tocoferol em ambiente protéico.

Coordenadas	Estrutura no vácuo	Estrutura em proteína	Desvio(%)
Distâncias de ligação (Å)			
R(1,2)	1.4067	1.4835	5.46
R(2,3)	1.3983	1.4163	1.29
R(3,4)	1.4006	1.4203	1.41
R(4,5)	1.3999	1.4794	5.68
R(5,6)	1.4057	1.4321	1.88
R(1,6)	1.4001	1.4229	1.63
R(1,7)	1.5165	1.3714	-9.57
R(7,8)	1.5300	1.5086	-1.40
R(8,9)	1.5333	1.5530	1.28
R(9,10)	1.4508	1.5123	4.24
R(6,10)	1.3798	1.3689	-0.79
Ângulos de valência (°)			
A(1,2,3)	119.1682	117.3866	-1.50
A(2,3,4)	121.9091	124.0226	1.73
A(3,4,5)	118.9793	117.3521	-1.37
A(4,5,6)	119.3425	117.8823	-1.22
A(1,6,5)	121.5500	123.1056	1.28
A(2,1,6)	119.0031	118.1316	-0.73
A(1,7,8)	111.9500	123.055	9.92
A(7,8,9)	111.6400	114.6796	2.72
A(8,9,10)	107.7993	110.5453	2.55
A(6,10,9)	119.0940	120.6813	1.33
A(1,6,10)	122.5925	121.0496	-1.26
A(6,1,7)	119.6159	119.5518	-1.50
Ângulos diedrais (°)			
D(6,1,2,3)	2.1379	-3.055	-242.90
D(1,2,3,4)	-1.0008	-10.6096	960.11
D(2,3,4,5)	-0.7049	15.9937	-2368.93
D(3,4,5,6)	1.2314	-7.5906	-716.42
D(4,5,6,1)	-0.0683	-5.5616	8042.90
D(2,1,6,5)	-1.6349	10.9702	-771.00
D(6,1,7,8)	-14.1100	-2.1727	-84.60
D(1,7,8,9)	-14.1100	15.1179	-207.14
D(7,8,9,10)	43.9300	-30.2531	-168.87
D(8,9,10,6)	-59.4700	37.8196	-163.59
D(1,6,10,9)	46.5746	-27.2217	-158.45
D(7,1,6,10)	-0.1540	7.5356	-4993.25

9 Conclusões e perspectivas

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos enantiômeros do TMC são muito semelhantes, logo a técnica de espectroscopia por infravermelho não pode distinguir as duas espécies.

Observamos que há consistência entre as matrizes de PED e os espectros da molécula inteira e de suas partes, por isso, com as imprecisões de cálculo observadas, foi possível realizar um assinalamento espectral robusto.

Apesar de o programa desenvolvido para as análises apresentar imprecisões para o cálculo de sistemas do tamanho do objeto de estudo, ele foi bem sucedido em explicar as características do espectro das moléculas em função de seus dados estruturais. Por questão de didática, ele foi escrito de modo a ser o mais legível possível, deixando explícito o substrato teórico que justifica os cálculos. Isso significou sacrifício de rapidez e precisão dos cálculos. Melhoras no desenho do programa estão sendo feitas a fim de aprimorar sua precisão e para que seu uso se torne mais amigável. Também se considera portar o código para uma linguagem compilada a fim de tornar sua distribuição mais prática.

O estudo do αT inserido em ambiente protéico deixou claro que a proximidade entre um único ligante e a proteína, mesmo na ausência de ligações químicas, é o suficiente para causar mudanças na distribuição eletrônica das moléculas que podem ser detectadas por técnicas de espectroscopia vibracional.

Com a metodologia adotada, não foi possível calcular o espectro teórico do tocoferol interagindo com a toxina. O uso de métodos híbridos de QQ e DM pode ser a solução, pois diminuiriam bastante a complexidade computacional do problema.

10 Referências

AZZI, A.; STOCKER, A. Vitamin E: non-antioxidant roles. **Progress in Lipid Research**, v. 39, p. 231-255, 2000.

BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 7, p. 5648-5652, 1993.

BERENDSEN, H. J. C. et al. Molecular-Dynamics with Coupling to an External Bath. **Journal of Chemical Physics**, v. 81, n. 8, p. 3684–3690, 1984.

BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. **Annalen der Physik**, v. 84, p. 457-484, 1927.

BOYS, S. F. Electronic Wave Functions. I. A General Method of Calculation for the Stationary States of Any Molecular System. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A**, v. 200, n. 1063, p. 542-554, 1950.

BRIGELIUS-FLOHÉ, R.; TRABER, M. G. Vitamin E: function and metabolism. **The FASEB Journal**, v. 13, p. 1145-1155, 1999.

BRIGHT WILSON JR., E.; DELCIUS, J. C.; CROSS, P. C. **Molecular Vibrations:** The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra. New York: Courier Dover Publications, 1980. ISBN 048663941X, 9780486639413.

CHE MAN, Y. B.; AMMAWATH, W.; MIRGHANI, M. E. S. Determining α-tocopherol in refined bleached and deodorized palm olein by Fourier transform infrared spectroscopy. **Food Chemistry**, v. 90, n. 1-2, p. 323-327, 2005.

DOS SANTOS, J. I.; SOARES, A. M.; FONTES, M. R. Comparative structural studies on Lys49-phospholipases A(2) from Bothrops genus reveal their myotoxic site. **Journal of Structural Biology**, v. 167, p. 106-116, 2009.

ECKART, C. Some studies concerning rotating axes and polyatomic molecules. **Physical Review**, v. 47, p. 552-558, 1935.

EMERSON, O. H. et al. The chemistry of vitamin E: tocopherols from various sources. **The Journal of Biological Chemistry**, v. 122, p. 99-107, 1937.

EVANS, H. M.; BISHOP, K. S. On the existence of a hitherto unrecognized dietary factor essencial for reproduction. **Science**, v. 56, p. 650, 1922.

EVANS, H. M.; EMERSON, O. H.; EMERSON, G. A. The isolation form wheat germ oil of an alcohol, α-tocopherol, having the properties of vitamin E. **The Journal of Biological Chemistry**, v. 113, p. 319-332, 1936.

EWALD, P. Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale. **Annalen der Physik** , v. 369, p. 253–287, 1921.

FRISCH, M. J. et al. **Gaussian 98, Revision A.9**. Pittsburgh: Gaussian, Inc., 1998.

GUEX, N. E. P. M. C. SWISS-MODEL and the Swiss-PdbViewer: An environment for comparative protein modeling.. **Electrophoresis**, v. 18, p. 2714-2723, 1997.

HEHRE, W. J. et al. **Ab Initio Molecular Orbital Theory**. 1. ed. New York: Wiley-Interscience, 1986. ISBN 0471812412, 9780471812418.

HEHRE, W. J.; STEWART, R. F.; POPLE, J. A. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. I. Use of Gaussian Expansions of Slater-Type Atomic Orbitals. **Journal of Chemical Physics**, v. 51, n. 6, p. 2657–2664, 1980.

HESS, B. et al. GROMACS 4: Algorithms for Highly Efficient, Load-Balanced, and Scalable Molecular Simulation. **Journal Chemical Theory Computation**, v. 4, n. 3, p. 435–447, 2008.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, 1964.

HUMPHREY, W.; DALKE, A.; SCHULTEN, K. VMD - Visual Molecular Dynamics. **Journal of Molecular Graphics**, v. 14, n. 1, p. 33-38, 1996.

INGLE, J. D. J.; CROUCH, S. R. **Spectrochemical Analysis**. New Jersey: Prentice Hall, 1988. ISBN 0138268762, 978-0138268763.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, 1965.

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

LENNARD-JONES, J. E. On the Determination of Molecular Fields. **Proceedings of the Royal Society A**, v. 106, n. 738, p. 463-477, 1924.

MORSE, P. M. Diatomic molecules according to the wave mechanics. II. Vibrational levels. **Physical Review**, v. 34, p. 57-64, 1929.

PENNOCK, J. F.; HEMMING, F. W.; KERR, J. D. A reassessment of tocopherol chemistry. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v. 17, n. 5, p. 542-548, 1964.

PENTLAND, A. P. et al. Tocopherol analogs suppress arachidonic acid metabolism via phospholipase inhibition. **The Journal of Biological Chemistry**, v. 267, p. 15578-15584, 1992.

PULAY, P. et al. Systematic ab Initio Gradient Calculation of Molecular Geometries, Force Constants, and Dipole Moment Derivatives. **Journal of the American Chemical Society**, v. 101, n. 10, p. 2550-2559, 1979.

RIGOTTI, A. Absorption, transport, and tissue delivery of vitamin E. **Molecular Aspects of Medicine**, v. 28, n. 5-6, p. 423-436, 2007.

SCHUETTELKOPF, A. W.; AALTEN, D. M. F. V. PRODRG - a tool for high-throughput crystallography of protein-ligand complexes. **Acta Crystallographica D**, v. 60, p. 1355-1363, 2004.

SHERMAN HSU, C. -P. Infrared Spectroscopy. In: SETTLE, F. **Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry**. New Jersey: Prentice Hall, 1997. Cap. 15. ISBN 0131773380, 9780131773387.

SIX, D. A.; DENNIS, E. A. The expanding superfamily of phospholipase A2 enzymes: classification and characterization. **Biochimica et Biophysica Acta - Molecular and Cell Biology of Lipids**, v. 1488, n. 1-2, p. 1-19, 2000.

SLATER, J. C. Atomic Shielding Constants. **Physical Review**, v. 36, n. 1, p. 57-64, 1930.

SURE, B. Dietary requirements for reproduction. II. The existence of a specific vitamin for reproduction. **The Journal of Biological Chemistry**, v. 58, p. 693-709, 1924.

VAN DER SPOEL, D. et al. Gromacs User Manual version 4.5, 3 set. 2010. Disponivel em: <http://www.gromacs.org/@api/deki/files/126/=gromacs_manual-4.5.pdf>. Acesso em: 20 out. 2010.

VAN GUNSTEREN, W. F. et al. **Biomolecular Simulation:** The GROMOS96 Manual and User Guide. Zürich, Groningen: vdf Hochschulverlag AG an der ETH Zürich, 1996.

Apêndice A – Valores do PED dos modelos de α-tocoferol

A tabela nesse apêndice segue a numeração dos átomos disposta na figura a seguir.

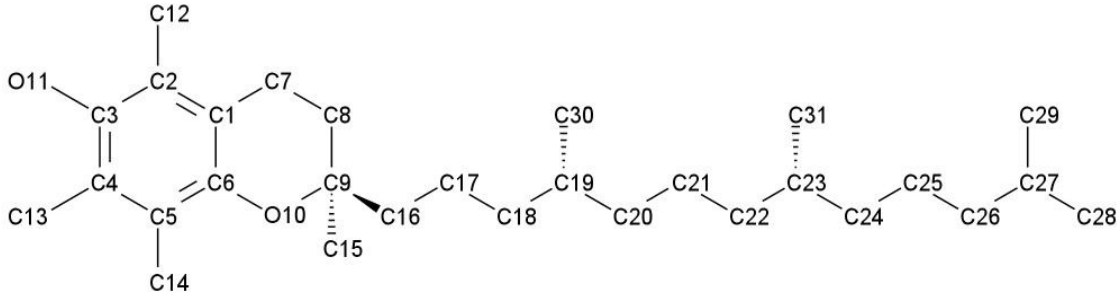


Figura 17 – Numeração dos átomos do α-tocoferol, do PMHC e do TMC

Tabela 8 – Principais elementos da matriz de PED dos modelos de α-Tocoferol.

αT		PMHC		TMC		
$\lambda(cm^{-1})$	Abs	$\lambda(cm^{-1})$	Abs	$\lambda(cm^{-1})$	Abs	Coordenadas (PED)
3858.9	53.63					O11 str (0.92), RingI-O11 rck (0.03), O11 sci (0.00),
		3857.3	56.31			O11 H str (1.31), RingI-O11 rck (0.12), O11 H sci (0.01),
3149.2	6.44					Met14 H asym str b (0.35), Met14 H asym str a (0.17), RingI-Met14 rck (0.08),
		3147.7	6.37			Met14 H asym str b (0.74), RingI-Met14 rck (0.67), Met14 H asym str a (0.14),
3144	7.96					Met13 H asym str a (0.73), RingI-Met13 rck (0.22), Met13 H sym str (0.05),
		3143.7	8.35			Met13 H asym str a (1.20), RingI-Met13 rck (1.19), Met13 H rck a (0.16),
3132.8	11.98					Met12 H asym str b (0.41), Met12 H asym str a (0.12), Met12 H sym str (0.08),
		3132.7	12.49			RingI-Met12 rck (0.77), Met12 H asym str b (0.64), Met12 H asym str a (0.17),
		3113	26.45			Met16 H asym str a (0.62), Met16 H asym str b (0.31), RingII C9 Met rck (0.11),
3112.1	34.34					RingII C9 C wgg (1.25), RingII C9 C tws (1.05), RingII C9 C rck (0.91),
		3108.2	26.3			Met15 H asym str a (0.56), RingII C9 Met rck (0.26), RingII C9 Met wgg (0.06),
3107.5	24.35					RingII C9 C tws (1.53), RingII C9 C wgg (1.39), RingII C9 C sci (0.79),
		3106.7	44.4			RingII C9 Met wgg (1.10), Met15 H asym str b (0.80), Met16 H asym str a (0.10),
				3099.6	13.42	Chain C25 H sci (0.07), Met31 H sym str (0.07), Met31 H sym def (0.06),
		3098.3	4.74			Met16 H asym str a (0.57), Met15 H asym str b (0.25), Met16 H asym str b (0.22),
				3097.6	79.32	Met30 H sym str (0.08), Met30 H sym def (0.05), Met30 H asym str a (0.04),

Continuação.

αT		PMHC		TMC		
$\lambda(cm^{-1})$	Abs	$\lambda(cm^{-1})$	Abs	$\lambda(cm^{-1})$	Abs	Coordenadas (PED)
3096.4	43.21					Chain Met30 H asym str a (0.55), Chain C19-C20 tor (0.11), Chain C21-C22 tor (0.10),
3092.5	38.85					Chain C28 H asym str b (0.51), Chain C28 H asym str a (0.11), Chain C28 C27 C29 sci (0.02),
				3092.1	64.78	Chain C25 H sci (0.15), Chain C29 H asym def b (0.07), Chain C25 H rck (0.07),
				3086	83.23	Met31 H asym str a (0.07), Chain C25 H sci (0.06), Met31 H asym def b (0.04),
				3085	27.14	Chain C16 H asym def b (0.07), Met30 H asym str a (0.03), Met31 H asym str a (0.03),
3084.3	53.55					Chain C17-C18 tor (2.24), Chain C16-C17 tor (1.26), Chain Met30 H asym str b (0.43),
				3083.6	7.81	Chain C16 H asym def b (0.06), Met30 H asym str a (0.06), Met30 H asym def a (0.03),
				3083	48.78	Chain C27-C28 tor (0.07), Chain C25 C27 C28 sci (0.05), Chain C28 H sym def (0.04),
3082.7	51.42					Chain C29 H asym str a (0.46), Chain C29 H asym str b (0.21), Chain C25 C27 C29 sci (0.10),
3081.8	56.38					Chain Met31 H asym str b (0.59), Chain C19-C20 tor (0.07), Chain C21-C22 tor (0.06),
				3081	85.85	Chain C16 H asym def a (0.09), Chain C16 H rck b (0.07), Chain C17 sci (0.03),
3080.9	37.74					Chain Met31 H asym str a (0.59), Chain C17-C18 tor (0.18), Chain C16-C17 tor (0.15),
3079.8	51.85					Chain C17-C18 tor (4.53), Chain C16-C17 tor (3.55), RingII asym tor b (1.38),
				3078	84.36	Chain C28 H asym def b (0.03), Chain C28 H sym def (0.03), Chain C29 H asym def b (0.03),
3077.6	97.96					RingII asym tor b (0.26), Chain C17-C18 tor (0.26), Chain C28 H asym str a (0.25),
3077.1	33.41					RingII asym tor b (4.02), Chain C17-C18 tor (3.19), Chain C16-C17 tor (1.27),
		3072.5	30.71			RingII asym tor a (1.09), RingII trig def (0.78), RingII C8 H asym str (0.48),
				3071.5	11.48	Chain C25 H sci (0.04), Chain C28 H asym def a (0.03), Chain C28 H rck b (0.03),
3071	5.72					Chain C29 H asym str b (0.34), Chain C28 H asym str a (0.25), Chain C28 H asym str b (0.06),
3067.6	87.37					Chain C21-C22 tor (4.19), Chain C19-C20 tor (2.91), Chain C20-C21 tor (1.25),
				3067.1	119.62	Chain C25 H sci (0.56), Chain C25 H rck (0.22), Chain C21 H rck (0.14),
		3067	8.1			Met13 H asym str b (0.30), Met14 H asym str a (0.24), Met14 H asym str b (0.17),
3064.6	4.85					Met13 H asym str b (0.56), RingI-Met13 wgg (0.05), Met14 H asym str a (0.03),
				3063.2	17.79	Chain C25 H sci (3.13), Chain C25 H rck (1.26), Chain C25 H wgg (0.34),
		3062.9	41.5			Met13 H asym str b (0.54), Met14 H asym str a (0.13), Met14 H asym str b (0.09),
3061.1	43.35					Chain C20-C21 tor (0.36), Chain C19-C20 tor (0.35), Chain C25 H asym str (0.33),

Continuação.

αT		PMHC		TMC		
$\lambda(cm^{-1})$	Abs	$\lambda(cm^{-1})$	Abs	$\lambda(cm^{-1})$	Abs	Coordenadas (PED)
3058.2	82.56					RingII asym tor a (3.33), Chain C15-C16 tor (1.51), RingII asym tor b (0.91),
3053.1	51.76					Chain C15-C16 tor (5.93), Chain C17-C18 tor (4.41), Chain C18 sci (1.46),
		3051.8	31.51			RingII asym tor b (1.52), RingII asym def a (0.70), RingII C7-C8 str (0.55),
3051.3	12.72					Chain C23-C24 tor (1.20), Chain C24 H asym str (0.34), Chain C21-C22 tor (0.25),
				3049.5	23.4	Chain C17-C8 tor (0.10), Chain C17 H rck (0.10), Chain C17 H wgg (0.06),
3045	51.42					Chain C17-C18 tor (0.77), RingII asym def b (0.18), RingII asym tor a (0.17),
3040.1	50.24					Met15 H sym str (0.21), Chain C26 H asym str (0.20), RingII asym def b (0.17),
3039.6	19.97					Chain C17-C18 tor (1.17), Chain C15-C16 tor (0.53), Chain C20-C21 tor (0.27),
		3038.5	32.2			Met15 H sym str (0.39), RingII asym def b (0.35), Met16 H sym str (0.29),
3036.5	25.17					Chain C17-C18 tor (3.98), Chain C21-C22 tor (1.54), Chain C15-C16 tor (1.42),
		3033.7	26.35			Met12 H asym str a (0.58), RingI-Met12 wgg (0.31), Met12 H asym str b (0.31),
3033.4	27.69					Chain C20-C21 tor (2.19), Chain C21-C22 tor (1.03), Chain C23-C24 tor (0.38),
3032.8	38.34					RingII asym def b (2.05), RingII C9 C tws (1.21), RingII C9 C rck (1.11),
		3032.2	15.61			Met16 H sym str (0.44), Met15 H sym str (0.38), RingII-Met15 str (0.02),
3031.6	7.3					Chain C17-C18 tor (3.59), RingII C9 C tws (1.11), Chain C21-C22 tor (1.10),
				3029.3	30.57	Chain C25 H sci (0.31), Chain C25 H rck (0.21), Chain C22 H rck (0.11),
		3028.5	14.79			RingII asym def b (1.95), RingII trig def (1.56), RingII C8 H sym str (0.54),
3027.6	16.29					Chain C19-C20 tor (3.63), Chain C21-C22 tor (0.89), Chain C23-C24 tor (0.48),
				3027.5	36.08	Chain C21-C22 tor (0.14), Chain C20 H rck (0.13), Chain C20 H sci (0.06),
3024.7	29.94					Chain C19-C20 tor (6.29), Chain C21-C22 tor (2.75), Chain C16 sci (0.51),
				3024	16	Chain C25 H rck (0.77), Chain C25 H sci (0.68), Chain C26 H rck (0.17),
3022.5	7.31					Met13 H sym str (0.51), Met13 H asym str a (0.12), Chain C19-C20 tor (0.08),
				3020.4	23.39	Chain C25 H sci (0.20), Chain C25 H rck (0.16), Chain C23-C24 tor (0.09),
3020.3	39.02					Chain C19-C20 tor (2.37), Chain C18-C19 tor (0.64), Chain C17-C18 tor (0.63),
3020.1	20.08					Chain C19-C20 tor (2.13), Chain C21-C22 tor (0.33), Chain C22-C23 tor (0.23),
		3019.9	40.66			Met13 H sym str (0.64), Met13 H asym str a (0.25), RingI-Met13 rck (0.20),

Continuação.

αT		PMHC		TMC		
$\lambda(cm^{-1})$	Abs	$\lambda(cm^{-1})$	Abs	$\lambda(cm^{-1})$	Abs	Coordenadas (PED)
				3019.9	6.04	Chain C22-C23 tor (0.17), Chain C23-C24 tor (0.16), Chain C24 H rck (0.11),
				3019.5	16.62	Met30 H asym def a (0.07), Met30 H rck b (0.05), Met30 H asym str a (0.05),
3019.4	8.32					Met14 H sym str (0.35), Met12 H asym str a (0.10), Met14 H asym str b (0.08),
3019	34.64					Chain C20-C21 tor (0.46), Chain C18-C19 tor (0.39), Chain C23-C24 tor (0.31),
				3018.7	35.48	Chain C18-C11 tor (0.07), Chain C19-C20 tor (0.07), Chain C16 H sym def (0.06),
		3018.4	33.7			Met14 H sym str (0.63), Met14 H asym str b (0.37), RingI-Met14 rck (0.10),
				3018.3	33.39	Chain C18-C11 tor (0.06), Chain C19-C20 tor (0.06), Chain C16-C17 tor (0.04),
				3018.2	12.53	Chain C18-C11 tor (0.08), Chain C19-C20 tor (0.07), Chain C25 H sci (0.06),
3018	22.1					Chain C18-C19 tor (5.73), Chain C19-C20 tor (2.85), Chain C17 sci (0.63),
3017.3	15.38					Chain C19-C20 tor (7.55), Chain C18-C19 tor (3.05), Chain C21-C22 tor (1.78),
3016.2	37.26					Chain C29 H sym str (0.47), Chain C28 H sym str (0.25), Chain C24-C25 tor (0.16),
3012.9	47.82					Chain C24 sci (0.58), Chain C25 sci (0.33), Chain C24 H sym str (0.31),
				3012.5	37.74	Chain C28 H asym def b (0.10), Chain C28 H rck a (0.06), Chain C28 H sym def (0.03),
3012.1	4.3					Chain C24-C25 tor (1.20), Chain C21-C22 tor (0.47), Chain C26 sci (0.35),
				3009.6	64.24	Chain C17 H wgg (0.18), Chain C17 H tws (0.06), Chain C18 H rck (0.04),
3009.2	36.25					Chain C26 sci (1.13), Chain C24-C25 tor (0.73), Chain C22 sci (0.52),
3005.9	0.46					Chain C19-C20 tor (2.61), Chain C18 sci (2.17), Chain C16-C17 tor (1.83),
				3005.2	133.33	Chain C25 H rck (0.16), Chain C25 H wgg (0.11), Chain C25 H sci (0.08),
				3002.3	1.21	Chain C25 H rck (0.26), Chain C25 H wgg (0.16), Chain C25 H sci (0.15),
3002.1	39.5					RingII asym def b (0.96), RingII C7-C8 str (0.85), RingII C7 H sym str (0.48),
		3000.1	30.11			RingII asym def a (1.19), RingII trig def (0.91), RingII C1-C7 str (0.84),
2999.9	32.58					Met12 H sym str (0.53), Chain C17-C18 tor (0.44), Chain C19-C20 tor (0.25),
				2994	5.11	Chain C18 H rck (0.05), Chain C25 H rck (0.05), Chain C18 H wgg (0.04),
		2993.9	45.85			Met12 H sym str (0.63), RingI-Met12 rck (0.20), Met12 H asym str a (0.18),
2993.9	43.2					Chain C18 sci (7.66), Chain C17-C18 tor (6.05), Chain C19 sci (4.40),
2993.6	6.22					Chain C22 sci (1.20), Chain C23 sci (0.87), Chain C24-C25 tor (0.66),

Continuação.

αT		PMHC		TMC		
$\lambda(cm^{-1})$	Abs	$\lambda(cm^{-1})$	Abs	$\lambda(cm^{-1})$	Abs	Coordenadas (PED)
				2993.1	9.31	Chain C21 H wgg (0.09), Chain C25 H rck (0.06), Chain C22 H wgg (0.04),
2992	11.22					Chain C19 sci (2.55), Chain C20 sci (1.62), Chain C18-C19 tor (1.53),
				2991	6.84	Chain C25 H rck (0.32), Chain C25 H wgg (0.22), Chain C26 H wgg (0.12),
				2988.2	0.31	Chain C23 sci (0.06), Chain C24 H wgg (0.06), Chain C22 H wgg (0.05),
2987.2	4.3					Chain C27 H str (0.47), Chain C25 C27 C29 sci (0.32), Chain C26 sci (0.31),
				2987.1	1.06	Chain C20 H wgg (0.06), Chain C21 sci (0.05), Chain C18 H wgg (0.04),
				2983.6	4.79	Chain C27 H rck a (0.19), Chain C28 C27 C29 sci (0.08), Chain C27 sci (0.07),
2983.3	10.56					Met12 H asym str a (0.32), Met14 H asym str a (0.14), Met14 H asym str b (0.11),
				2975.6	8.94	Chain C23 H rck a (0.18), Chain C22 sci (0.10), Met31 rck (0.05),
				2975.1	0.96	Chain C19 H rck a (0.14), Chain C19 H rck b (0.06), Met30 rck (0.06),
1650.1	2.09					Rings C1-C6 str (36.29), RingI asym def a (20.95), RingI asym tor b (13.39),
		1649.4	2.17			RingI asym def a (359.86), RingI asym tor a (187.99), Rings C1-C6 str (18.29),
		1619.9	0.58			RingI asym def a (140.26), RingI asym tor b (54.25), RingI C1-C2 str (26.59),
1619.4	0.9					RingI asym def b (24.76), RingI asym tor a (17.08), RingI asym def a (8.85),
		1522.4	7.91			RingI asym tor a (24.07), RingI C4-C5 str (13.82), Rings C1-C6 str (10.77),
1521.9	5.82					Rings C1-C6 str (19.59), RingI asym tor a (6.68), RingII asym def b (6.41),
1518.8	14.13					Rings C1-C6 str (5.20), Chain C18-C19 tor (2.29), RingI asym tor a (2.18),
1516.2	10.18					Chain C23-C24 tor (3.50), Chain C25 H sci (0.57), Rings C1-C6 str (0.44),
				1515.1	37.77	Chain C25 H tws (0.48), Chain C25 H sci (0.37), Chain C25 H wgg (0.34),
1514.4	19.09					Chain C28 H asym def b (0.23), Chain C26 H sci (0.11), Chain C26-C27 str (0.11),
				1514.2	4.46	Chain C25 H tws (0.28), Chain C25 H wgg (0.20), Chain C25 H sci (0.20),
		1513.9	2.09			RingI C4-C5 str (6.16), RingI asym tor a (5.23), RingI C1-C2 str (3.42),
1513.2	1.68					Chain C16 H sci (2.53), Rings C1-C6 str (1.57), RingII asym def b (1.11),
				1511.9	1.31	Chain C25 H sci (0.17), Chain C25 H tws (0.17), Chain C25 H wgg (0.12),
1510.7	22.62					Chain C17-C18 tor (0.41), Chain C21 H sci (0.32), Chain C19 sci (0.23),
				1509.5	0.33	Chain C17 H wgg (0.18), Chain C17 H rck (0.14), Met30 H rck a (0.13),

Continuação.

αT		PMHC		TMC		
$\lambda(cm^{-1})$	Abs	$\lambda(cm^{-1})$	Abs	$\lambda(cm^{-1})$	Abs	Coordenadas (PED)
		1509.3	29.43			RingI asym tor a (3.39), RingI asym def a (1.94), RingII asym def a (1.65),
1508.6	7.2					RingII asym def a (0.52), Chain C23-C24 tor (0.39), RingI asym tor b (0.37),
				1507.6	3.02	Chain C25 H tws (1.03), Chain C25 H wgg (0.82), Chain C25 H sci (0.64),
1507	2.65					Chain C21-C22 tor (1.13), Chain C23-C24 tor (0.83), Chain C24-C25 tor (0.62),
				1506.5	2.44	Chain C25 H tws (0.44), Chain C25 H wgg (0.41), Chain C25 H sci (0.40),
				1505.3	0.91	Chain C25 H wgg (0.30), Chain C25 H tws (0.29), Chain C21 H wgg (0.23),
1505.1	1.99					Chain C23-C24 tor (1.89), Chain C22 sci (0.57), Chain C24-C25 tor (0.53),
1503.3	11.2					Chain C18-C19 tor (1.40), Chain C17-C18 tor (1.35), Rings C1-C6 str (0.59),
		1502.3	4.79			RingI C1-C2 str (4.82), RingI asym tor a (3.88), RingI C4-C5 str (3.78),
1502.3	2.26					Chain C24-C25 tor (1.02), Chain C26 H sci (0.95), Chain C17-C18 tor (0.87),
1501.7	2.34					RingII C9 C tws (1.33), Chain C17-C18 tor (1.12), RingI asym tor a (0.84),
				1501.6	7.81	Chain C16 H asym def b (0.35), Chain C16 H asym str b (0.23), Chain C16 H asym str a (0.18),
				1500.8	0.51	Chain C21-C22 tor (0.17), Chain C19 sci (0.16), Met30 H sym def (0.16),
1500.6	6.95					Chain C17-C18 tor (0.83), Chain C18 H sci (0.65), Rings C1-C6 str (0.64),
		1499.6	17.75			RingI asym tor a (4.39), RingII asym def a (4.06), RingI asym def a (3.54),
				1499.3	3.56	Chain C25 H wgg (0.17), Met31 H sym def (0.15), Chain C22 sci (0.13),
1498.8	21.83					Rings C1-C6 str (8.65), RingI asym tor b (4.24), RingII C6-O10 str (3.85),
		1497.7	2.09			RingI asym tor a (1.43), RingI C4-C5 str (1.32), RingI-Met13 rck (1.01),
				1497.5	2.33	Chain C25 H wgg (0.37), Chain C25 H tws (0.28), Chain C25 sci (0.23),
1497.2	1.92					Chain C23-C24 tor (1.17), Chain C26 H sci (0.71), Chain C24-C25 tor (0.68),
1496.9	11.51					Rings C1-C6 str (8.05), RingII C9 C tws (2.27), RingII C7-C8 str (1.76),
				1496.2	0.69	Chain C17-C8 tor (0.22), Chain C16 H rck a (0.20), Chain C17 H wgg (0.19),
		1496	18.89			RingII trig def (7.53), RingI asym tor b (3.66), RingI C1-C2 str (3.59),
1494.1	42.99					Chain C17-C18 tor (2.26), Chain C18 H sci (2.07), Chain C16-C17 tor (0.47),
1493.4	7.09					Chain C17-C18 tor (2.56), Chain C18 H sci (2.32), Chain C16-C17 tor (0.60),
		1493.1	8.75			RingII asym def a (2.99), RingII trig def (2.95), RingI asym tor a (2.64),

Continuação.

αT		PMHC		TMC		
$\lambda(cm^{-1})$	Abs	$\lambda(cm^{-1})$	Abs	$\lambda(cm^{-1})$	Abs	Coordenadas (PED)
1492.8	7.71					RingII C9 C tws (0.95), Chain C15-C16 tor (0.87), RingII C9 C wgg (0.73),
		1491.8	38.56			RingII asym def a (25.02), RingI asym tor a (17.34), RingI asym tor b (8.10),
				1491.6	0.77	Chain C25 H wgg (0.28), Chain C29 H rck a (0.20), Chain C25 H tws (0.15),
				1490.7	0.11	Chain C22 H wgg (0.34), Chain C25 H tws (0.31), Chain C24 H wgg (0.27),
1490.4	25.76					RingII asym def b (2.14), RingII asym def a (1.17), RingI C4-C5 str (0.97),
1489.6	1.62					Chain C24 H sci (1.27), Chain C22-C23 tor (0.86), Chain C21-C22 tor (0.65),
1489.4	1.3					Chain C18 H sci (4.96), Chain C19 sci (2.58), RingII asym def a (1.49),
				1489.1	0.27	Chain C20 H wgg (0.24), Chain C20-C21 str (0.16), Chain C21 H wgg (0.14),
		1488.9	17.58			RingI asym def a (15.69), RingI-Met13 rck (4.73), RingI C4-C5 str (3.93),
1487	1.13					Chain C26 H sci (2.92), Chain C24-C25 tor (1.63), Chain C22 sci (0.75),
1486.6	0.44					RingII asym tor b (3.91), RingII asym def a (3.43), RingII asym def b (3.26),
1485.2	3.18					Chain C22 sci (2.34), RingII asym def b (1.11), RingI asym tor a (0.81),
1483.3	3.26					Rings C1-C6 str (15.97), RingI asym tor a (12.65), RingII asym def b (6.60),
		1482.9	5.61			RingI asym def a (24.60), RingI asym tor b (21.29), RingII trig def (20.30),
				1482.5	0.49	Chain C25 H wgg (0.75), Chain C26 H wgg (0.56), Chain C25 sci (0.48),
		1479.9	1.74			RingI asym def a (18.99), RingII asym def b (13.19), RingI asym tor a (10.52),
				1479.2	0.95	Chain C23 sci (0.78), Chain C25 H tws (0.35), Chain C25 H wgg (0.31),
1479.1	0.61					Chain C18 H sci (8.62), RingII asym def b (4.05), Chain C16-C17 tor (2.63),
1478.6	1.43					RingII asym def b (31.17), Rings C1-C6 str (10.92), RingI asym tor a (5.95),
				1477.9	0.23	Chain C19 sci (0.52), Chain C19-C20 tor (0.45), Chain C18-C11 tor (0.31),
		1473.9	0.41			RingII asym def b (10.87), RingI asym def a (8.75), RingII asym def a (3.95),
1446.9	116.11					Rings C1-C6 str (29.04), RingII C6-O10 str (15.65), RingII asym def a (8.25),
		1446.7	127.95			RingI asym tor a (72.07), RingII asym def a (27.83), Rings C1-C6 str (14.73),
1421.9	6.7					Chain C28 H sym def (0.31), Chain C29 H sym def (0.26), Chain C27-C28 str (0.11),
				1421.8	7.62	Chain C26-C27 tor (0.24), Chain C25 C27 C29 sci (0.23), Chain C29 H asym str b (0.17),
1420	4.67					RingII C6-O10 str (1.38), Rings C1-C6 str (1.10), Met13 H sym def (0.26),

Continuação.

αT		PMHC		TMC		
$\lambda(cm^{-1})$	Abs	$\lambda(cm^{-1})$	Abs	$\lambda(cm^{-1})$	Abs	Coordenadas (PED)
		1419.6	4.02			RingI C1-C2 str (1.53), RingI trig def (1.49), RingII C1-C7 str (1.36),
1418.6	3.53					Chain C19 sci (1.99), Chain C23-C24 tor (1.35), Chain C17-C18 tor (0.98),
		1418.3	19.26			RingII asym tor b (0.57), Met15 H sym def (0.52), RingII C7-C8 str (0.44),
				1416.4	18.27	Met30 wgg (0.44), Chain C19-C20 tor (0.42), Chain C23-C24 tor (0.20),
1415.9	16.42					Chain C19 sci (2.67), Chain C17-C18 tor (1.92), Chain C19-C20 tor (1.23),
				1414	4.29	Chain C23-C24 tor (0.86), Chain C24 sci (0.40), Met31 wgg (0.32),
1414	16.9					RingII C9 C rck (3.67), RingII asym tor a (1.15), Chain C16-C17 tor (1.11),
		1412.6	3.05			RingI trig def (4.75), RingII C1-C7 str (1.18), RingI asym tor a (0.90),
1412.4	12.59					RingII C9 C rck (4.64), Chain C16-C17 tor (1.79), Chain C15-C16 tor (1.53),
				1411.8	1.64	Chain C16 H sym def (0.29), Chain C20 sci (0.17), Chain C19-C20 tor (0.14),
1409	0.67					RingII asym def b (0.96), RingII asym tor a (0.74), Rings C1-C6 str (0.64),
		1408.5	0.55			RingI trig def (5.12), RingI asym def a (0.95), RingII C1-C7 str (0.76),
				1404.8	1.28	Chain C23-C24 tor (1.48), Chain C25 H rck (0.91), Chain C25 H wgg (0.77),
1403.3	3.14					Chain C21-C22 str (3.06), Chain C23-C24 tor (1.34), Chain C20 sci (0.77),
1402.3	8.31					Chain C29 H sym def (0.32), Chain C26 sci (0.29), Chain C28 H sym def (0.22),
				1401.4	3.81	Chain C21 sci (1.00), Chain C22 sci (0.64), Chain C19-C20 tor (0.54),
		1400.8	17.71			RingII C9 Met rck (3.03), RingII asym def a (2.96), RingII asym tor b (2.75),
1400	9.48					Chain C18-C19 tor (11.08), Chain C17-C18 tor (5.95), Chain C18 sci (4.07),
1399.3	2.4					Chain C16-C17 tor (6.28), Chain C19-C20 tor (6.04), Chain C19-C20 str (2.08),
				1398.3	3.29	Chain C25 H rck (0.92), Chain C25 H sci (0.75), Chain C25 H wgg (0.66),
				1393.9	0.79	Chain C19 sci (1.79), Chain C18 sci (0.97), Chain C21 sci (0.92),
1392.5	0.51					RingII asym tor a (114.61), RingII C9 C rck (39.70), RingII C8-C9 str (16.33),
1388.9	0.93					RingII asym tor a (21.28), Chain C17-C18 tor (12.65), Chain C16-C17 tor (7.54),
				1388.1	0.12	Chain C23 sci (2.44), Chain C25-C26 tor (1.20), Chain C24-C25 tor (0.95),
1387.8	3.28					Chain C21-C22 tor (18.20), Chain C17-C18 tor (10.10), Chain C23-C24 str (3.21),
1385.1	7					Chain C17-C18 tor (18.81), Chain C19-C20 tor (16.43), RingII asym tor a (5.90),

Continuação.

αT		PMHC		TMC		
$\lambda(cm^{-1})$	Abs	$\lambda(cm^{-1})$	Abs	$\lambda(cm^{-1})$	Abs	Coordenadas (PED)
				1383.8	1.36	Chain C21-C22 tor (1.60), Chain C19 sci (1.57), Chain C23-C24 tor (0.82),
		1381.5	3.93			RingII asym tor b (24.26), RingII asym def a (13.21), RingII C7-C8 str (7.83),
				1381.2	2.05	Chain C22 sci (1.10), Chain C23 sci (1.04), Chain C20-C21 tor (0.93),
1381.1	0.74					RingII C9 C rck (16.58), RingII asym tor a (13.00), RingII C7-C8 str (11.29),
				1379.1	0.26	Chain C18-C11 tor (1.23), Chain C21-C22 tor (1.11), Met30 wgg (1.08),
1378.3	0.11					Chain C24-C25 tor (0.90), Chain C26 sci (0.77), Chain C26-C27 str (0.74),
1373	2.51					Chain C26 sci (3.52), Chain C25 C27 C29 sci (1.30), Chain C27 H rck b (0.44),
				1371.2	2.18	Chain C25 C27 C28 sci (1.62), Chain C27 sci (0.66), Chain C22-C23 tor (0.46),
1368.2	7.79					Chain C15-C16 tor (4.71), Chain C18 sci (4.33), Chain C21-C22 tor (2.57),
		1365.6	9.75			RingII C1-C7 str (27.94), RingII C7-C8 str (9.99), RingI trig def (9.11),
1363.4	1.12					Rings C1-C6 str (109.07), RingII C6-O10 str (69.95), RingII asym def b (14.26),
				1358	2.77	Chain C25 H sci (1.00), Chain C23 sci (0.93), Chain C19 sci (0.81),
1353.8	7.17					Chain C15-C16 tor (9.23), Chain C19 sci (4.27), Chain C18-C19 tor (3.28),
		1353.5	3.93			RingII C1-C7 str (59.95), Rings C1-C6 str (57.84), RingI C4-C5 str (31.58),
1351.5	1.6					Chain C21-C22 tor (22.92), Chain C20-C21 tor (9.13), Chain C19 sci (6.74),
1346.3	1.16					Rings C1-C6 str (32.40), RingII asym def b (16.84), RingI C1-C2 str (5.42),
				1345.5	1.13	Chain C25 H sci (1.62), Chain C25 H tws (0.82), Chain C24-C25 tor (0.81),
1338.6	5.81					RingII C9 C wgg (40.67), Chain C15-C16 tor (33.44), RingII asym tor b (17.75),
				1337.3	0.03	Chain C25 H sci (1.29), Chain C23 sci (1.08), Chain C24 sci (0.93),
1334.4	15.92					Chain C18 sci (12.67), Chain C15-C16 tor (10.78), Chain C16-C17 tor (9.50),
		1334.3	23.12			RingI C1-C2 str (60.65), RingI asym def a (36.72), RingI asym tor a (24.29),
				1334.1	0.48	Chain C25 H sci (2.77), Chain C25 H tws (1.36), Chain C25 H wgg (0.47),
				1330.4	1.08	Chain C18 H rck (0.84), Chain C19-C20 tor (0.56), Chain C17 H rck (0.38),
1329.4	8.74					Chain C19-C20 tor (47.46), Chain C21-C22 tor (15.30), Chain C18 sci (13.37),
				1327.1	0.15	Chain C23-C24 tor (0.90), Chain C21 sci (0.48), Chain C27 sci (0.48),
1325.5	9.92					Chain C23-C24 tor (1.67), Chain C24 sci (1.57), Chain C26 sci (1.03),

Continuação.

αT		PMHC		TMC		
$\lambda(cm^{-1})$	Abs	$\lambda(cm^{-1})$	Abs	$\lambda(cm^{-1})$	Abs	Coordenadas (PED)
1325.1	0.42					Chain C19 sci (19.37), RingII C9 C rck (16.24), Chain C17-C18 tor (14.21),
1312.3	7.8					RingII C9 C rck (18.76), RingII asym tor a (13.59), Chain C17-C18 tor (8.59),
				1312	0.68	Chain C20 sci (0.85), Chain C21-C22 tor (0.78), Chain C21 sci (0.73),
				1308.4	0.09	Chain C24 sci (1.26), Chain C25 sci (0.88), Chain C25 H rck (0.86),
1296	3.68					RingII C6-O10 str (23.29), RingII C9 C wgg (17.42), RingI trig def (8.73),
				1293.2	0.21	Chain C25 H sci (1.62), Chain C25 H wgg (1.35), Chain C22-C23 tor (0.59),
1289.7	22.45					RingII C9 C rck (188.14), RingII asym tor a (12.50), RingII C8-C9 str (10.00),
		1286.9	103.2			RingI trig def (107.03), RingII asym def a (32.35), RingII C1-C7 str (9.84),
1283.7	91.59					Chain C23-C24 tor (2.45), Chain C25-C26 str (1.83), Chain C21-C22 tor (1.77),
		1281.4	25.38			RingII asym def a (26.02), RingII C9-O10 str (18.38), RingII C7-C8 str (10.58),
				1279.7	0.76	Chain C25 H sci (1.78), Chain C25 H wgg (0.94), Met30 rck (0.30),
1273.8	14.93					RingII C9 C rck (19.50), RingII asym tor a (13.99), Chain C18 sci (8.55),
		1270.3	14.79			RingII C9 Met rck (32.30), RingII asym tor b (12.12), RingI asym tor a (9.42),
1269.3	0.51					RingII C9 C wgg (93.60), RingII asym tor b (33.72), Chain C16-C17 tor (17.74),
				1262.7	1.06	Chain C25 H sci (0.86), Chain C25-C26 tor (0.51), Chain C24 sci (0.25),
1258.2	4.08					Chain C17-C18 tor (19.97), Chain C18-C19 tor (16.17), Chain C21-C22 tor (14.67),
1256.2	3.1					Rings C1-C6 str (24.11), RingI asym tor b (14.59), RingII asym def b (12.21),
				1255.3	2.58	Chain C21-C22 tor (1.97), Chain C23-C24 tor (1.37), Chain C25 H sci (0.59),
1252	10.33					Chain C21-C22 tor (26.60), Chain C20-C21 tor (16.91), RingII C9 C wgg (11.33),
		1249.3	0.18			RingI asym tor a (34.18), RingII C9 Met wgg (29.44), RingI asym def a (25.65),
		1244	133.48			RingI asym tor a (62.31), RingI asym def a (31.33), RingI trig def (16.20),
1242.6	120.78					Chain C28 C27 C29 sci (1.12), Chain C24-C25 tor (1.10), Chain C26-C27 str (1.07),
				1235.5	0.89	Chain C25-C26 tor (0.82), Chain C22 sci (0.75), Chain C23 sci (0.68),
1221.8	4.78					Chain C17-C18 tor (78.56), RingII C9 C wgg (54.61), Chain C18 sci (43.58),
				1214.7	4.84	Chain C28 C27 C29 sci (0.67), Chain C19 sci (0.44), Chain C25 H tws (0.43),
1209.6	5.41					RingII C9 C rck (30.37), Chain C18 sci (29.23), Chain C19 sci (12.70),

Continuação.

αT		PMHC		TMC		
$\lambda(cm^{-1})$	Abs	$\lambda(cm^{-1})$	Abs	$\lambda(cm^{-1})$	Abs	Coordenadas (PED)
				1196.4	0.04	Chain C22 sci (0.67), Chain C23 sci (0.48), Chain C27 sci (0.47),
1192.2	4.49					RingII C9 C rck (147.18), RingII asym tor a (24.38), Chain C17-C18 tor (13.13),
				1191.7	6.8	Chain C27 sci (2.08), Chain C25 C27 C28 sci (2.03), Chain C25 C27 C29 sci (1.05),
1189.2	19.15					RingII C9 C rck (7.71), Chain C26 sci (5.11), Chain C24-C25 tor (3.70),
		1187.1	86.99			RingII C9-O10 str (33.87), RingII trig def (19.62), RingII C9 Met rck (19.02),
1179.7	5.55					RingII C9 C rck (11.59), Chain C24 sci (5.03), Chain C19-C20 tor (4.21),
				1176.6	8.96	Chain C19-C20 tor (1.96), Chain C24 sci (1.07), Chain C20 sci (1.03),
				1174.2	0.36	Chain C23-C24 tor (3.16), Chain C20 sci (1.90), Chain C24 sci (1.59),
1171.5	12.96					Chain C18 sci (41.50), Chain C19 sci (38.73), RingII C9 C wgg (20.31),
1166	6.86					Chain C26 sci (22.96), Chain C24-C25 tor (4.75), Chain C25 C27 C29 sci (4.63),
				1161.5	1.45	Chain C24 sci (1.47), Chain C23 sci (1.40), Chain C22 sci (1.07),
		1149.4	37.29			RingII C9-O10 str (44.74), RingII C7-C8 str (13.41), RingII C9 Met wgg (13.31),
1148.8	0.88					RingII C6-O10 str (81.98), RingI asym def b (47.68), RingI asym tor a (32.85),
				1138.4	0.32	Met30 wgg (0.85), Chain C25 C27 C28 sci (0.65), Chain C25 sci (0.65),
		1132.8	26.59			RingI asym def a (402.82), RingI asym tor b (120.60), RingII C9-O10 str (58.66),
1132.2	26.33					RingII C9 C wgg (104.30), Chain C17-C18 tor (71.00), RingII asym tor b (27.43),
1131.1	7.55					RingI asym def a (8.99), RingII C6-O10 str (7.62), RingI asym def b (7.38),
1118.9	51.38					RingII asym tor a (15.23), Chain C22 sci (11.53), Chain C24-C25 tor (11.16),
1113.5	11.04					Chain C15-C16 tor (40.54), Chain C18 sci (25.99), Chain C19 sci (22.28),
		1108.7	114.95			RingI asym def a (158.74), RingII C9-O10 str (17.63), RingI-Met13 rck (11.08),
1108.6	102.28					Chain C15-C16 tor (40.93), Chain C17-C18 tor (37.49), Chain C18 sci (34.34),
				1101.5	0.15	Chain C23 sci (2.69), Chain C22 sci (1.95), Chain C22-C23 tor (1.81),
1097	13.21					RingII C7-C8 str (42.68), RingII asym tor b (41.14), Rings C1-C6 str (30.26),
1083.8	13.77					Chain C18 sci (15.19), Chain C19 sci (7.83), Chain C21-C22 tor (5.15),
				1082.3	1.21	Chain C18-C11 tor (4.20), Chain C22-C23 tor (1.80), Chain C17 sci (1.39),
				1079.5	1.22	Chain C21 sci (4.27), Chain C23 sci (2.30), Chain C22 sci (2.16),

Continuação.

αT		PMHC		TMC		
$\lambda(cm^{-1})$	Abs	$\lambda(cm^{-1})$	Abs	$\lambda(cm^{-1})$	Abs	Coordenadas (PED)
1074	2.91					Chain C18 sci (11.45), Chain C19-C20 tor (10.59), RingII C9 C tws (8.19),
		1071.6	34.4			RingI asym def a (203.60), RingI asym tor a (145.55), RingII C1-C7 str (54.99),
1071.6	15.49					Chain C18-C19 tor (15.81), Chain C15-C16 tor (14.21), RingII C9 C tws (12.87),
1068.8	20.06					RingII asym tor a (21.50), Chain C19 sci (20.50), RingI asym tor b (12.97),
		1068.4	7.68			RingI asym tor a (9.94), RingI asym def a (6.84), RingI-Met14 wgg (5.44),
1066.8	1.87					Chain C19 sci (5.21), Chain C17-C18 tor (4.66), Chain C21-C22 str (2.92),
				1063.6	0.09	Chain C23-C24 tor (5.51), Chain C24 sci (3.56), Chain C25 H rck (2.82),
1059.5	1.29					RingII C7-C8 str (11.45), Chain C19 sci (11.38), Chain C23-C24 tor (7.89),
		1058.2	5.97			RingI asym tor a (200.44), RingII trig def (47.48), RingI asym def a (30.46),
				1054.1	0.2	Chain C20-C21 tor (2.23), Chain C25-C26 tor (1.74), Chain C25 H sci (1.72),
				1049.6	1.28	Chain C25 H rck (3.67), Chain C21 sci (2.88), Chain C24-C25 tor (2.08),
1049	2.72					Chain C15-C16 tor (18.35), RingII C9 C tws (11.18), Chain C18-C19 tor (10.93),
		1047.2	1.78			RingI asym tor a (51.88), RingI-Met12 wgg (16.28), RingI asym def a (13.24),
1046	0.25					Chain C17-C18 tor (26.22), Chain C19-C20 tor (15.82), Chain C21-C22 tor (11.03),
				1041.7	0.1	Chain C18 sci (1.56), Chain C17-C8 tor (1.43), Chain C20-C21 tor (1.35),
		1040.7	2.58			RingI asym tor a (35.42), RingII C7-C8 str (7.60), RingI-Met12 wgg (5.22),
1040.7	1.2					RingII C7-C8 str (51.51), RingI asym def a (16.99), RingII C6-O10 str (12.65),
		1039.4	0.83			RingI asym tor a (6.20), RingI-Met12 wgg (5.21), RingI-Met14 wgg (1.58),
1037.6	0.56					RingII asym tor a (230.40), RingII C7-C8 str (84.23), RingII asym tor b (58.45),
1032.5	0.63					Chain C18-C19 tor (37.62), Chain C19-C20 tor (20.21), Chain C15-C16 tor (15.79),
				1030.8	0.65	Chain C24-C25 tor (3.13), Chain C21 sci (2.60), Chain C20 sci (2.48),
		1023.7	23.03			RingI asym def a (351.80), RingI asym tor a (141.49), RingII C7-C8 str (19.48),
1021.6	23.84					Chain C15-C16 tor (14.50), Chain C17-C18 tor (14.11), Chain C21-C22 tor (12.99),
				1021.3	0.18	Chain C25-C26 tor (2.19), Chain C23 sci (2.10), Chain C20-C21 tor (1.88),
				1011.9	0.43	Chain C25 sci (3.24), Chain C20-C21 tor (3.10), Chain C22-C23 tor (2.45),
		1010.2	5.82			RingI asym def a (273.03), RingI asym tor a (157.07), RingII C7-C8 str (71.05),

Continuação.

αT		PMHC		TMC		
$\lambda(cm^{-1})$	Abs	$\lambda(cm^{-1})$	Abs	$\lambda(cm^{-1})$	Abs	Coordenadas (PED)
1009.4	6.34					Chain C17-C18 tor (39.94), Chain C23-C24 tor (22.91), Chain C16 sci (16.93),
1007.1	1.06					Chain C23-C24 tor (40.80), Chain C19-C20 tor (38.41), Chain C16 sci (9.91),
1000.8	0.85					Chain C19-C20 tor (93.67), Chain C15-C16 tor (35.96), Chain C21-C22 tor (27.74),
		999.9	1.81			RingII C7-C8 str (48.05), RingI asym def a (12.52), RingII trig def (8.94),
989.3	2.94					Chain C23-C24 tor (13.12), Chain C26 sci (3.86), Chain C25 sci (1.70),
				988.8	0.14	Chain C25 sci (2.83), Chain C22 sci (2.74), Chain C25-C26 tor (2.31),
980.2	2.6					RingII asym tor a (51.70), Chain C15-C16 tor (45.88), RingII asym tor b (33.72),
971.5	1.08					Chain C24-C25 tor (23.77), Chain C26 sci (18.18), Chain C23-C24 tor (10.89),
967.6	4.17					RingII asym tor a (171.17), RingII asym tor b (42.11), Chain C16-C17 tor (40.73),
				965.1	0.51	Chain C21-C22 tor (1.93), Chain C19 sci (1.44), Chain C26-C27 tor (1.38),
				962.1	0.4	Chain C21-C22 tor (1.43), Chain C19 sci (1.21), Chain C27 sci (1.21),
961.5	0.96					Chain C23-C24 tor (9.93), Chain C24-C25 tor (7.93), Chain C25 sci (5.94),
		952.8	14.02			RingII trig def (107.08), RingI asym def a (38.56), RingI asym tor b (8.35),
951.3	7.34					RingII asym tor a (58.06), Chain C21-C22 tor (30.61), RingII C9-O10 str (15.41),
				950	2.81	Chain C20-C21 tor (2.40), Chain C20 sci (2.32), Chain C19 sci (2.01),
				944.4	0.54	Chain C27 sci (3.42), Chain C25 H wgg (2.75), Chain C24 sci (1.38),
		935.6	8.43			RingII C9-O10 str (392.90), RingII trig def (102.77), RingII asym tor b (89.37),
935.2	3.44					RingII C9-O10 str (95.90), RingII asym tor b (86.32), RingII C9 C wgg (83.16),
934.4	0.71					Chain C19-C20 tor (39.20), Chain C15-C16 tor (30.93), Chain C17-C18 tor (15.14),
				934.3	4.96	Chain C22-C23 tor (5.05), Chain C22 sci (3.93), Chain C24-C25 tor (2.83),
		933	27.49			RingII C9-O10 str (222.86), RingI asym def a (78.45), RingI asym tor b (23.33),
930.8	1.91					Chain C17-C18 tor (113.01), Chain C19-C20 tor (65.68), RingII asym tor b (60.51),
				929.2	2.81	Chain C27 sci (1.00), Chain C25-C26 tor (1.00), Chain C24-C25 tor (0.98),
926.5	39.21					Chain C17-C18 tor (141.26), RingII asym tor b (56.41), RingII asym def b (43.78),
921.1	9.17					Chain C26 sci (45.73), Chain C24 sci (13.09), Chain C24-C25 tor (10.89),
		906.8	12.28			RingII C9-O10 str (126.95), RingI asym def a (87.67), RingII C7-C8 str (28.04),

Continuação.

αT		PMHC		TMC		
$\lambda(cm^{-1})$	Abs	$\lambda(cm^{-1})$	Abs	$\lambda(cm^{-1})$	Abs	Coordenadas (PED)
900.1	0.88					Chain C18-C19 tor (91.21), Chain C19-C20 tor (79.97), Chain C17-C18 tor (47.76),
				898.8	0.03	Chain C18-C11 tor (5.58), Chain C19-C20 tor (2.33), Chain C18 H rck (1.31),
				877.4	0.47	Chain C21 sci (0.92), Chain C18-C19 str (0.82), Chain C18 H wgg (0.74),
873.6	2.43					Chain C19-C20 tor (44.85), Chain C24-C25 tor (44.59), Chain C17-C18 tor (44.20),
870.9	8.67					Chain C17-C18 tor (99.31), Chain C19-C20 tor (52.12), Chain C18 sci (27.22),
				866.8	0.56	Chain C23-C24 tor (2.85), Chain C21-C22 tor (2.83), Chain C25 H sci (1.59),
		863.5	15.01			RingI asym tor a (109.87), RingII asym def b (69.87), RingII asym def a (60.17),
860.4	9.61					Chain C17-C18 tor (164.79), Chain C18 sci (75.28), Chain C19-C20 tor (67.16),
853.5	0.98					Chain C24-C25 tor (61.82), Chain C22-C23 tor (29.80), Chain C26 sci (28.52),
				844.4	0.95	Chain C18-C11 tor (1.55), Chain C19-C20 str (0.88), Chain C16-C17 tor (0.65),
				840.1	2.19	Chain C25-C26 tor (5.59), Chain C23-C24 tor (3.96), Chain C25 sci (1.83),
832.4	2.71					RingII C8-C9 str (49.84), RingII C9 C rck (44.22), Chain C16 sci (36.63),
		818.1	1.77			RingII C9-O10 str (137.69), RingII C1-C7 str (84.68), RingI asym tor a (28.96),
816	1.56					RingI pck (9.22), RingI-Met13 wgg (3.12), RingII asym def b (2.52),
813.6	3.99					Chain C21-C22 tor (53.14), Chain C20-C21 tor (24.43), Chain C19-C20 tor (21.02),
				811	1.41	Chain C21-C22 tor (3.72), Chain C20-C21 tor (3.26), Chain C22-C23 tor (1.92),
				798.3	0.09	Chain C27 sci (1.99), Chain C24 sci (1.62), Chain C25 sci (1.04),
785.2	0.04					RingII C8-C9 str (18.11), Chain C16 sci (12.71), Chain C16-C17 tor (10.47),
768.7	1.61					Chain C23 sci (23.39), Chain C23-C24 tor (13.45), Chain C24 sci (13.45),
		751.9	1.8			RingI asym tor a (70.61), RingI pck (19.13), RingII trig def (18.54),
				748.5	6.08	Chain C25 H wgg (1.27), Chain C25 H sci (1.04), Chain C17 H wgg (0.69),
744.6	1.71					RingI asym tor b (123.63), Chain C15-C16 tor (65.29), RingII asym tor a (31.91),
				742.9	0.46	Chain C25 H wgg (7.12), Chain C25 H sci (6.66), Chain C25 H rck (2.23),
741.1	1.8					RingII asym def b (21.74), RingII C9 C tws (7.82), RingII C9 C rck (6.71),
		738.8	0.49			RingI pck (18.14), RingI-Met12 wgg (11.97), RingI-Met14 wgg (7.22),
				738.2	0.16	Chain C25 H sci (5.33), Chain C25 H wgg (5.18), Chain C25 H rck (1.67),

Continuação.

αT		PMHC		TMC		
$\lambda(cm^{-1})$	Abs	$\lambda(cm^{-1})$	Abs	$\lambda(cm^{-1})$	Abs	Coordenadas (PED)
736.6	1.75					Chain C22 sci (39.44), Chain C19 sci (34.50), Chain C26 sci (24.71),
732.3	3.88					Chain C15-C16 tor (234.53), RingII C9 C rck (175.13), RingII C9 C wgg (174.63),
680.9	0.51					RingII asym def b (308.64), RingII asym tor a (204.05), Chain C15-C16 tor (71.34),
		680.7	0.53			RingI asym tor a (945.32), RingII trig def (148.20), RingI asym def a (43.71),
668.7	4.93					RingII asym tor a (76.50), RingII C9 C rck (12.63), RingII asym def a (11.98),
		668.5	4.69			RingI asym tor a (24.62), RingI-Met12 wgg (14.47), RingII asym def b (10.84),
617.9	11.83					Chain C18 sci (164.57), Chain C19 sci (92.90), Chain C16 sci (73.17),
		612.7	13.83			RingI asym tor a (1125.85), RingII asym def a (201.94), RingI trig def (82.10),
596.5	0.36					RingII C9 C rck (363.05), RingII asym def b (216.70), Chain C18 sci (203.01),
		595.9	0.89			RingI asym tor a (218.72), RingII asym def b (182.81), RingII asym def a (82.46),
574.9	2.24					Chain C22 sci (26.83), Chain C24-C25 tor (26.43), RingII C9 C rck (15.73),
570.2	1.85					Chain C18 sci (703.05), RingII asym def b (188.79), RingII C9 C wgg (143.03),
		569.2	1.76			RingI asym tor a (71.29), RingI-Met12 wgg (56.91), RingI asym def a (46.90),
547.7	1.49					RingII asym def b (314.88), RingI asym def b (306.12), RingI asym tor b (208.53),
		547.5	1			RingI asym tor a (405.87), RingI asym def a (216.02), RingII asym def b (101.80),
				543.7	0.13	Chain C19-C20 tor (16.13), Chain C22 sci (8.05), Chain C21-C22 tor (5.32),
541.5	3.84					Chain C23-C24 tor (129.44), Chain C21-C22 tor (120.61), Chain C19 sci (109.61),
				531.3	0.59	Chain C23-C24 tor (18.96), Chain C21-C22 tor (17.82), Chain C21 sci (11.47),
502.5	0.63					RingII C9 C rck (676.39), RingII C9 C wgg (413.50), RingII asym tor a (371.77),
		488	1.12			RingI asym tor a (1051.65), RingII asym def b (377.76), RingI asym tor b (158.65),
486	0.98					RingII C9 C tws (292.34), RingI asym def a (270.54), RingII asym tor a (175.37),
				483.3	0.26	Chain C24-C25 tor (8.10), Chain C22 sci (6.50), Chain C25 sci (5.87),
476.6	1.07					Chain C19-C20 tor (563.10), Chain C19 sci (238.43), Chain C17-C18 tor (186.25),
		470.7	2.2			RingI asym def a (899.10), RingII asym def a (553.47), RingI asym tor b (124.45),
468.2	2.17					Chain C17-C18 tor (255.11), Chain C18-C19 tor (205.03), Chain C20-C21 tor (154.58),
463.6	2.55					Chain C21-C22 tor (96.96), Chain C18-C19 tor (32.77), RingI asym tor a (31.09),

Continuação.

αT		PMHC		TMC		
$\lambda(cm^{-1})$	Abs	$\lambda(cm^{-1})$	Abs	$\lambda(cm^{-1})$	Abs	Coordenadas (PED)
				463.5	0.34	Chain C22 sci (12.09), Chain C27 sci (7.54), Chain C18 sci (6.46),
		459.5	2.39			RingI asym def a (2340.39), RingI asym tor a (347.67), RingII asym tor b (270.55),
449.2	1.11					RingII C9 C wgg (385.02), Chain C16-C17 tor (344.39), RingII C9 C sci (195.20),
		439.9	2.29			RingI asym def a (2526.39), RingI asym tor a (1945.84), RingII C9 Met wgg (164.36),
436.2	0.79					Chain C17-C18 tor (828.85), RingII C9 C wgg (184.93), RingII C9 C rck (154.67),
				431.1	0.04	Chain C27 sci (14.78), Chain C21-C22 tor (13.04), Chain C23-C24 tor (7.48),
				419.1	0.04	Chain C22 sci (19.27), Chain C27 sci (16.45), Chain C23 sci (15.84),
415.4	0.27					RingII C9 C rck (158.00), Chain C21-C22 tor (87.33), Chain C18 sci (72.00),
407.1	0.04					Chain C21-C22 tor (266.65), Chain C19-C20 tor (84.22), Chain C23-C24 tor (56.73),
		405.9	0.44			RingI asym tor b (107.66), RingII C9 Met wgg (88.78), RingI asym tor a (77.92),
405.6	0.6					RingI asym def a (29.21), RingI asym def b (27.61), RingI-Met13 rck (15.05),
400.5	0.29					Chain C21-C22 tor (245.37), Chain C18-C19 tor (34.66), RingII asym tor b (28.46),
		399.7	0.69			RingI asym def a (128.48), RingII C9 Met wgg (104.72), RingII C9 Met rck (71.59),
				399.5	0.04	Chain C21-C22 tor (12.97), Chain C17-C8 tor (7.91), Chain C25 C27 C28 sci (6.79),
390.3	0.06					Chain C15-C16 tor (156.78), RingII C9 C sci (130.01), Chain C17-C18 tor (106.06),
				379.5	0.16	Chain C21-C22 tor (22.77), Chain C23-C24 tor (20.27), Chain C23 sci (14.29),
				375.4	0.06	Chain C19-C20 tor (24.94), Chain C17-C8 tor (16.58), Chain C21-C22 tor (14.43),
370.4	0.04					RingII asym tor a (173.27), Chain C21-C22 tor (77.07), Chain C18-C19 tor (60.26),
		370	5.68			RingI asym def a (496.40), RingI-Met13 rck (93.30), RingI-Met12 rck (83.73),
369.5	6.66					Chain C19-C20 tor (411.57), Chain C17-C18 tor (344.68), Chain C19 sci (152.06),
349.8	2.6					Chain C19-C20 tor (78.31), RingII asym tor a (74.50), Chain C18-C19 tor (62.55),
		347.3	3.15			RingI asym tor a (266.88), RingI-Met12 wgg (146.56), RingI-Met14 wgg (36.87),
342.9	3.42					Chain C23-C24 tor (329.43), Chain C17-C18 tor (212.61), Chain C21-C22 tor (198.03),
		339.8	2.63			RingI-Met14 rck (116.14), RingI asym tor b (67.24), RingI-Met12 rck (64.05),
337.3	0.13					RingII C9 C tws (1271.65), Chain C18-C19 tor (564.42), RingII asym tor b (463.61),
		328.9	0.42			RingI asym def a (265.84), RingI-Met13 rck (262.82), RingI asym tor b (91.72),

Continuação.

αT		PMHC		TMC		
$\lambda(cm^{-1})$	Abs	$\lambda(cm^{-1})$	Abs	$\lambda(cm^{-1})$	Abs	Coordenadas (PED)
327.6	0.37					Chain C17-C18 tor (1388.29), Chain C15-C16 tor (774.04), RingII C9 C tws (746.09),
				326.1	0.05	Chain C17-C8 tor (20.77), Chain C19-C20 tor (18.17), Chain C21 sci (4.46),
316.6	0.01					Chain C17-C18 tor (1107.75), Chain C15-C16 tor (844.20), Chain C18-C19 tor (830.60),
				303	0	Chain C23 sci (37.65), Chain C19-C20 tor (20.87), Chain C21-C22 tor (19.12),
		295.7	1.24			RingII asym def a (216.65), RingI asym tor a (161.07), RingII asym tor a (100.23),
295.7	1.71					Chain C24-C25 tor (82.90), Chain C19-C20 tor (30.50), Chain C21-C22 tor (24.87),
294.9	0.13					Chain C18-C19 tor (969.22), Chain C16-C17 tor (948.52), RingII asym tor b (358.71),
		292.5	0.02			RingII asym def a (278.41), RingI asym tor a (178.32), RingII asym tor a (150.27),
292	0.02					Chain C15-C16 tor (786.39), RingII asym tor b (721.81), Chain C19-C20 tor (661.70),
279.8	0.07					Chain C15-C16 tor (814.28), Chain C17-C18 tor (414.53), RingII asym tor b (146.62),
				271.1	0.07	Chain C22-C23 tor (15.10), Chain C17-C8 tor (12.86), Chain C21-C22 tor (12.28),
269.5	0.03					Chain C15-C16 tor (52.71), Chain C19-C20 tor (42.54), Chain C21-C22 tor (21.20),
263.9	0.08					Chain C16-C17 tor (369.26), Chain C19-C20 tor (189.20), Chain C19 sci (181.47),
		260.9	0.19			RingII asym tor b (289.97), RingI asym tor a (87.59), RingII asym tor a (65.87),
				256.6	0.01	Chain C19 sci (19.50), Chain C21 sci (15.92), Chain C17-C8 tor (15.28),
254.8	0.08					Chain C16-C17 tor (195.12), Chain C20-C21 tor (76.45), Chain C22-C23 tor (65.05),
				250.3	0.01	Chain C18-C11 tor (27.41), Chain C16-C17 tor (21.60), Chain C19-C20 tor (12.17),
		236.4	0.21			RingI asym tor a (243.90), RingI asym def a (96.13), RingII asym tor b (78.72),
233.6	0.05					Chain C16-C17 tor (1136.10), Chain C19-C20 tor (625.73), Chain C18-C19 tor (578.41),
				233.3	0.02	Chain C23-C24 tor (54.05), Chain C21-C22 tor (31.75), Chain C19 sci (31.16),
231.5	0.82					RingII C9 C wgg (326.36), Chain C16-C17 tor (235.93), Chain C18 sci (142.98),
				231.3	0	Chain C22-C23 tor (42.78), Chain C22 sci (41.87), Chain C25 sci (37.16),
228	0.32					Chain C15-C16 tor (535.73), Chain C18-C19 tor (431.44), RingII C9 C wgg (317.92),
				227.2	0	Chain C26-C27 tor (13.35), Chain C24-C25 tor (11.36), Chain C28 H rck b (10.29),
				222.7	0	Chain C23-C24 tor (61.40), Chain C22-C23 tor (25.37), Chain C24 sci (16.72),
221.5	14.43					Chain C16-C17 tor (797.48), Chain C15-C16 tor (664.64), RingII C9 C tws (634.49),

Continuação.

αT		PMHC		TMC		
$\lambda(cm^{-1})$	Abs	$\lambda(cm^{-1})$	Abs	$\lambda(cm^{-1})$	Abs	Coordenadas (PED)
219.3	2.38					RingII asym tor b (2176.48), Chain C18-C19 tor (2108.60), Chain C16-C17 tor (450.11),
		216.9	58.82			RingI-Met14 wgg (63.19), RingI asym tor a (55.96), RingI-O11 tws (32.47),
207.4	31.29					Chain C18-C19 tor (782.96), Chain C20-C21 tor (772.85), RingII asym tor b (745.15),
		207	0.27			RingI asym tor a (2666.57), RingI asym def a (495.88), RingII asym def a (331.71),
		203.7	17.91			RingI-Met12 wgg (247.16), RingII asym tor b (191.27), Rings btf (49.82),
201.4	20.73					Chain C17-C18 tor (949.11), Chain C20-C21 tor (898.63), Chain C19-C20 tor (389.85),
198.4	14.25					Chain C17-C18 tor (6999.89), Chain C15-C16 tor (1915.38), Chain C19-C20 tor (1411.52),
		188	8.2			RingI asym tor a (2176.18), RingII asym tor b (251.67), RingII asym def a (188.46),
184	2.19					Chain C17-C18 tor (15326.43), Chain C19-C20 tor (10744.36), Chain C15-C16 tor (4031.95),
				163	0.02	Chain C25 H sci (66.60), Chain C26-C27 tor (39.95), Chain C25 H rck (36.59),
159.7	0.45					Chain C19-C20 tor (2405.07), Chain C17-C18 tor (2094.55), Chain C21-C22 tor (1785.12),
				158.3	0	Chain C23 sci (85.64), Chain C20 sci (56.57), Chain C19 sci (56.51),
156.1	0.01					Chain C19-C20 tor (6174.79), Chain C21-C22 tor (3668.73), Chain C20-C21 tor (2156.00),
150.7	0.09					Chain C19-C20 tor (25088.62), Chain C21-C22 tor (10740.31), Chain C15-C16 tor (3625.99),
		150	0.16			RingI asym tor a (160.77), RingII asym tor a (105.11), RingI-Met12 wgg (58.03),
				136.7	0.1	Chain C21-C22 tor (104.28), Chain C22-C23 tor (96.20), Chain C24-C25 tor (92.04),
131.2	0.66					Chain C21-C22 tor (3982.94), Chain C20-C21 tor (2710.74), Chain C22-C23 tor (2306.00),
126.8	0.57					Chain C21-C22 tor (4465.56), Chain C19-C20 tor (4168.82), Chain C17-C18 tor (3151.56),
		122.5	0.49			RingII asym tor b (104.84), Met12 H rck a (37.23), RingI asym def a (26.41),
				119.6	0	Chain C20-C21 tor (188.55), Chain C24 sci (69.46), Chain C25-C26 tor (66.42),
119.2	0.12					Chain C17-C18 tor (1071.91), Chain C20-C21 tor (746.70), Chain C24-C25 tor (592.02),
				113.9	0.02	Chain C25 sci (380.18), Chain C24 sci (329.57), Chain C20 sci (217.82),
		110.1	0.06			RingI-Met12 wgg (103.02), Met12 H rck a (67.45), RingI-Met14 wgg (52.00),
107.9	0.41					Chain C23-C24 tor (2132.48), Chain C24-C25 tor (1650.05), Chain C16-C17 tor (703.17),
				98.6	0	Chain C24 sci (414.87), Chain C23-C24 tor (312.16), Chain C25 sci (303.44),
96.3	0.38					Chain C15-C16 tor (6815.25), Chain C18-C19 tor (5696.46), Chain C20-C21 tor (5206.87),

Continuação.

αT		PMHC		TMC		
$\lambda(cm^{-1})$	Abs	$\lambda(cm^{-1})$	Abs	$\lambda(cm^{-1})$	Abs	Coordenadas (PED)
95.4	0.58					Chain C17-C18 tor (7219.36), RingII asym tor a (3096.67), Chain C18-C19 tor (2326.23),
				93.3	0	Chain C23 sci (183.72), Chain C22 sci (168.14), Chain C18-C11 tor (155.17),
				87.4	0	Chain C21 sci (484.03), Chain C21-C22 tor (388.58), Chain C20 sci (255.16),
84.8	0.01					Chain C17-C18 tor (8768.27), RingII asym tor a (6788.69), Chain C16-C17 tor (6490.99),
		83.1	0.75			RingI asym tor a (2950.48), RingII asym tor a (2848.55), Rings btf (275.53),
79.6	1.51					Chain C17-C18 tor (38853.91), Chain C21-C22 tor (6879.61), Chain C23-C24 tor (3761.94),
		78.1	1.48			RingI asym tor a (2215.61), RingII asym tor b (1368.92), RingI asym def a (466.39),
74.1	0.36					Chain C15-C16 tor (12102.14), RingI asym tor b (4186.34), Chain C17-C18 tor (3176.27),
		70.9	0.09			RingII asym tor b (755.90), RingI asym def a (345.94), RingI asym tor a (311.80),
				65.7	0.01	Chain C18-C11 tor (514.19), Chain C17-C8 tor (257.93), Chain C17 H rck (222.46),
56.3	0.01					Chain C17-C18 tor (64331.91), Chain C18-C19 tor (35475.76), Chain C19-C20 tor (8446.09),
		55.7	1.29			RingII asym tor b (9733.80), RingI asym tor b (1323.86), RingII asym tor a (972.36),
				54.1	0	Chain C25 H sci (655.25), Chain C27 sci (373.88), Chain C25 H wgg (332.71),
51.2	0.07					Chain C15-C16 tor (29431.50), RingII asym tor a (24629.86), Chain C19-C20 tor (9884.81),
44.1	0.05					RingII asym tor a (20780.53), Chain C21-C22 tor (14574.12), Chain C23-C24 tor (13123.48),
				42.2	0	Chain C23 sci (864.43), Chain C22 sci (779.13), Chain C24 sci (422.46),
32.8	0.08					RingII asym tor b (107715.58), RingI asym tor b (98125.99), RingII asym tor a (83978.96),
30.2	0.01					RingI C1-C2 str (0.00), RingI C2-C3 str (0.00), RingI C3-C4 str (0.00), RingI C4-C5 str (0.00), RingI C5-C6 str (0.00),
				29	0	Chain C27 sci (1712.52), Chain C25 C27 C29 sci (1193.55), Chain C25 sci (879.54),
				24.8	0	Chain C22 sci (1089.30), Chain C24 sci (849.65), Chain C21-C22 tor (825.75),
22.5	0.05					RingI C1-C2 str (0.00), RingI C2-C3 str (0.00), RingI C3-C4 str (0.00), RingI C4-C5 str (0.00), RingI C5-C6 str (0.00),
				18	0	Met30 rck (1224.13), Chain C22-C23 tor (1197.14), Chain C25 H rck (1136.13),
17.1	0.01					RingI C1-C2 str (-0.00), RingI C2-C3 str (-0.00), RingI C3-C4 str (-0.00), RingI C4-C5 str (-0.00), RingI C5-C6 str (-0.00),
13.9	0.05					RingI C1-C2 str (-0.00), RingI C2-C3 str (-0.00), RingI C3-C4 str (-0.00), RingI C4-C5 str (-0.00), RingI C5-C6 str (-0.00),
8.3	0.07					Chain C17-C18 tor (1278543.72), RingII asym tor b (605886.14), RingI asym tor b (218194.75), Chain C23-C24 tor (80873.79), O11 str (70755.44),

Número de onda e absorbância dos modos normais do αT, do PMHC e do TMC. A última coluna expõe as três coordenadas com maior valor de PED.