

Prof. Dr. Sergio Pilling

Alunos: Fredson de Araujo Vasconcelos, Alexandre Bergantini de Souza, Will Robson M. Rocha, Victor Bonfim

AULA 4 - MOLÉCULAS ORGÂNICAS NO MEIO INTERESTELAR. MOLÉCULAS ORGÂNICAS COMPLEXAS.

1. INTRODUÇÃO

1.1 O Meio Interestelar

O Meio Interestelar (MI) compreende todo o material (gás, poeira e radiação) entre as estrelas. Grande parte do material do MI foi ejetado por estrelas mortas e antigas. O meio interestelar é composta principalmente por gás (99%) e poeira (1%). Do gás presente no MI, 90 % é constituído por hidrogênio molecular ou atômico, 9% de hélio e menos de 1% formado por átomos tais como C, N e O e traços de outras moléculas.



Figura 1. Imagens ópticas revelando nuvens de gás e poeira na nebulosa de Órion. A imagem de infravermelhos (direita) mostra as estrelas de formação recente brilhando na nebulosa. *Crédito: C. R. O'Dell-Universidade Vanderbilt, NASA/ ESA.*

A poeira interestelar, por outro lado, é composta basicamente por silicatos, óxidos e espécies carbonáceas diversas (grafite, carbono amorfo, PAHs, SiC), gelo (H₂O), Fe, Mg, etc.). Acredita-se que um grão de poeira típico tenha o diâmetro de 10^{-7} metros e seja composto por carbono com uma estrutura cristalina tipo grafite, misturado com silicatos como, por exemplo, a olivina - MgSiO₃- (<http://www.on.br>). Essa poeira circunda algumas estrelas, refletindo sua luz e formando uma nebulosa de reflexão, de cor predominantemente azulada.



Figura 2. Nebulosa de reflexão NGC1999, constelação de Orion. Credito: NASA and The Hubble Heritage Team (STScI).

A temperatura média do meio interestelar, em uma região escura, é cerca de 100 K. A densidade do meio

interestelar também é muito baixa sendo, em média, de 1 a 10 átomos por centímetro cúbico. Diversas regiões integram o meio interestelar como as Nuvens Difusas (quentes e rarefeitas) com densidade menor que 1, Regiões ionizadas (HII, $T \sim 10^4$ K), Nuvens Densas ($N \sim 10^5$), Nuvens Moleculares ($T \sim 10^4$ K), Glóbulos de Bock, Discos Protoplanetários, Envoltórios Circunstelares, Nebulosas Planetárias entre outras.

1.2 MOLÉCULAS INTERESTELARES

Várias moléculas diferentes foram identificadas em regiões interestelares circunestelares e a maior parte deles são orgânicas na natureza. Essas moléculas estão concentradas principalmente na nuvens densas, ou nuvens moleculares. São geralmente moléculas orgânicas e apresentam uma grande variedade, compreendendo hidretos, óxidos simples, sulfetos, derivados do acetileno, aldeídos, álcoois, éteres, moléculas cíclicas e radicais (Maciel, 2002). A Tabela 1 mostra as várias moléculas encontradas no Meio Interestelar e circunstelar.

Tabela 1. Moléculas interestelares e circumestelares como compilado por Al Wootten. **Fonte:** Ehrenfreund and Charnley, 2000.

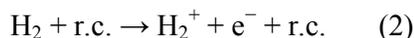
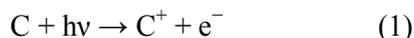
Number of Atoms										
2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	13
H ₂	C ₃	c-C ₃ H	C ₅	C ₅ H	C ₆ H	CH ₃ C ₃ N	CH ₃ C ₄ H	CH ₃ C ₅ N?	HC ₉ N	HC ₁₁ N
AlF	C ₂ H	l-C ₃ H	C ₄ H	l-H ₂ C ₄	CH ₂ CHCN	HCOOCH ₃	CH ₃ CH ₂ CN	(CH ₃) ₂ CO		
AlCl	C ₂ O	C ₃ N	C ₄ Si	C ₂ H ₄	CH ₃ C ₂ H	CH ₃ COOH?	(CH ₃) ₂ O	NH ₂ CH ₂ COOH?		
C ₂	C ₂ S	C ₃ O	l-C ₃ H ₂	CH ₃ CN	HC ₃ N	C ₇ H	CH ₃ CH ₂ OH			
CH	CH ₂	C ₃ S	c-C ₃ H ₂	CH ₃ NC	HCOCH ₃	H ₂ C ₆	HC ₇ N			
CH ⁺	HCN	C ₂ H ₂	CH ₂ CN	CH ₃ OH	NH ₂ CH ₃		C ₈ H			
CN	HCO	CH ₂ D ⁺ ?	CH ₄	CH ₃ SH	c-C ₂ H ₄ O					
CO	HCO ⁺	HCCN	HC ₃ N	HC ₃ NH ⁺						
CO ⁺	HCS ⁺	HCNH ⁺	HC ₂ NC	HC ₂ CHO						
CP	HOC ⁺	HNCO	HCOOH	NH ₂ CHO						
CSi	H ₂ O	HNCS	H ₂ CHN	C ₃ N						
HCl	H ₂ S	HOCO ⁺	H ₂ C ₂ O							
KCl	HNC	H ₂ CO	H ₂ NCN							
NH	HNO	H ₂ CN	HNC ₃							
NO	MgCN	H ₂ CS	SiH ₄							
NS	MgNC	H ₃ O ⁺	H ₂ COH ⁺							
NaCl	N ₂ H ⁺	NH ₃								
OH	N ₂ O	SiC ₃								
PN	NaCN									
SO	OCS									
SO ⁺	SO ₂									
SiN	c-SiC ₂									
SiO	CO ₂									
SiS	NH ₂									
CS	H ₃ ⁺									
HF										

Note that observations suggest the presence of large PAHs and fullerenes in the interstellar gas (Tielens et al 1999, Foing & Ehrenfreund 1997).

As moléculas são detectadas a partir de suas linhas espectrais. Estas linhas são geradas a partir de transições entre os diferentes níveis eletrônicos ou de transições entre diferentes níveis de rotação. A detecção ocorre nas faixas do infravermelho, micro-ondas ou de rádio do espectro. A primeira molécula interestelar (CH) foi identificada em 1937 (Swings e Rosenfeld, 1937).

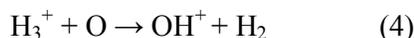
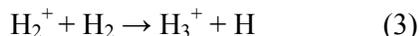
As moléculas interestelares são formadas em nuvens moleculares interestelares ou circunstelares. Em geral ocorre quando uma molécula é ionizada, geralmente quando um raio cósmico a atinge. A molécula normalmente adquire uma carga positiva e é atraída eletrostaticamente por elétrons a partir de outra molécula neutra nas proximidades. Os compostos também podem ser gerados a partir de reações entre átomos e moléculas neutras, embora este processo seja muito lento.

A presença de íons dentro das nuvens moleculares é assegurada pela radiação UV ou pela propagação de partículas energéticas - os raios cósmicos, e a carga elétrica de um dos reagentes resultam em uma força de atração, que favorece a reação. Exemplos dos principais processos são (Maciel, 2002):

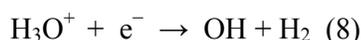


onde r.c. significa raios cósmicos.

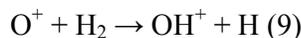
Nas nuvens interestelares as reações íon-molécula frequentemente envolvem o H_2 . Por exemplo, o íon H_2^+ produzido pela reação 2 pode desencadear as seguintes reações em nuvens densas (Maciel, 2002):



Com a produção de H_2O na reação de recombinação dissociativa 7. Essa reação pode ser substituída pela formação de OH, como por exemplo



O mesmo resultado, isto é, a formação de H_2O e OH, pode resultar da reação:



seguinte-se, então, as reações 5 a 8.

2. MOLÉCULAS ORGÂNICAS NO MEIO INTERESTELAR

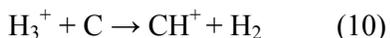
O carbono é encontrado no espaço em todas as suas formas alotrópicas: diamante, grafite e fulereno (Cataldo et al., 2004). Observações astronômicas na última década mostraram que compostos carbonáceos (moléculas gasosas e sólidas) são onipresentes em nossa própria galáxia, bem como em galáxias distantes (Ehrenfreund et al. 2006a). O primeiro enriquecimento químico do universo podem provavelmente ser ligado à primeira geração de estrelas (SPAANS 2004). As grandes abundâncias de carbono já estão extrapolados a partir de observações das linhas forte do C [II] e CO para os mais distantes quasares (Bertoldi et al., 2003). Carbono no espaço foi produzido pela primeira vez no interior das estrelas em reações de fusão e, posteriormente, foi lançada ao espaço interestelar e intergaláctico durante o colapso estelar e de explosões de supernovas (Ehrenfreund and Cami, 2010). Nas regiões mais densas do espaço interestelar, as chamadas nuvens interestelares, via química ativa, forma moléculas de carbono simples e complexos (van Dishoeck e Blake, 1998). Envelopes circumestelar são considerados como os maiores fábricas de química do carbono no espaço (Kwok , 2009).

2.1 Moléculas orgânicas em densas nuvens

Densas nuvens são os locais de nascimento de estrelas de todas as massas e seus sistemas planetários (Ehrenfreund and Charnley,2000). Essas regiões do MI apresentam várias classes orgânicas tais como

nitrilas, os aldeídos, álcoois, ácidos, cetonas, éteres, aminas e amidas, assim como muitos compostos de hidrocarbonetos de cadeia longa.

A química do carbono nas nuvens interestelares densas é também baseada nas reações íon-molécula, em especial a formação de CO. A partir do íon H_3^+ formado em 3 e de maneira semelhante as reações 4 a 6, temos:



A formação do CO é feita, então, pelas reações:



As reações íon - molécula estão, em geral, envolvidas na formação das moléculas mais abundantes que são observadas no meio interestelar, e têm também um papel importante na síntese de moléculas longas, como os cianopoliacetenos HC_9N e $HC_{11}N$. De fato, acredita-se que reações íon-molécula envolvendo NH_3 ou NH_2 levem à produção de HCN, a partir do qual são formadas as moléculas mais complexas por incremento de pares de átomos de carbono (Maciel, 2002).

Nas densas nuvens interestelares detecções ou verificações de identificações anteriores possíveis incluem o íon H_3O^+ , que é um intermediário na produção de H_2O e O_2 , o radical CCO, que é isoeletrônico com HCCN, o íon SO^+ , HCCNC, CCCNH, H_2C_3 e H_2C_4 (Irvine, 1995).

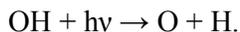
2.2 Moléculas Orgânicas em Nuvens Difusas

Regiões difusas do MI têm densidades de gás na faixa 10^2 - 10^3 cm^{-3} , temperaturas em fase gasosa de 50-100 K, e as temperaturas de superfície de grãos de talvez 20 K. Radiação Ultravioleta e visível de estrelas tendem a penetrar através de material difuso, e processos de fotodissociação e fotoionização são importantes para reduzir as concentrações de moléculas. Com efeito, o gás é composto principalmente de material atômico, exceto para o caso de hidrogênio, o elemento dominante, que é igualmente dividida em átomos e moléculas neutras (Herbst E, 2005).

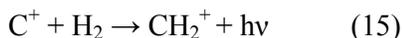
Desde a descoberta inicial de moléculas diatômicas simples no espaço interestelar, CH, CN e CH^+ (Swings & Rosenfeld 1937, McKellar 1940, Douglas & Herzberg 1941), muitas outras moléculas foram detectados no meio difuso dominado por fótons, embora em abundância menor do que a encontrada em nuvens densas. Espécies detectadas incluem HCO^+ , CO, OH, C_2 , HCN, HNC, CN, CS e H_2CO (Lucas & Liszt 1997). Lucas & Liszt (2000) detectaram C_2H and $c-C_3H_2$ em várias nuvens extragalácticas difusas e os limites máximos obtidos na coluna densidades $l-C_3H$ e C_4H . A abundância C_2H varia pouco de nuvens densas para difusas enquanto a abundância $c-C_3H_2$ é marcadamente maior em densas nuvens. Reações das moléculas neutras CH e CH_2 com C^+ podem levar à formação e acumulação de hidrocarbonetos poliatômicos. Moléculas diatômicas (eg CH, CH^+ , OH, NH, C_2 , CO) e duas espécies triatômicas (H_3^+ , C_3) foram detectados na absorção de infravermelho, óptico e ultravioleta usando estrelas de fundo como lâmpadas.

As moléculas orgânicas presentes no meio difuso pode ter origem de três maneiras: (i) através de reações em fase gasosa, onde cálculos de modelo de nuvens dispersantes permitem a formação de moléculas de até 64 átomos de carbono com reações íon-molécula e reações neutro -neutro (Bettens & Herbst 1996); (ii) por reações em envelopes circunestelares e posterior mistura para o meio difuso (somente espécie foto-resistente) e (3) a partir de poeira carbonácea por reações fotoquímicas e colisões de grãos (Ehrenfreund and Charnley, 2000). Reações de superfície de grãos também foram sugeridas, mas estes só são esperados para produzir hidretos simples, por exemplo, NH (Wagenblast et al 1993).

Nas nuvens difusas, o principal meio de destruição de moléculas é a fotodissociação, como na reação a seguir:



Em nuvens difusas a penetração da radiação produz íons reativos como o C^+ , que se associa radiativamente com H_2 .



O produto (CH_2^+) pode sofrer reações como nas equações 12 a 14 ou formar CH ou CH_2 pelas reações



As moléculas em nuvens interestelares não protegidas pelos grãos de poeira podem ser destruídas pela radiação ultravioleta em escalas de tempo relativamente curtas, da ordem de algumas centenas de anos (Maciel, 2002).

2.3 Moléculas Orgânicas Formadas na Superfície de Grãos

As partículas de poeira presentes em nuvens moleculares frias são catalisadores químicos importantes porque podem agregar mantos de grãos de gelo com a acreção e reação de átomos e moléculas do gás (Ehrenfreund and Charnley, 2000). Dados mostram que as principais espécies orgânicas em gelos interestelares são CO , CO_2 , e CH_3OH . Formação das moléculas mais simples no manto de gelo (H_2O , NH_3 , CH_4 , etc) pode ser explicado por meio de reações de adição de hidrogênio. No entanto, a presença de moléculas complexas, tais como CH_3OH e vários compostos orgânicos não identificados indica que outros processos de reação também operam nos mantos de gelo.

Em nuvens densas, a superfície dos grãos é revestida com um manto de gelo que contém uma variedade de moléculas como H_2O e outras moléculas simples (CH_3OH , CO , CO_2 , NH_3 , CH_4 , H_2CO , etc).

A radiação de alta energia pode converter alguns destes materiais geladas em compostos orgânicos mais complexos como pode ser visto na Figura 3.

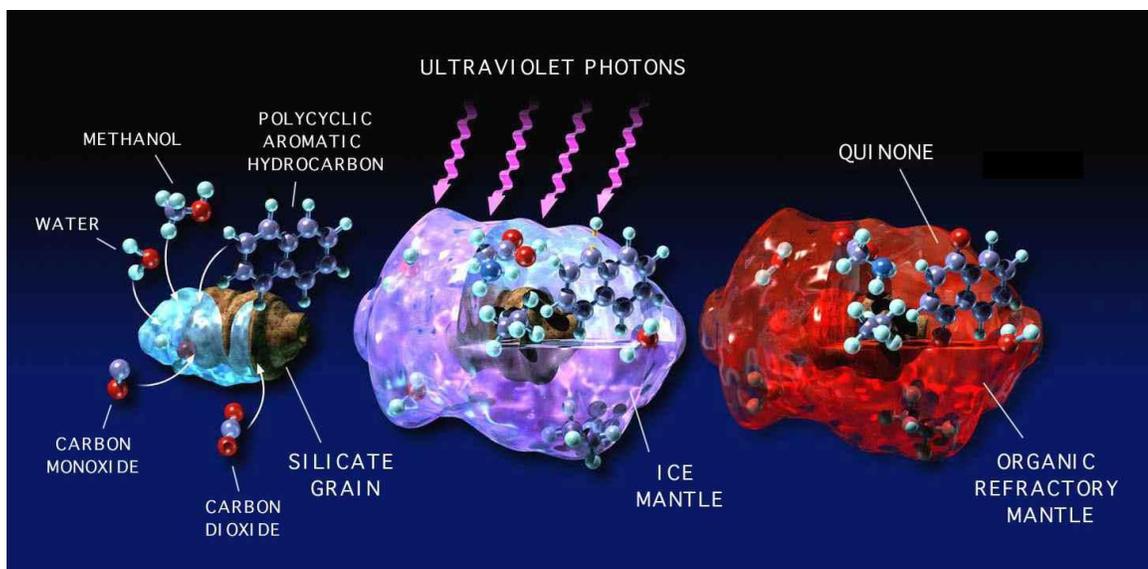


Figura 3. Diagrama esquemático mostrando a formação de moléculas a partir da interação da radiação UV com a superfície congelada de grão interestelar. As temperaturas em densas nuvens interestelares são baixas o suficiente para que a maioria das moléculas na fase gasosa congele em mantos de gelo sobre grãos de poeira (Crédito: http://www.astrochem.org/sci/Master_Residues.php).

A adsorção de CO sobre a superfície de gelo proporciona uma fonte de carbono para iniciar a síntese orgânica, por exemplo, na sequência de reações simples (Shaw, 2006):



O esquema de reação passa através da formação de HCO, formaldeído e, finalmente, para a formação de metanol. É difícil ver como a formação de metanol previamente visto no ISM poderia resultar de uma série de reações em fase gasosa, e assim por desorção de metanol a partir da superfície do grão podem ser responsáveis para a concentração de metanol no MI.

2.4 Núcleos Moleculares Quentes

Núcleos moleculares quente são regiões com temperaturas de 100 - 300 K, encontrados na vizinhança da formação de estrela de alta massa, onde a abundância de espécies orgânicas, tais como etanol, formato de metila e éter dimetilico são detectados (Herbst E, 2005). São ricos em moléculas orgânicas complexas e caracterizados por grandes abundâncias de H₂O e NH₃, com presença de CO, HCN, e acetileno. Nessas regiões ocorrem a evaporação e sputtering de mantos de grãos de gelo. Reações de superfície dos grãos produzem compostos saturados simples tais como água e amoníaco, HDO, NH₂D, DCN, D₂CO, CH₂DOH. Evaporação de gelos ricos em metanol e etanol devem produzir vários éteres puros e mistos (Charnley et al, 1995).

A formação de moléculas grandes em núcleos quentes é principalmente devido ao NH₃ e CH₃OH, que após a aquisição de um próton do H⁺³, H₃O⁺ ou ⁺HCO, podem formar cadeias. As moléculas de HCN e C₂H₅OH poderiam desempenhar funções semelhantes, mas até agora, apenas limites máximos de suas abundâncias de estado sólido têm sido obtidos. Um determinante importante da química é, por conseguinte, a competição de prótons entre NH₃ e CH₃OH, os quais têm uma elevada afinidade de prótons. Rodgers & Charnley (2001) mostram resultados de modelo para vários valores de razão de NH₃/CH₃OH, que observações ainda não especificam bem (Van der Tak, 2003). Diversidade química também pode ser o resultado da alta temperatura e reações neutro-neutro. Em temperaturas ~ > 300 K, as reações de O e OH com H₂ conduzir todo o oxigênio disponível em H₂O. Núcleos em altas temperaturas são, portanto, esperado para ser rico em compostos contendo nitrogênio (Rodgers & Charnley 2001).

3. MOLÉCULAS ORGÂNICAS COMPLEXAS

3.1 Fullerenos

A geometria poliédrica de C₆₀ foi discutido pela primeira vez por Kroto et al (1985). Em 1990, C₆₀ foi eficientemente sintetizados em quantidades macroscópicas por Kraetschmer et al (1990). A presença de material fuligem em estrelas ricas em carbono, juntamente com a formação espontânea e estabilidade notável da cadeia de fulereno sugerem a presença de compostos de fulereno no espaço interestelar (ver Ehrenfreund & Foing 1997, para uma revisão). Os fulerenos podem ser formados em pequenas quantidades em envelopes de estrelas R Coronae Borealis (Goeres & Sedlmayr 1992). Os modelos teóricos mostram a possível formação de fulerenos no gás interestelar difusa através da formação de cadeias de C₂-C₁₀ de inserção C⁺, reações íon-molécula, e reações neutro - neutro (Bettens & Herbst 1996, 1997). Impressões digitais do íon

C_{60}^+ recentes foram descobertas no infravermelho próximo, que indicam que os fulerenos podem desempenhar um papel importante na química interestelar.

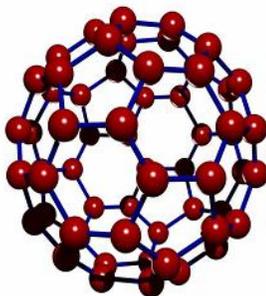


Figura 4. Representação do fulereno C_{60} . Fonte: Iglesias and Groth, 2012.

Fulerenos foram detectados em meteoritos do tipo condrito carbonáceo. Estes meteoritos provavelmente se formaram no início do Sistema Solar (Iglesias and Groth, 2012). A espectroscopia de massa do meteorito Allende (México 1969), o meteorito Murchinson (Austrália 1969) e o meteorito Tagish Lake (Canadá) relataram abundâncias de fulereno da ordem de 0,1 ppm (Vries et al. 1993; Becker et al. 1994, 1997, 1999; Pizzarello et al., 2000). Na Terra, os fulerenos foram detectados em camadas sedimentares do Cretáceo-Terciário (KTB) fronteira da China e Bulgária e em minerais shungite da Região Carelia (Rússia).

3.2 Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (PAH's)

Os Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (Policyclic Aromatic Hydrocarbons – PAH's) são moléculas grandes que contêm anéis aromáticos. No ecossistema terrestre eles são produzidos pela queima de combustíveis fósseis. No meio interestelar, que é o foco desse trabalho, eles estão associados com emissões no infravermelho médio, e já foram detectadas por telescópios espaciais.

Os Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos pertencem à família das moléculas planares, contendo átomos de carbono arranjados em uma estrutura semelhante à uma colmeia e ligações com átomos de carbono. A Figura 5 mostra alguns exemplos de PAH's com ligações de até quatro átomos de hidrogênio. Essa Figura mostra também a molécula de antraceno, que é do tipo catacondensado e a molécula de coroneno, do tipo pericondensado.

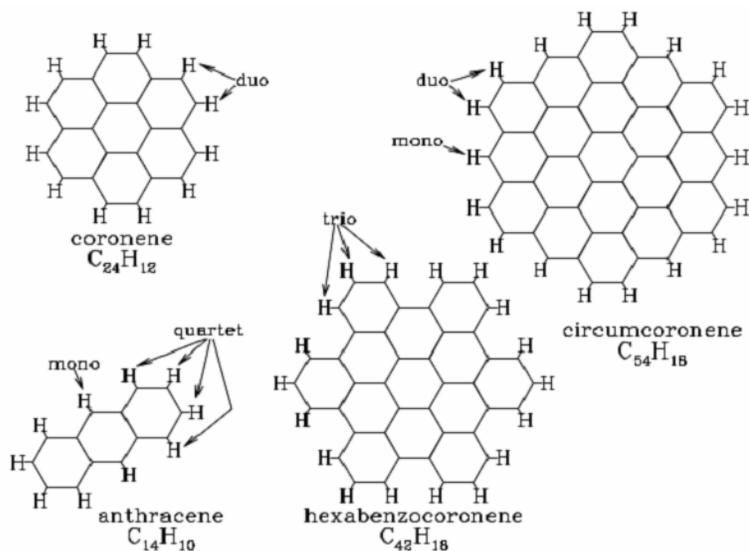


Figura 5. Estrutura de quatro PAH's mostrando ligações com um a quatro átomos de hidrogênio. Fonte: Draine 2011.

PAHs são consideradas as moléculas orgânicas mais abundantes no espaço. Cálculos teóricos implicam que PAHs com átomos de carbono < 50 podem ser destruídos ou fragmentados em regiões dominadas por UV (Allain et al 1996a). Em seu ciclo evolutivo, as moléculas de PAHs podem congelar-se para grãos em nuvens densas, uma idéia que é suportada por observações da ISO recentes em direção a M17 (Verstraete et al 1996).

As bandas de emissão das moléculas de PAH passaram quase uma década sem serem determinadas. Inicialmente eram chamadas de unidentified infrared band (UIR). No entanto, após telescópios espaciais como o IRAS e o ISO (Infrared Space Observatory) essas bandas foram identificadas. As bandas mais conhecidas no infravermelho médio relacionadas aos PAH's são: 3.3, 6.2, 7.7, 8.6 e 11.3 μm . No entanto, outras menos intensas que as anteriores foram detectadas, como: 3.4, 5.25, 6.9, 12.7, 16.4 μm . A Figura 6 mostra dois exemplos de regiões que contêm os perfis de emissão dos PAH's.

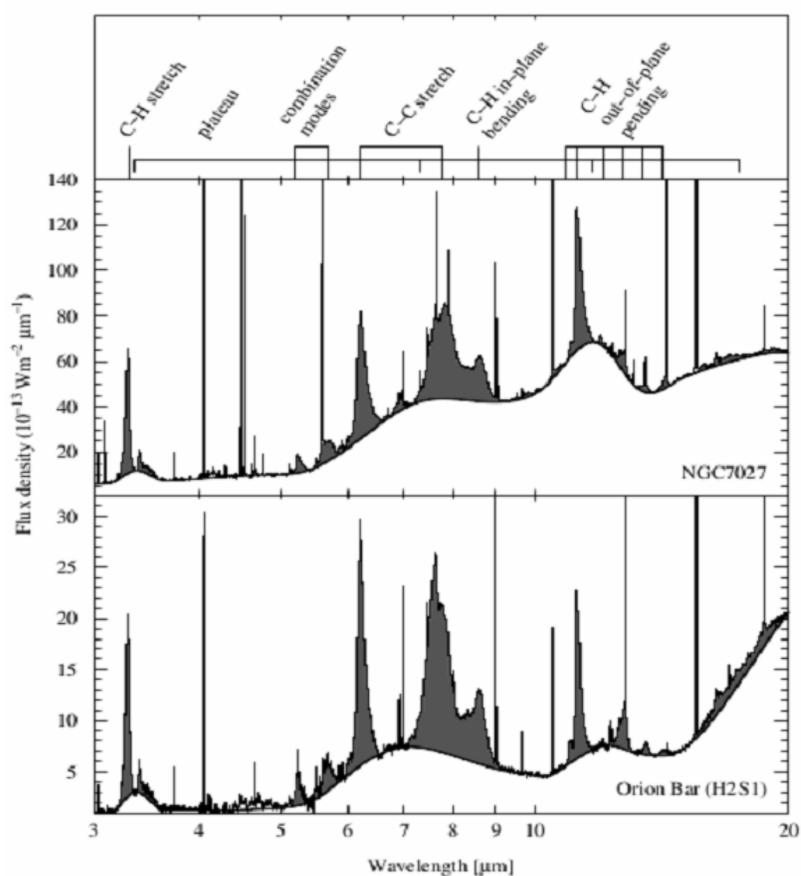


Figura 6. Espectro de PDR's associadas com a NGC7027 e a Barra de Órion, mostrando as características de emissão no infravermelho médio (sombreadas). As linhas estreitas são linhas de recombinação de HI, linhas rotacionais e ro-vibracionais de H₂ puro, e linhas atômicas da estrutura fina. O painel de cima indica os modos vibracionais associados à PAH's. Fonte: Tielens 2004.

Eles são as moléculas orgânicas mais abundantes na fase de gás além do CO. A Figura 7 mostra exemplos de várias estruturas de PHAs que podem estar presentes no meio interestelar. Sua área de superfície, razoavelmente grande, pode facilitar a síntese molecular.

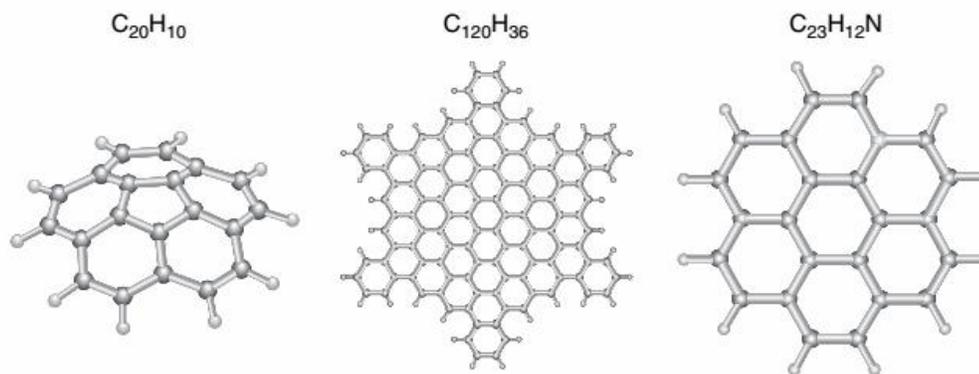


Figura 7. Alguns exemplos de estruturas de PHA que pode estar presente no Meio Interestelar. Fonte: Cold Spring Harb Perspect Biol2010; 2:a002097.

No meio interestelar difuso, PAHs supostamente estão presentes na forma ionizada. Alguns PAH foram identificados de forma inequívoca. No entanto, a banda de emissão de infravermelho observada no meio interestelar pode representar famílias de moléculas de HAP com um intervalo de distribuição, um número de diferentes estruturas diferentes e estados de ionização (Cold Spring Harb Perspect Biol2010; 2:a002097.)

REFERÊNCIAS

Bertoldi F, Carilli CL, Cox P, Fan X, Strauss MA, Beelen A, Omont A, Zylka R 2003. Dust emission from the most distant quasars. *Astronomy and Astrophysics* 406: L55–L58.

Brown, Laurie M .; Pais, Abraham; Pippard, AB (1995). «A física do meio interestelar». *século XX Física* (2ª edição). CRC Press. p. 1765. ISBN 0750303107 .

DL Lambert, Y. Sheffer, SR Federman (1995). «observações do telescópio espacial Hubble de moléculas de C₂ em nuvens interestelares difusas». *Astrophysical Journal* 438 : 740-749.

Cataldo F 2004. From Elemental Carbon to Complex Macromolecular Networks in Space. In *Astrobiology: Future Perspectives* (eds Ehrenfreund P., Becker L., and Blank J.) *Astrophysics and Space Science Library*, Vol. 305, pp. 97–126 Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands.

Ehrenfreund P, Charnley SB 2000. Organic molecules in the interstellar medium, comets, and meteorites: A voyage from dark clouds to the early Earth. *Ann Rev Astron Astrophys* 38: 427–483.

Ehrenfreund P, Rasmussen S, Cleaves JH, Chen L 2006a. Experimentally tracing the key steps in the origin of life: The aromatic world. *Astrobiology* 6/3: 490–520 [[PubMed](#)].

Irvine WM. Organic molecules in the gas phase of dense interstellar clouds. *Adv Space Res.* 1995 Mar;15(3):35-43.

Kwok S 2009. Delivery of complex organic compounds from planetary nebulae to the solar system. *Intern. J Astrobiol* 8/3: 161–167.

Maciel, Walter. *Astrofísica do Meio Interestelar*. São Paulo, Edusp, 2002.

Spaans M 2004. The synthesis of the elements and the formation of stars. In *Astrobiology: Future Perspectives* (eds Ehrenfreund P., Becker L., and Blank J.) *Astrophysics and Space Science Library*, Vol. 305, pp. 1–16 Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands.

Van Dishoeck EF, Blake G 1998. Chemical evolution of star-forming regions. *Ann Rev of Astronomy and Astrophysics* 36: 317 [[PubMed](#)].