

FUNDAMENTOS DE ASTROBIOLOGIA

AST-416-3

Aula 3

Astroquímica

C.A.Wuensche

INPE – Divisão de Astrofísica

<http://www.das.inpe.br/~alex>





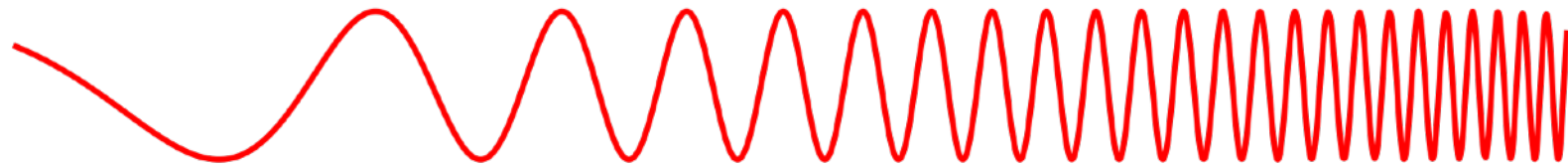
Astroquímica: a preparação dos “tijolos”

Leitura:

- ☑ “Astrochemistry: the issue of molecular complexity in astrophysical environments” (Michael de Becker, ArXiv: 1305.6243v1)
- ☑ “The molecular Universe” (A. G. G. M. Tielens, REVIEWS OF MODERN PHYSICS, 85, 2013)
- ☑ “Organic matter in space: from star dust to the Solar System” (S. Kwok, Astrophysics and Space Science, 2009)
- ☑ “The Chemical Evolution of Protoplanetary Disks” (E. A. Bergin et al., ArXiv:astro-ph/0603358v1, 2006)

O Espectro eletromagnético

Penetrates Earth's Atmosphere?



Radiation Type
Wavelength (m)

Radio
 10^3

Microwave
 10^{-2}

Infrared
 10^{-5}

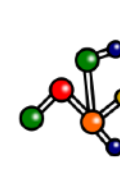
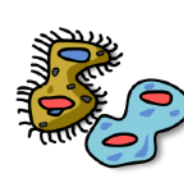
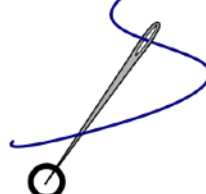
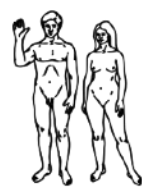
Visible
 0.5×10^{-6}

Ultraviolet
 10^{-8}

X-ray
 10^{-10}

Gamma ray
 10^{-12}

Approximate Scale
of Wavelength



Buildings

Humans

Butterflies

Needle Point

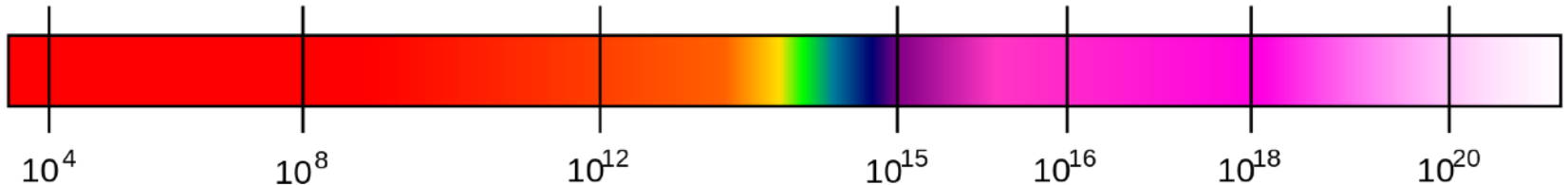
Protozoans

Molecules

Atoms

Atomic Nuclei

Frequency (Hz)



10^4

10^8

10^{12}

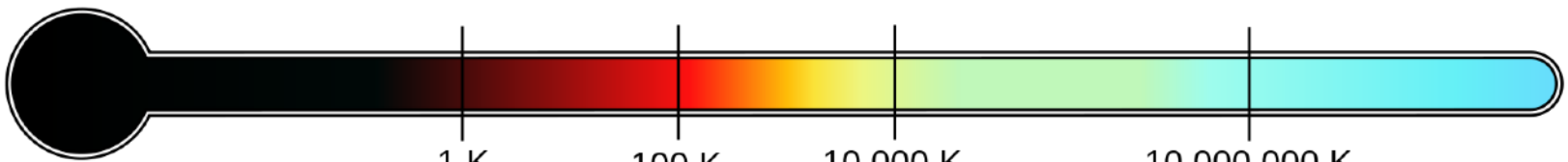
10^{15}

10^{16}

10^{18}

10^{20}

Temperature of
objects at which
this radiation is the
most intense
wavelength emitted



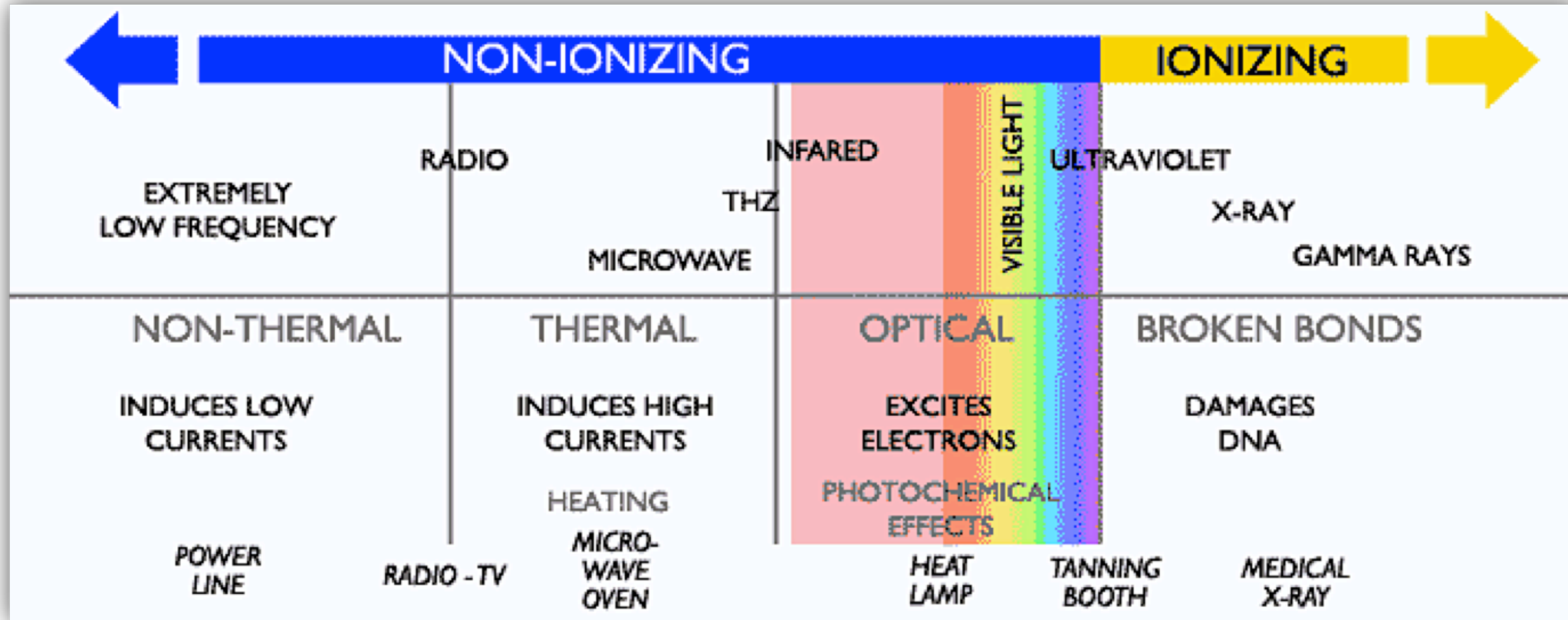
1 K
-272 °C

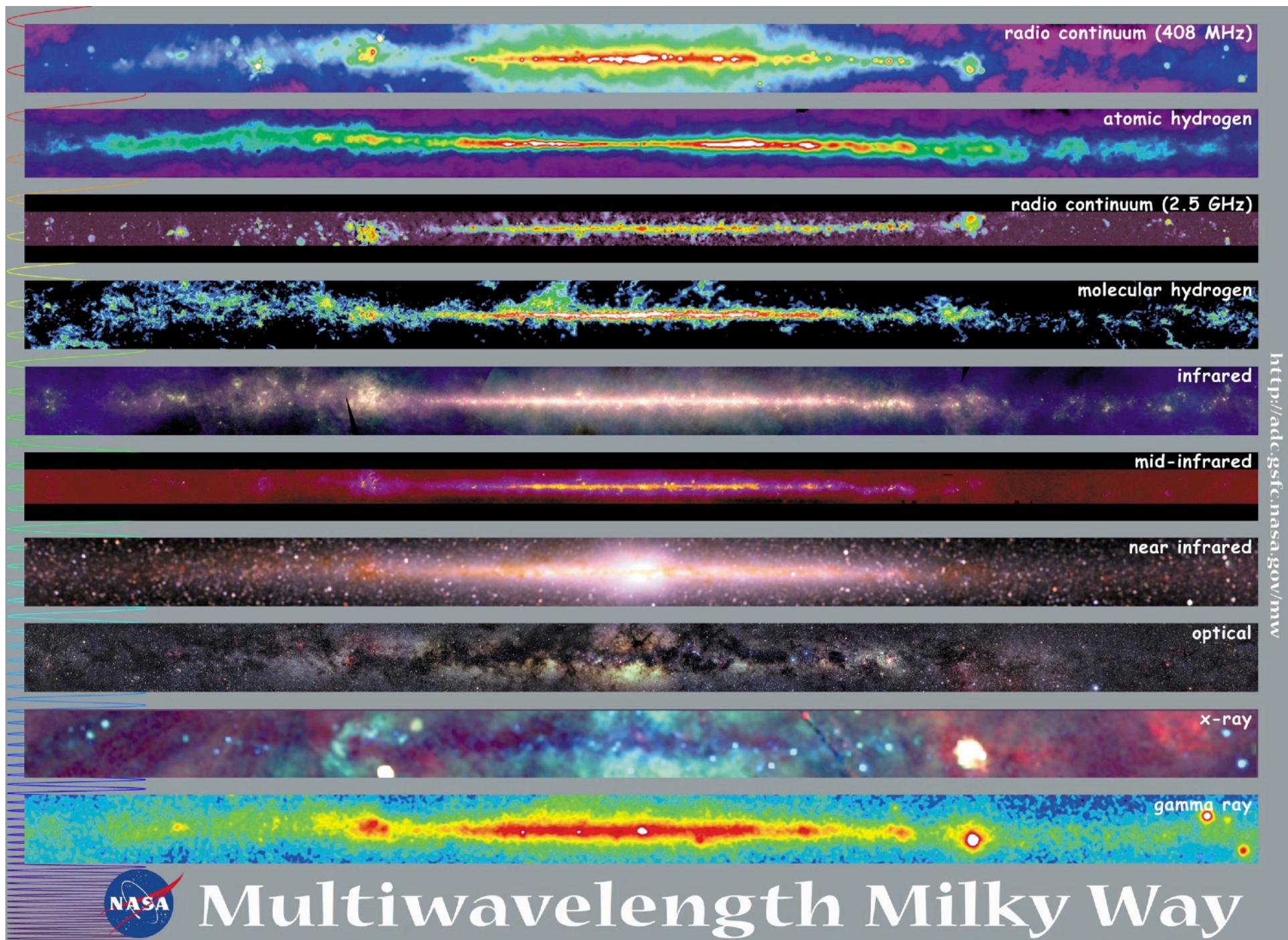
100 K
-173 °C

10,000 K
9,727 °C

10,000,000 K
~10,000,000 °C

Radiação ionizante e não-ionizante







Objeto de estudo

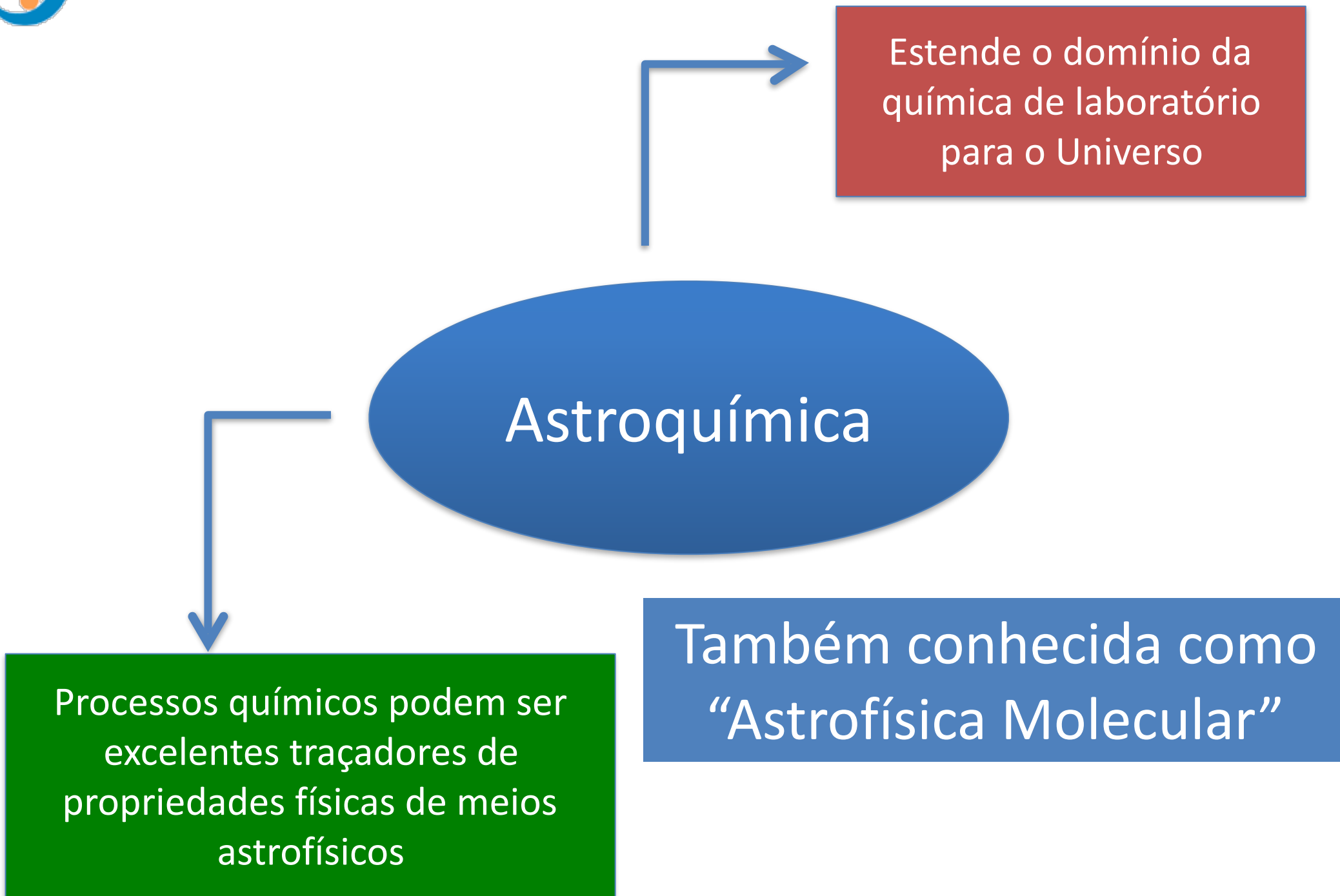
- ☑ Descoberta de novas moléculas de interesse (observações)
- ☑ Modelagem de canais de reação específicos para construção de moléculas mais complexas no Meio Interestelar (MI)
- ☑ Química teórica: cálculos de transições moleculares específicas
- ☑ Definição operacional: “estudo da formação, destruição e excitação de moléculas em ambientes astrofísicos e sua influência na dinâmica, estrutura e evolução de objetos astronômicos” (Dalgarno, ARAA, 2008)



Universo Orgânico!

- ☑ **0.5 %** da matéria bariônica “visível” está na forma molecular. (Fraser, McCoustra & Willians (2002) A&G, 43, 2.11).
- ☑ **Cerca de 200 moléculas** detectadas no espaço (~50% orgânicas: CHON)
- ☑ Como e onde essas moléculas se formam?







Desafios

- ☑ Quais são os impactos que o ambiente astrofísico causam na formação de moléculas?
- ☑ Qual é o nível de complexidade que pode ser atingido? Complexidade química é condição necessária para o desenvolvimento da vida no Universo, como a conhecemos



Desafios

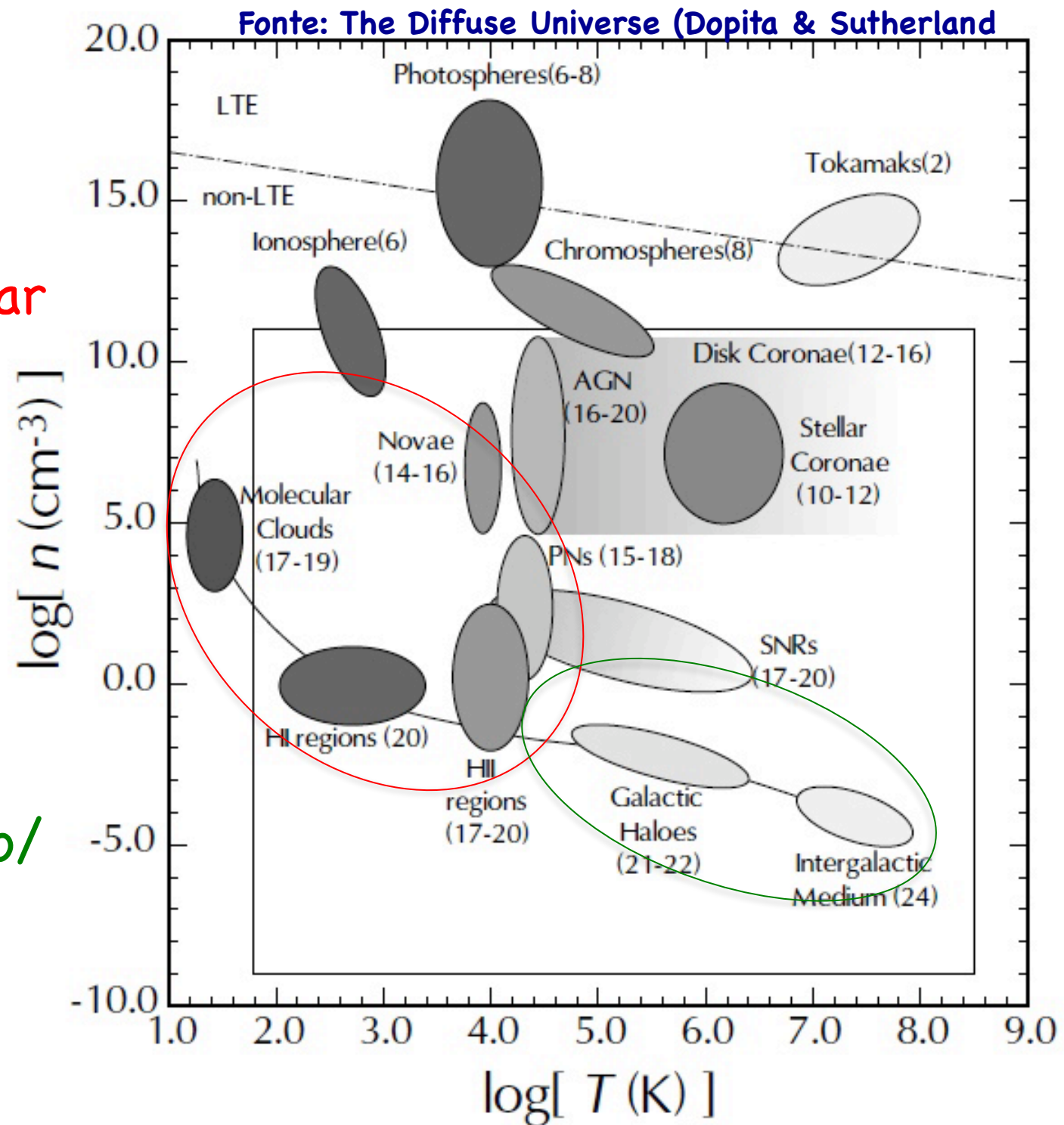
- ☑ Algumas questões motivadoras:
 - ✓ Quais são as moléculas mais complexas formadas no espaço?
 - ✓ Como elas se formaram? Elas são resistentes a colapsos das nuvens protoestelares?
 - ✓ Qual é a relação entre populações moleculares encontradas em cometas e no MI?
 - ✓ O MI pode ser tratado como um reator onde são formadas biomoléculas?

Desafios

- ☑ Diferenças da química “de laboratório”:
 - ✓ Condições físicas fora das CNTP (baixas densidades, baixas temperaturas, taxa de radiação alta, turbulência...)
 - ✓ Dificuldade de controlar as condições de contorno para entender blends de linhas moleculares
 - ✓ População “filha” frequentemente é desconhecida
 - ✓ Identificação espectroscópica de moléculas maiores é bastante complexa e os parâmetros físicos da região de estudo não podem ser ajustados à vontade

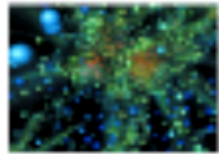
Meio interestelar

Meio intergaláctico/
interaglomerado





Flutuações de densidade



Meio interestelar

Queda?

Ejeções

Nebulosas planetárias

Variáveis Mira

???

Estrelas AGB

Gigantes

Estrelas de massa moderada

Ejeções rápidas

Variáveis catastróficas

Algol, β -Lirae, etc.

Binárias

Supernovas

Supergigantes e estrelas Wolf-Rayet

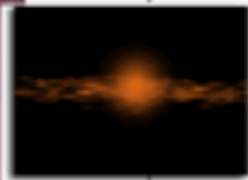
Estrelas O, B massivas

Estrelas de nêutrons, anãs brancas, buracos negros

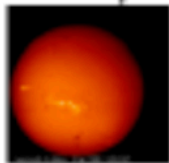
Perdido permanentemente para o MIE

Anãs brancas

Núvens moleculares

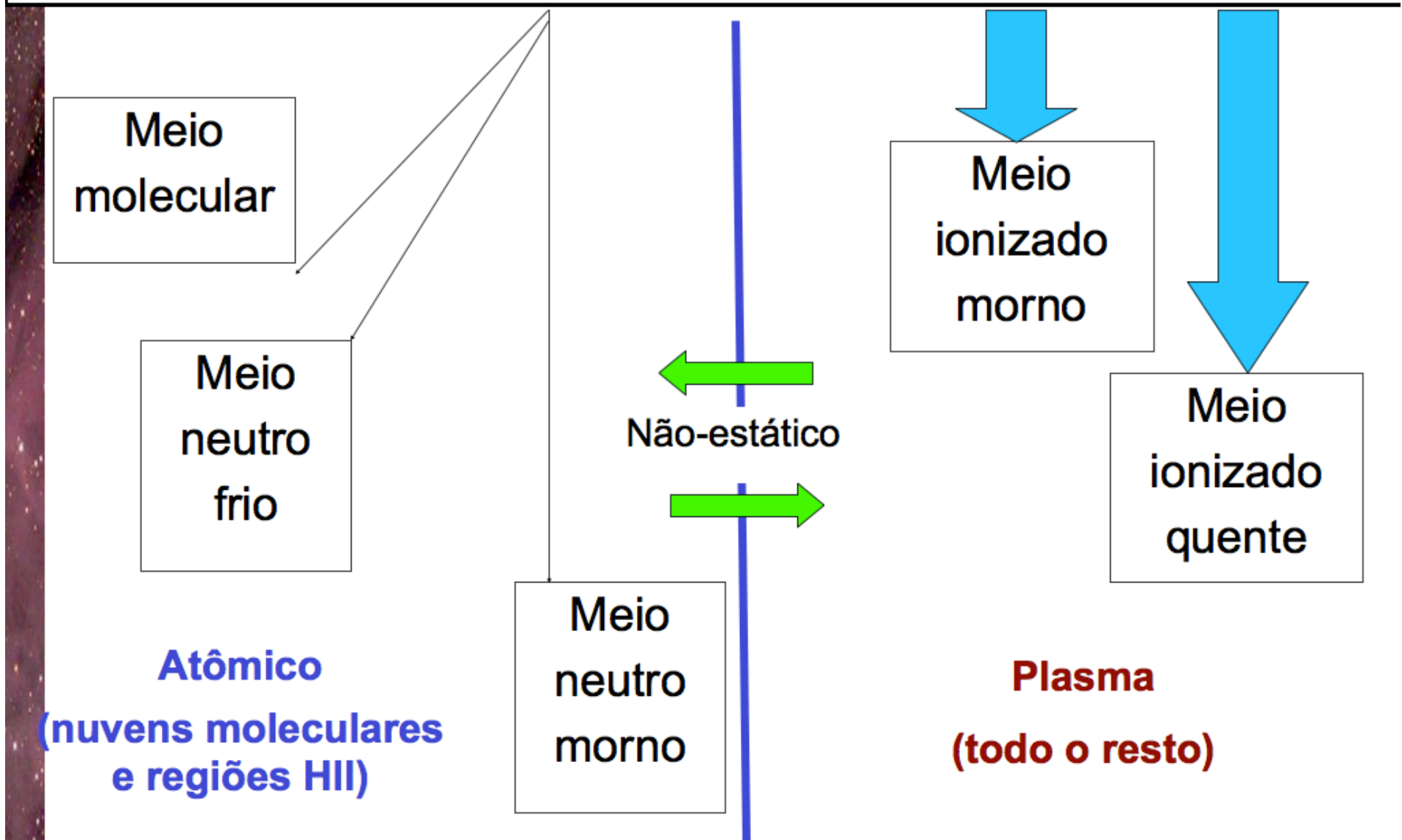


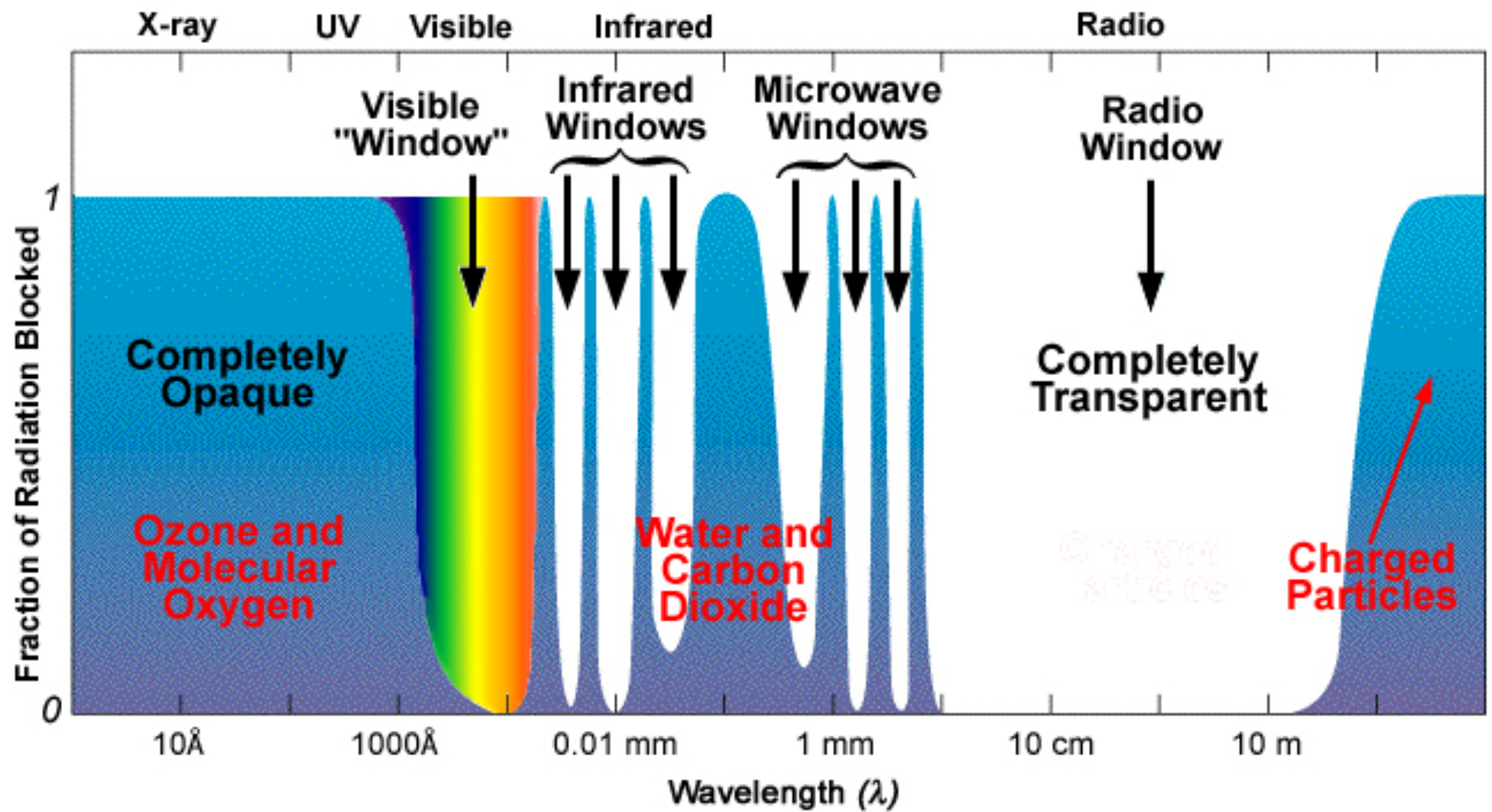
Protoestrelas



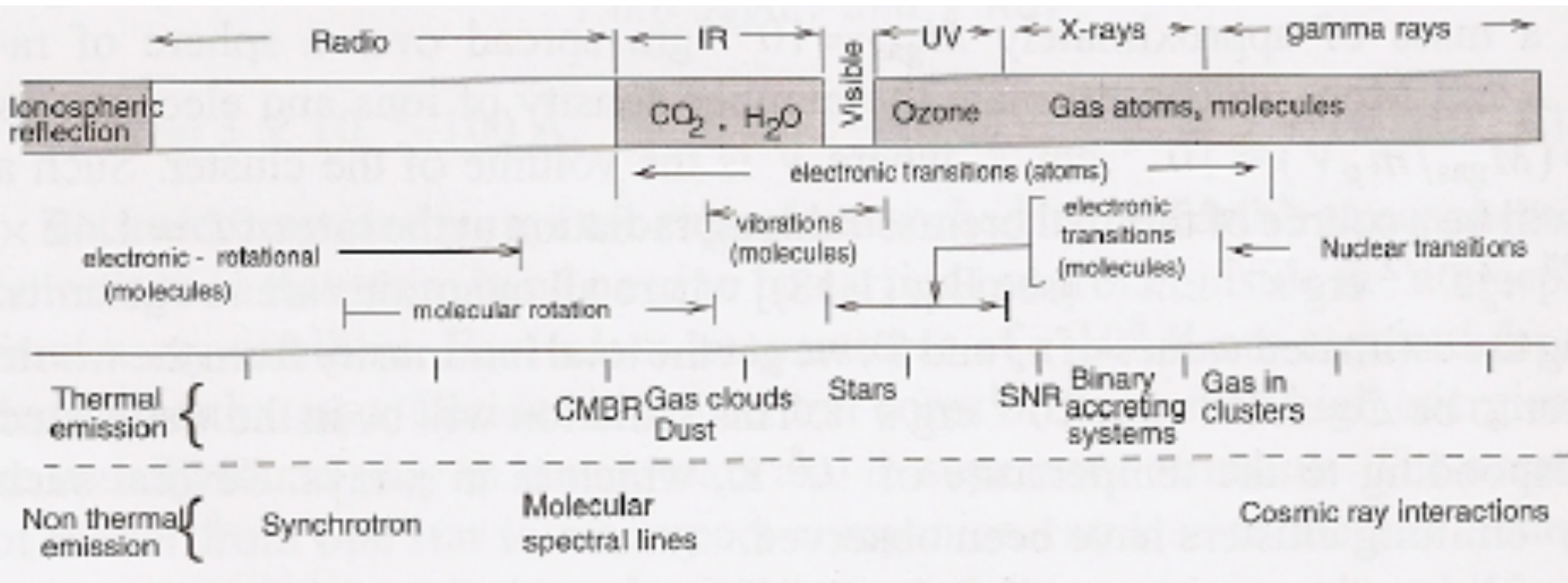
ESTRELAS:

Meio interestelar





Esquematicamente...





Composição de nebulosas planetárias comparadas ao Sol

	He	C	N	O	F	Ne	Na	Si	P	S	Cl	Ar	K	Ca
NP média	110000	780	182	435	0,03	107	1,5			10	0,17	2	0,09	0,11
NGC 7027	110000	540	120	350	0,032	84	2,1	5	0,35	8	0,18	2,0	0,17	0,4
NGC 6537	180000	40	890	170										
IC 2165	101000	870	95	275		86	4,2			31	0,13	2,3	0,06	0,10
Sol	98000	362	112	850	0,036	123	2,1	35	0,28	16	0,30	3,6	0,13	2,3

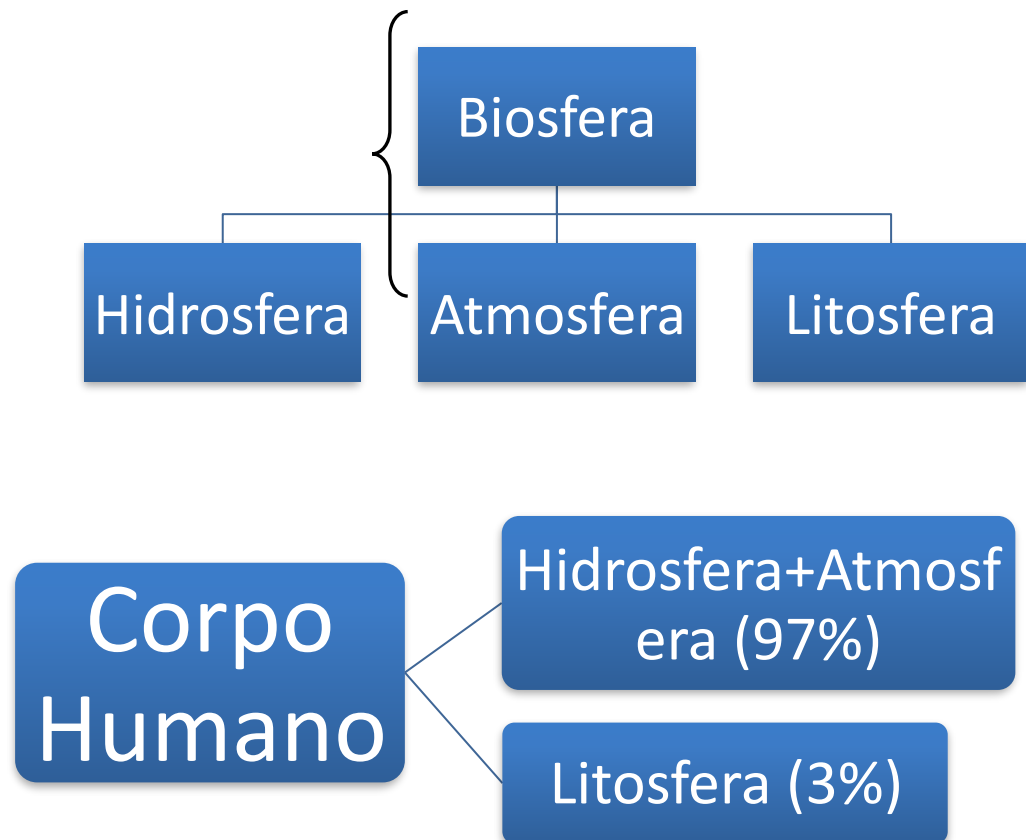


Abundâncias relativas dos elementos químicos: Somos filhos da Terra ou do Cosmos?

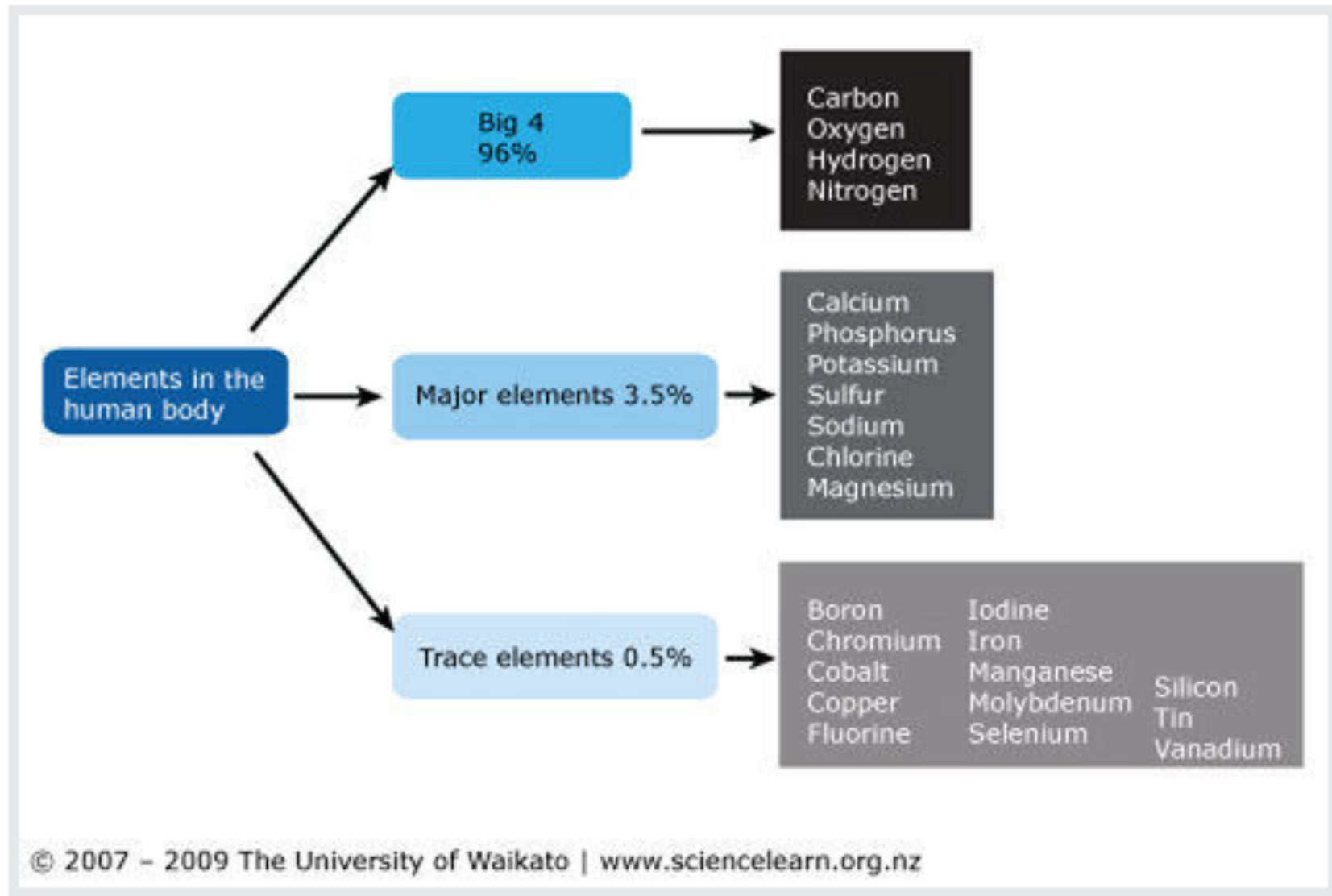
Human Body	Earth Crust	Cosmic
H 247	O 100	H 21 900
O 100	Si 59.6	O 100
C 37.3	Al 16.8	C 53.7
N 5.49	Fe 9.6	N 13.2
Ca 1.22	Ca 7.5	Mg 7.41
P 0.86	Na 5.3	Si 7.10
Cl 0.31	K 5.3	Fe 6.17
K 0.24	Mg 4.7	S 3.16
S 0.20	Ti 1.1	Al 0.58
Na 0.12	H 0.4	Ca 0.43
Mg 0.04	C 0.4	Na 0.41

Refs.: Lehninger 2000 (human body and Earth crust abundances); Asplund, Grevesse & Sauval 2004 (C, N, and O are solar photospheric values, the other elements are solar system meteoritic values)

Os elementos químicos presentes em nosso corpo hoje foram formados no interior estelar



Nós e a química do Universo





Compostos químicos pré-bióticos são comuns no Universo e as quantidades adequadas de energias estão disponíveis desde o primeiro bilhão de anos

QUANTIDADE
ABUNDANTE DE
“BUILDING BLOCKS”



PROBABILIDADE QUASE
INEXISTENTE (10^{100}) DE
AUTO-MONTAGEM
MOLECULAR AO ACASO

Uma vez presente na Terra, a vida não se extinguiu mais, evoluindo (seja por complexidade, seja por adaptabilidade) desde então!



A complexidade química da vida

A complexidade química da vida

“Tijolos químicos” da vida

- ✓ Hidrogênio (H)
- ✓ Carbono (C)
- ✓ Nitrogênio (N)
- ✓ Oxigênio (O)
- ✓ Enxofre (S)
- ✓ Ferro (Fe)
- ✓ Magnésio (Mg)
- ✓ Fósforo (P)



A complexidade química da vida

“Tijolos químicos” da vida

- ✓ Hidrogênio (H)
- ✓ Carbono (C)
- ✓ Nitrogênio (N)
- ✓ Oxigênio (O)
- ✓ Enxofre (S)
- ✓ Ferro (Fe)
- ✓ Magnésio (Mg)
- ✓ Fósforo (P)

Assentados no sentido do aumento de complexidade!

- ✓ 20 aminoácidos $\Rightarrow$ todas as proteínas
- ✓ 4 nucleobases $\Rightarrow$ todo o DNA
- ✓ precursores do acetato (isopentenil-pirofosfato) $\Rightarrow$ lipídios $\Rightarrow$ Classe importante na formação de membranas

O princípio do LEGO®



A complexidade química da vida

“Tijolos químicos” da vida

- ✓ Hidrogênio (H)
- ✓ Carbono (C)
- ✓ Nitrogênio (N)
- ✓ Oxigênio (O)
- ✓ Enxofre (S)
- ✓ Ferro (Fe)
- ✓ Magnésio (Mg)
- ✓ Fósforo (P)

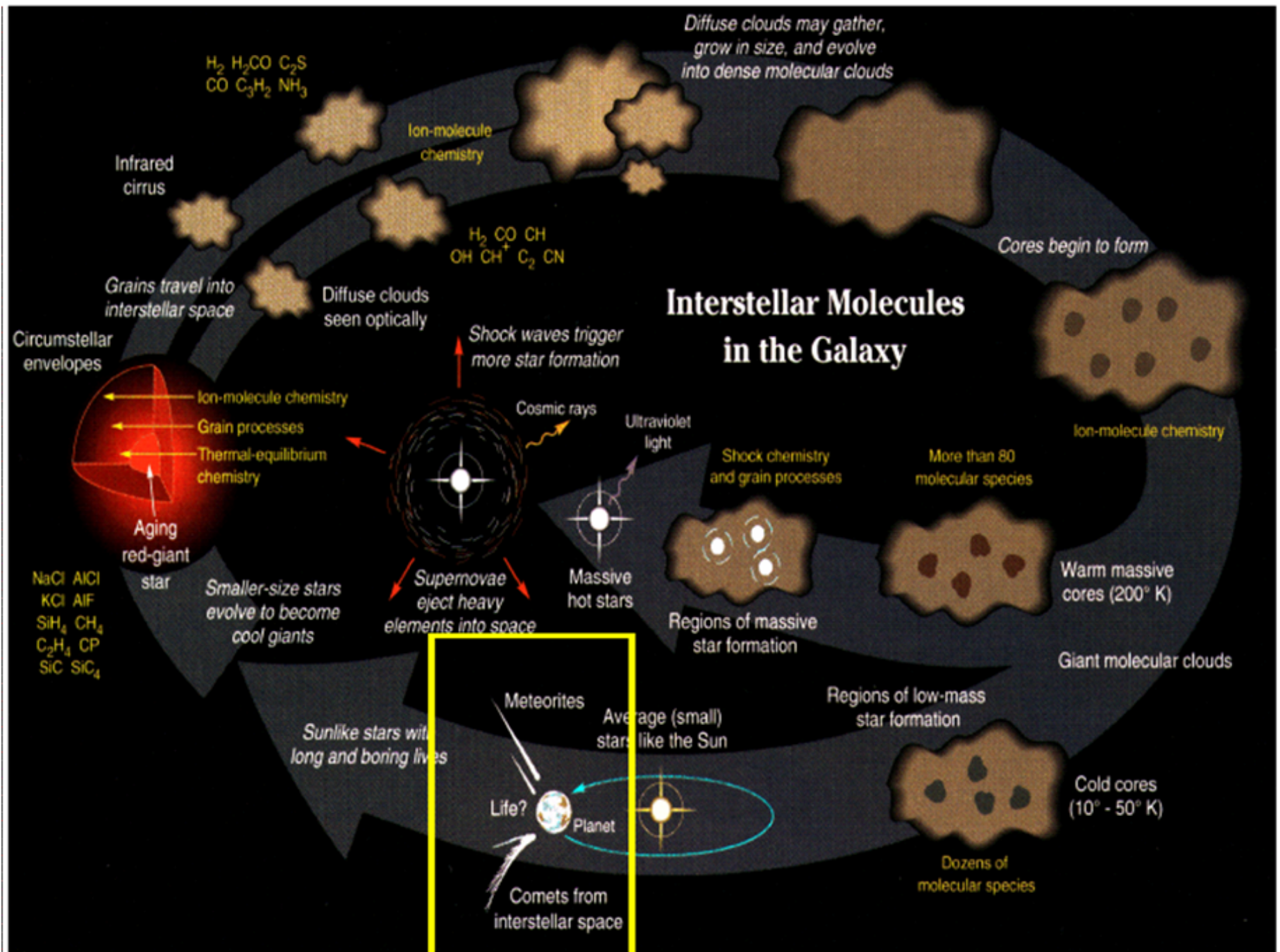
Eles formam **aminoácidos**,
açúcares e nucleotídeos, que,
 por sua vez, formam os
polímeros orgânicos
 necessários à vida:
polissacarídeos, proteínas e
ácidos nucleicos

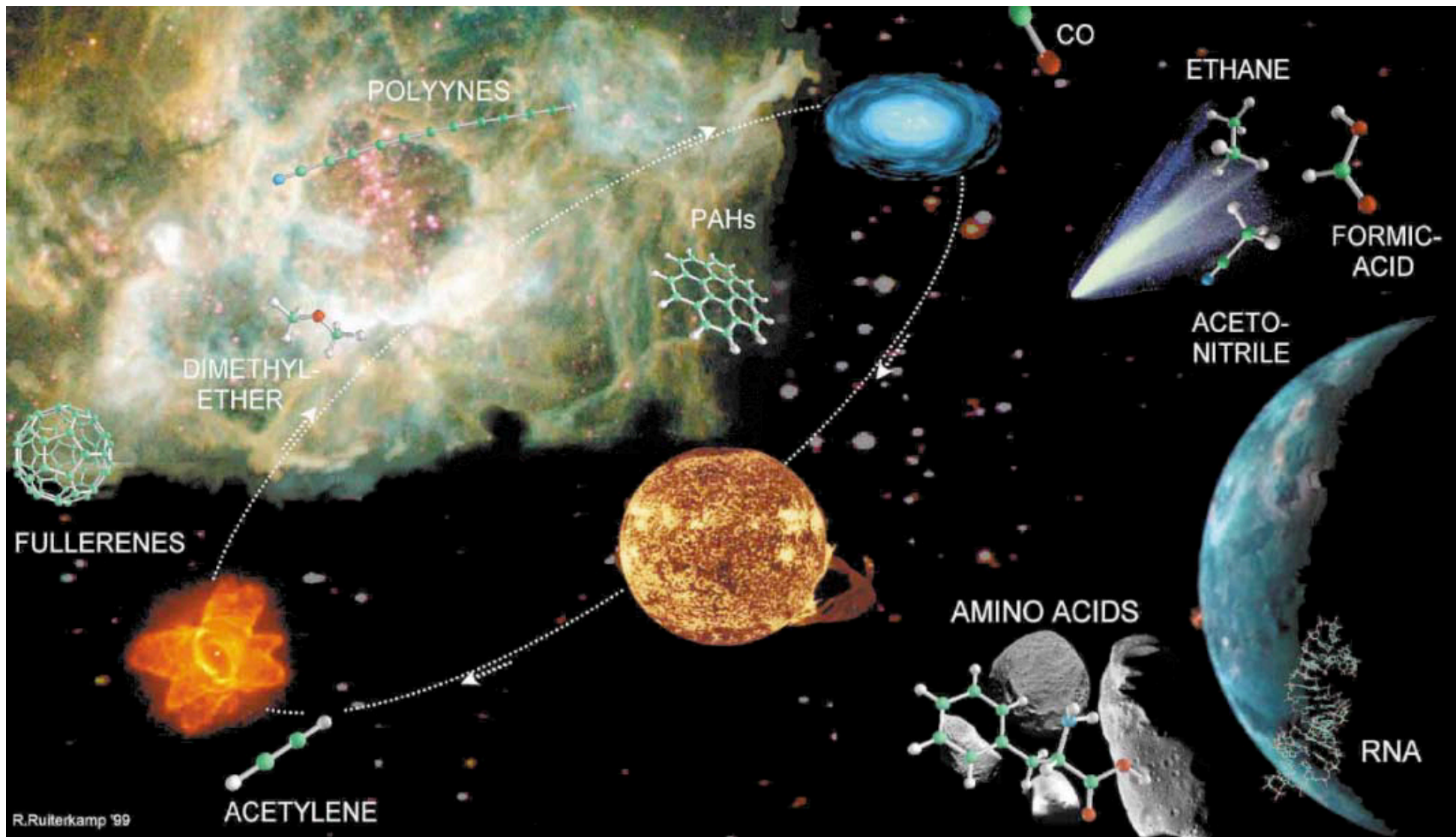
Assentados no sentido do aumento de complexidade!

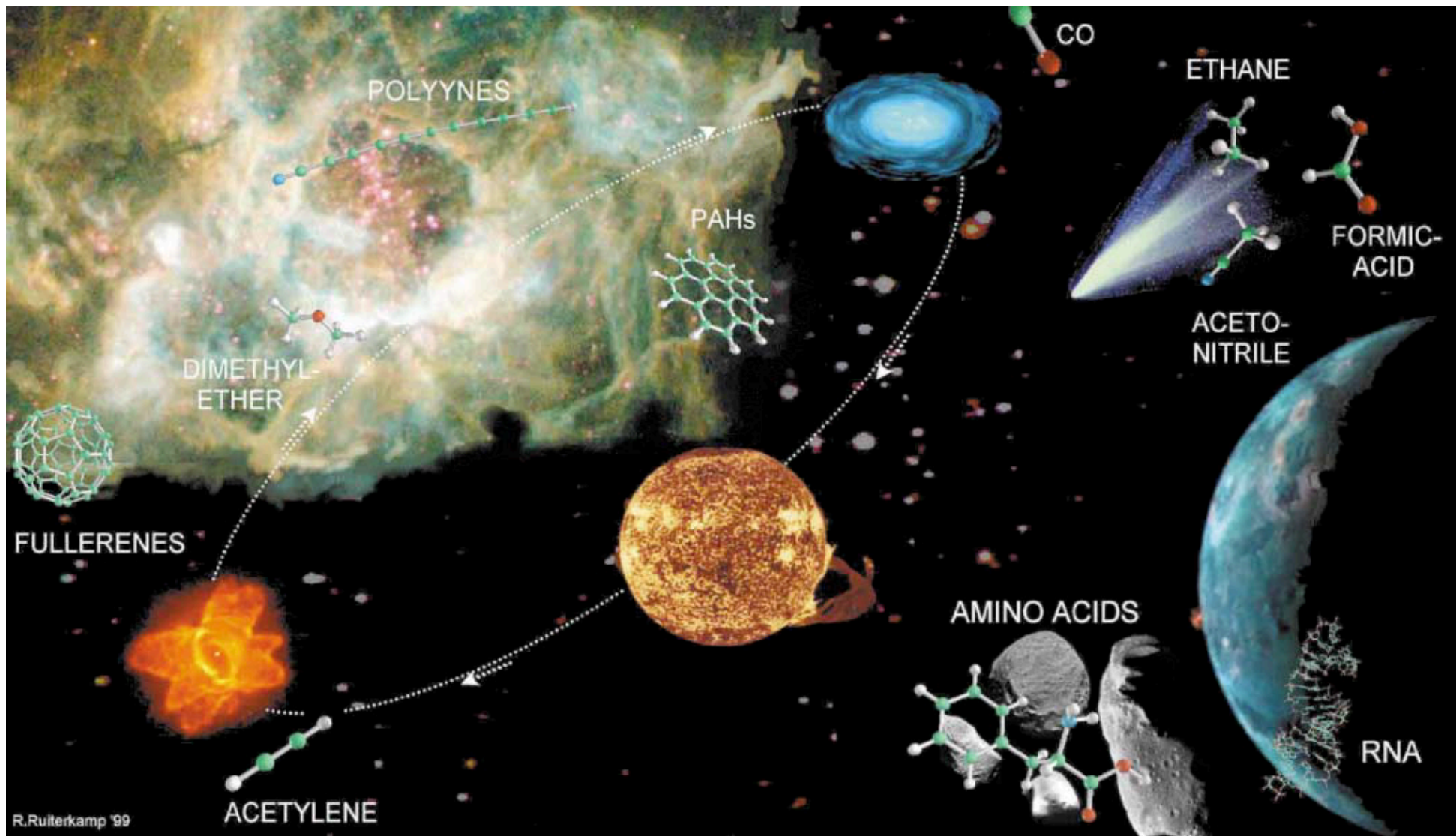
- ✓ 20 aminoácidos $\Rightarrow$ todas as proteínas
- ✓ 4 nucleobases $\Rightarrow$ todo o DNA
- ✓ precursores do acetato (isopentenil-pirofosfato) $\Rightarrow$
 lipídios $\Rightarrow$ Classe importante na formação de membranas

O princípio do LEGO®









- Da ordem de 190 moléculas encontradas no meio interestelar, variando de 2 a 13 átomos
- Moléculas aromáticas (anéis de C) foram encontradas na nossa Galáxia e em galáxias vizinhas
- Dentre as 190, muitas são moléculas essenciais para a química orgânica
- Ref: <http://www.astrochemistry.net>



Astroquímica: Observação x Teoria

- ☑ Observações astronômicas em vários comprimentos de onda (principalmente rádio e IV)
- ☑ Determinação de parâmetros físicos e físico-químicos importantes das regiões de interesse (temperatura, densidade numérica dos gases, etc.)
- ☑ Necessário esforço conjunto para tratamento e análise da grande quantidade de dados disponíveis (conhecimento e experiência em obter espectros e manusear softwares de redução de dados, com o objetivo de identificar novas moléculas e íons moleculares em objetos de interesse).
- ☑ Identificação e determinação de NH_2CHO (formamida), por Mendoza et al. (2014), com dados do telescópio Iram 30.
- ☑ Composto importante na síntese de aminoácidos e proteínas

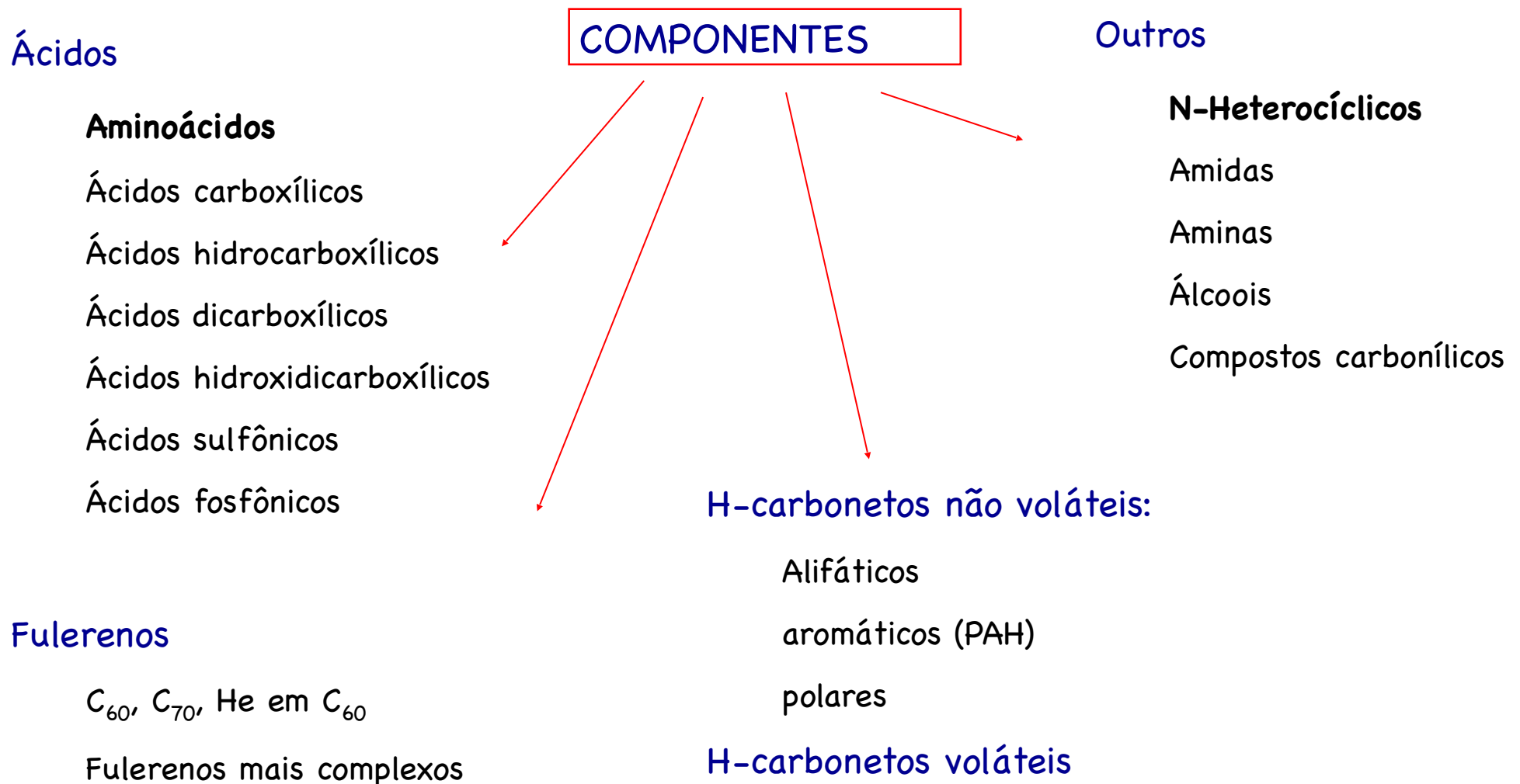


Astroquímica: observação x Teoria

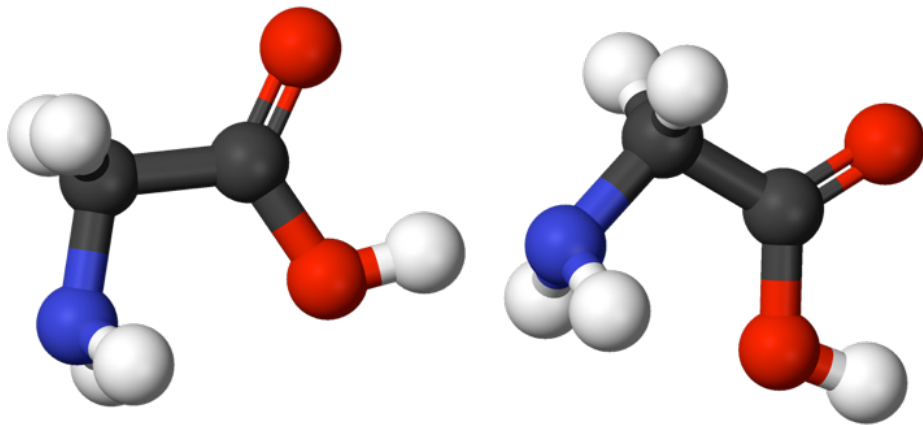
- ☑ Desenvolvimento de modelos para descrever diferentes cenários físico-químicos
- ☑ A estrutura e a estabilidade de íons moleculares têm sido investigadas empregando métodos da química quântica para conhecer as espécies moleculares mais estáveis e suas contribuições para a química em ambientes astrofísicos (Fantuzzi et al., 2012).
- ☑ Modelos cinéticos de reações químicas de formação de moléculas em atmosferas de exoplanetas permitem estimar sua produção para alguns casos concretos como o do planeta HD209458b.

Material orgânico encontrado em meteoritos

Conteúdo de carbono: > 3% (por peso); fração solúvel < 30% do total de carbono



Os resultados da Stardust (19/08/2009)



- 📌 Glicina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) encontrada na região de gás e poeira que circunda o núcleo gelado do cometa Wild-2
- 📌 Encontrada anteriormente em regiões de formação estelar
- 📌 O menor dos 20 aminoácidos a vida



Table 1: As 151 moléculas detectadas no espaço, em ordem crescente de massa.

Espécie	Massa	Espécie	Massa	Espécie	Massa	Espécie	Massa
H ₂	2	NO	30	HOCO ⁺	45	CH ₃ CONH ₂	59
H ₃ ⁺	3	CF ⁺	31	NH ₂ CHO	45	HNCS	59
CH	13	CH ₃ NH ₂	31	PN	45	C ₃	60
CH ⁺	13	H ₃ CO ⁺	31	AlF	46	CH ₂ OHCHO	60
CH ₂	14	HNO	31	C ₂ H ₂ OH	46	CH ₃ COOH	60
CH ₃	15	CH ₃ OH	32	CH ₃ OCH ₃	46	HCOOCH ₃	60
NH	15	SiH ₄	32	H ₂ CS	46	OCS	60
CH ₄	16	HS	33	HCOOH	46	SiS	60
NH ₂	16	HS ⁺	33	NS	46	C ₃ H	61
NH ₃	17	H ₂ S	34	CH ₃ SH	48	AlCl	62
OH	17	H ₂ S ⁺	34	SO	48	HOCH ₂ CH ₂ OH	62
OH ⁺	17	C ₃	36	SO ⁺	48	HC ₄ N	63
H ₂ O	18	HCl	36	C ₄ H	49	CH ₃ C ₄ H	64
H ₂ O ⁺	18	o-C ₃ H	37	C ₄ H ⁻	49	S ₂	64
NH ₄ ⁺	18	l-C ₃ H	37	NaCN	49	SiC ₃	64
H ₃ O ⁺	19	o-C ₃ H ₂	38	C ₃ N	50	SO ₂	64
HF	20	H ₂ CCC	38	H ₂ CCCC	50	CH ₂ CCHCN	65
C ₂	24	HCCN	39	HCCCCH	50	CH ₃ C ₃ N	65
C ₂ H	25	C ₂ O	40	MgCN	50	C ₃ S	68
C ₂ H ₂	26	CH ₃ CN	40	MgNC	50	FeO	72
CN	26	CH ₃ CCH	40	HC ₃ N	51	C ₆ H	73
CN ⁺	26	SiC	40	HCCNC	51	C ₆ H ⁻	73
HCN	27	CH ₃ CN	41	HNCCC	51	C ₃ N	74
HNC	27	CH ₃ NC	41	o-SiC ₂	52	C ₆ H ₂	74
C ₂ H ₄	28	H ₂ CCO	42	C ₃ O	52	HCCCCCCH	74
CO	28	NH ₂ CN	42	H ₂ C ₃ N ⁺	52	HC ₃ N	75
CO ⁺	28	SiN	42	AlNC	53	KCl	75
H ₃ CN	28	CP	43	CH ₃ CHCN	53	NH ₂ CH ₂ COOH	75
HCNH ⁺	28	HNCO	43	o-H ₂ C ₃ O	54	SiC ₄	76
N ₂ ⁺	28	HNCO ⁻	43	HC ₂ CHO	54	C ₆ H ₆	78
CH ₂ NH	29	o-C ₂ H ₄ O	44	SiCN	54	C ₇ H	85
HCO	29	CH ₃ CHO	44	SiNC	54	CH ₃ C ₆ H	88
HCO ⁺	29	CO ₂	44	CH ₃ CH ₂ CN	55	C ₈ H	97
HN ₂ ⁺	29	CO ₂ ⁺	44	C ₂ S	56	C ₈ H ⁻	97
HOC ⁺	29	CS	44	C ₃ H ₄ O	56	HC ₇ N	99
SiH	29	N ₂ O	44	CH ₃ CH ₂ CHO	58	HC ₉ N	123
CH ₃ CH ₃	30	SiO	44	CH ₃ COCH ₃	58	HC ₁₁ N	147
H ₂ CO	30	HCS ⁺	45	NaCl	58		

Formamida

Ácido
acético

Etanol

Glicina

Benzeno

Table 1: As 151 moléculas detectadas no espaço, em ordem crescente de massa.

Espécie	Massa	Espécie	Massa	Espécie	Massa	Espécie	Massa
H ₂	2	NO	30	HOCO ⁺	45	CH ₃ CONH ₂	59
H ₃ ⁺	3	CF ⁺	31	NH ₂ CHO	45	HNCS	59
CH	13	CH ₃ NH ₂	31	PN	45	C ₃	60
CH ⁺	13	H ₃ CO ⁺	31	AlF	46	CH ₂ OHCHO	60
CH ₂	14	HNO	31	C ₂ H ₂ OH	46	CH ₃ COOH	60
CH ₃	15	CH ₃ OH	32	CH ₃ OCH ₃	46	HCOOCH ₃	60
NH	15	SiH ₄	32	H ₂ CS	46	OCS	60
CH ₄	16	HS	33	HCOOH	46	SIS	60
NH ₂	16	HS ⁺	33	NS	46	C ₃ H	61
NH ₃	17	H ₂ S	34	CH ₃ SH	48	AlCl	62
OH	17	H ₂ S ⁺	34	SO	48	HOCH ₂ CH ₂ OH	62
OH ⁺	17	C ₃	36	SO ⁺	48	HC ₄ N	63
H ₂ O	18	HCl	36	C ₄ H	49	CH ₃ C ₄ H	64
H ₂ O ⁺	18	c-C ₃ H	37	C ₄ H ⁻	49	S ₂	64
NH ₄ ⁺	18	l-C ₃ H	37	NaCN	49	SiC ₃	64
H ₃ O ⁺	19	c-C ₃ H ₂	38	C ₃ N	50	SO ₂	64
HF	20	H ₂ CCC	38	H ₂ CCCC	50	CH ₂ CCHCN	65
C ₂	24	HCCN	39	HCCOCH	50	CH ₃ C ₃ N	65
C ₂ H	25	C ₂ O	40	MgCN	50	C ₃ S	68
C ₂ H ₂	26	CH ₃ CN	40	MgNC	50	FeO	72
CN	26	CH ₃ OCH	40	HC ₃ N	51	C ₆ H	73
CN ⁺	26	SiC	40	HCCNC	51	C ₆ H ⁻	73
HCN	27	CH ₃ CN	41	HNCCC	51	C ₃ N	74
HNC	27	CH ₃ NC	41	c-SiC ₂	52	C ₆ H ₂	74
C ₂ H ₄	28	H ₂ CCO	42	C ₃ O	52	HCCCCCCH	74
CO	28	NH ₂ CN	42	H ₂ C ₃ N ⁺	52	HC ₃ N	75
CO ⁺	28	SiN	42	AlNC	53	KCl	75
H ₂ CN	28	CP	43	CH ₃ CHCN	53	NH ₂ CH ₂ COOH	75
HCNH ⁺	28	HNCO	43	c-H ₂ C ₃ O	54	SiC ₄	76
N ₂ ⁺	28	HNCO ⁻	43	HC ₂ CHO	54	C ₆ H ₆	78
CH ₂ NH	29	c-C ₂ H ₄ O	44	SiCN	54	C ₇ H	85
HCO	29	CH ₃ CHO	44	SiNC	54	CH ₃ C ₆ H	88
HCO ⁺	29	CO ₂	44	CH ₃ CH ₂ CN	55	C ₈ H	97
HN ₂ ⁺	29	CO ₂ ⁺	44	C ₂ S	56	C ₈ H ⁻	97
HOC ⁺	29	CS	44	C ₃ H ₄ O	56	HC ₇ N	99
SiH	29	N ₂ O	44	CH ₃ CH ₂ CHO	58	HC ₉ N	123
CH ₃ CH ₃	30	SiO	44	CH ₃ COCH ₃	58	HC ₁₁ N	147
H ₂ CO	30	HCS ⁺	45	NaCl	58		

Formamida

Ácido
acético

Etanol

Glicina

Benzeno

Até Novembro de 2014, foram encontradas cerca de 180 moléculas no meio interestelar e envoltórios estelares (151 listadas ao lado), 56 moléculas de origem extragaláctica e quase 800 espécies! Muitas delas desempenham um papel importante na bioquímica terrestre, entre ácidos, álcoois, cetonas, éteres, ésteres, aldeídos e açúcares.

Table 1: As 151 moléculas detectadas no espaço, em ordem crescente de massa.

Espécie	Massa	Espécie	Massa	Espécie	Massa	Espécie	Massa
H ₂	2	NO	30	HOCO ⁺	45	CH ₃ CONH ₂	59
H ₃ ⁺	3	CF ⁺	31	NH ₂ CHO	45	HNCS	59
CH	13	CH ₃ NH ₂	31	PN	45	C ₃	60
CH ⁺	13	H ₃ CO ⁺	31	AlF	46	CH ₂ OHCHO	60
CH ₂	14	HNO	31	C ₂ H ₂ OH	46	CH ₃ COOH	60
CH ₃	15	CH ₃ OH	32	CH ₃ OCH ₃	46	HCOOCH ₃	60
NH	15	SiH ₄	32	H ₂ CS	46	OCS	60
CH ₄	16	HS	33	HCOOH	46	SIS	60
NH ₂	16	HS ⁺	33	NS	46	C ₃ H	61
NH ₃	17	H ₂ S	34	CH ₃ SH	48	AlCl	62
OH	17	H ₂ S ⁺	34	SO	48	HOCH ₂ CH ₂ OH	62
OH ⁺	17	C ₃	36	SO ⁺	48	HC ₄ N	63
H ₂ O	18	HCl	36	C ₄ H	49	CH ₃ C ₄ H	64
H ₃ O ⁺	18	c-C ₃ H	37	C ₄ H ⁻	49	S ₂	64
NH ₄ ⁺	18	l-C ₃ H	37	NaCN	49	SiC ₃	64
H ₃ O ⁺	19	c-C ₃ H ₂	38	C ₃ N	50	SO ₂	64
HF	20	H ₂ CCC	38	H ₂ CCCC	50	CH ₂ CCHCN	65
C ₂	24	HCCN	39	HCCOCH	50	CH ₃ C ₃ N	65
C ₂ H	25	C ₂ O	40	MgCN	50	C ₃ S	68
C ₂ H ₂	26	CH ₃ CN	40	MgNC	50	FeO	72
CN	26	CH ₃ OCH	40	HC ₃ N	51	C ₆ H	73
CN ⁺	26	SiC	40	HCCNC	51	C ₆ H ⁻	73
HCN	27	CH ₃ CN	41	HNCCC	51	C ₃ N	74
HNC	27	CH ₃ NC	41	c-SiC ₂	52	C ₆ H ₂	74
C ₂ H ₄	28	H ₂ CCO	42	C ₃ O	52	HCCCCCCH	74
CO	28	NH ₂ CN	42	H ₂ C ₃ N ⁺	52	HC ₃ N	75
CO ⁺	28	SiN	42	AlNC	53	KCl	75
H ₂ CN	28	CP	43	CH ₃ CHCN	53	NH ₂ CH ₂ COOH	75
HCNH ⁺	28	HNCO	43	c-H ₂ C ₃ O	54	SiC ₄	76
N ₂ ⁺	28	HNCO ⁻	43	HC ₂ CHO	54	C ₆ H ₆	78
CH ₂ NH	29	c-C ₂ H ₄ O	44	SiCN	54	C ₇ H	85
HCO	30	CH ₃ CHO	44	SiNC	54	CH ₃ C ₂ H	88
HCO	30	SiO	44	CH ₃ COOCH ₃	88	HC ₄ H ₃	100
HN ₂ ⁺	30	HCS ⁺	45	NaCl	58		
HOC	30						
SiH	30						
CH ₃ C ₁₃	30						
H ₂ CO	30						

Formamida

Ácido
acético

Etanol

Glicina

Benzeno

Até Novembro de 2014, foram encontradas cerca de 180 moléculas no meio interestelar e envoltórios estelares (151 listadas ao lado), 56 moléculas de origem extragaláctica e quase 800 espécies! Muitas delas desempenham um papel importante na bioquímica terrestre, entre ácidos, álcoois, cetonas, éteres, ésteres, aldeídos e açúcares.

Álcool + açúcar + gelo + água + ... = ????

Inventário molecular

A maior parte dessas moléculas foi descoberta por suas assinaturas rotacionais (rádio e IV distante), com algumas detecções no IV próximo e visível

2 atoms	AlCl, AlF, AlO, C ₂ , CF ⁺ , CH, CH ⁺ , CN, CN ⁻ , CO, CO ⁺ , CP, CS, FeO, H ₂ , HCl, HCl ⁺ , HF, NH, KCl, N ₂ , NO, NS, NaCl, O ₂ , OH, OH ⁺ , PN, SH, SH ⁺ , SO, SO ⁺ , SiC, SiN, SiO, SiS, PO
3 atoms	AlNC, AlOH, C ₃ , C ₂ H, C ₂ O, C ₂ P, C ₂ S, CO ₂ , H ₃ ⁺ , CH ₂ , H ₂ Cl ⁺ , H ₂ O, H ₂ O ⁺ , HO ₂ , H ₂ S, HCN, HCO, HCO ⁺ , HCS ⁺ , HCP, HNC, HN ₂ ⁺ , HNO, HOC ⁺ , KCN, MgCN, NH ₂ , N ₂ H ⁺ , N ₂ O, NaCN, OCS, SO ₂ , c-SiC ₂ , SiCN, SiNC, FeCN
4 atoms	C ₂ H ₂ , l-C ₃ H, c-C ₃ H, C ₃ N, C ₃ O, C ₃ S, H ₃ O ⁺ , H ₂ O ₂ , H ₂ CN, H ₂ CO, H ₂ CS, HCCN, HCNH ⁺ , HCNO, HOCN, HOCO ⁺ , HNCO, HNCS, HSCN, NH ₃ , SiC ₃ , PH ₃
5 atoms	C ₅ , CH ₄ , c-C ₃ H ₂ , l-C ₃ H ₂ , H ₂ CCN, H ₂ C ₂ O, H ₂ CNH, H ₂ COH ⁺ , C ₄ H, C ₄ H ⁻ , HC ₃ N, HCCNC, HCOOH, NH ₂ CN, SiC ₄ , SiH ₄ , HCOCN, HC ₃ N ⁻ , HNCNH, CH ₃ O
6 atoms	c-H ₂ C ₃ O, C ₂ H ₄ , CH ₃ CN, CH ₃ NC, CH ₃ OH, CH ₃ SH, l-H ₂ C ₄ , HC ₃ NH ⁺ , HCONH ₂ , C ₅ H, HC ₂ CHO, HC ₄ N, CH ₂ CNH, C ₅ N ⁻ , HNCHCN
7 atoms	c-C ₂ H ₄ O, CH ₃ C ₂ H, H ₃ CNH ₂ , CH ₂ CHCN, H ₂ CHCOH, C ₆ H, C ₆ H ⁻ , HC ₄ CN, CH ₃ CHO, HC ₅ N ⁻
8 atoms	H ₃ CC ₂ CN, H ₂ COHCOH, CH ₃ OOCH, CH ₃ COOH, C ₆ H ₂ , CH ₂ CHCHO, CH ₂ CCHCN, C ₇ H, NH ₂ CH ₂ CN, CH ₃ CHNH
9 atoms	CH ₃ C ₄ H, CH ₃ OCH ₃ , CH ₃ CH ₂ CN, CH ₃ CONH ₂ , CH ₃ CH ₂ OH, C ₈ H, HC ₆ CN, C ₈ H ⁻ , CH ₂ CHCH ₃
> 9 atoms	CH ₃ COCH ₃ , CH ₃ CH ₂ CHO, CH ₃ C ₅ N, HC ₈ CN, CH ₃ C ₆ H, CH ₃ OC ₂ H ₅ , HC ₁₀ CN, C ₆ H ₆ , C ₂ H ₅ OCHO, C ₃ H ₇ CN, C ₆₀ , C ₇₀ , C ₆₀ ⁺
Deuterated	HD, H ₂ D ⁺ , HDO, D ₂ O, DCN, DCO, DNC, N ₂ D ⁺ , NHD ₂ , ND ₃ , HDCO, D ₂ CO, CH ₂ DCCH, CH ₃ CCD, D ₂ CS

Fonte: M. de Becker “Astrochemistry: the issue of molecular complexity” (arXiv: 1305.6243)

Inventário molecular

A maior parte dessas moléculas foi descoberta por suas assinaturas rotacionais (rádio e IV distante), com algumas detecções no IV próximo e visível

2 atoms	AlCl, AlF, AlO, C ₂ , CF ⁺ , CH, CH ⁺ , CN, CN ⁻ , CO, CO ⁺ , CP, CS, FeO, H ₂ , HCl, HCl ⁺ , HF, NH, KCl, N ₂ , NO, NS, NaCl, O ₂ , OH, OH ⁺ , PN, SH, SH ⁺ , SO, SO ⁺ , SiC, SiN, SiO, SiS, PO
3 atoms	AlNC, AlOH, C ₃ , C ₂ H, C ₂ O, C ₂ P, C ₂ S, CO ₂ , H ₃ ⁺ , CH ₂ , H ₂ Cl ⁺ , H ₂ O, H ₂ O ⁺ , HO ₂ , H ₂ S, HCN, HCO, HCO ⁺ , HCS ⁺ , HCP, HNC, HN ₂ ⁺ , HNO, HOC ⁺ , KCN, MgCN, NH ₂ , N ₂ H ⁺ , N ₂ O, NaCN, OCS, SO ₂ , c-SiC ₂ , SiCN, SiNC, FeCN
4 atoms	C ₂ H ₂ , l-C ₃ H, c-C ₃ H, C ₃ N, C ₃ O, C ₃ S, H ₃ O ⁺ , H ₂ O ₂ , H ₂ CN, H ₂ CO, H ₂ CS, HCCN, HCNH ⁺ , HCNO, HOCN, HOCO ⁺ , HNCO, HNCS, HSCN, NH ₃ , SiC ₃ , PH ₃
5 atoms	C ₅ , CH ₄ , c-C ₃ H ₂ , l-C ₃ H ₂ , H ₂ CCN, H ₂ C ₂ O, H ₂ CNH, H ₂ COH ⁺ , C ₄ H, C ₄ H ⁻ , HC ₃ N, HCCNC, HCOOH, NH ₂ CN, SiC ₄ , SiH ₄ , HCOCN, HC ₃ N ⁻ , HNCNH, CH ₃ O
6 atoms	c-H ₂ C ₃ O, C ₂ H ₄ , CH ₃ CN, CH ₃ NC, CH ₃ OH, CH ₃ SH, l-H ₂ C ₄ , HC ₃ NH ⁺ , HCONH ₂ , C ₅ H, HC ₂ CHO, HC ₄ N, CH ₂ CNH, C ₅ N ⁻ , HNCHCN
7 atoms	c-C ₂ H ₄ O, CH ₃ C ₂ H, H ₃ CNH ₂ , CH ₂ CHCN, H ₂ CHCOH, C ₆ H, C ₆ H ⁻ , HC ₄ CN, CH ₃ CHO, HC ₅ N ⁻
8 atoms	H ₃ CC ₂ CN, H ₂ COHCOH, CH ₃ OOCH, CH ₃ COOH, C ₆ H ₂ , CH ₂ CHCHO, CH ₂ CCHCN, C ₇ H, NH ₂ CH ₂ CN, CH ₃ CHNH
9 atoms	CH ₃ C ₄ H, CH ₃ OCH ₃ , CH ₃ CH ₂ CN, CH ₃ CONH ₂ , CH ₃ CH ₂ OH, C ₈ H, HC ₆ CN, C ₈ H ⁻ , CH ₂ CHCH ₃
> 9 atoms	CH ₃ COCH ₃ , CH ₃ CH ₂ CHO, CH ₃ C ₅ N, HC ₈ CN, CH ₃ C ₆ H, CH ₃ OC ₂ H ₅ , HC ₁₀ CN, C ₆ H ₆ , C ₂ H ₅ OCHO, C ₃ H ₇ CN, C ₆₀ , C ₇₀ , C ₆₀ ⁺
Deuterated	HD, H ₂ D ⁺ , HDO, D ₂ O, DCN, DCO, DNC, N ₂ D ⁺ , NHD ₂ , ND ₃ , HDCO, D ₂ CO, CH ₂ DCCH, CH ₃ CCD, D ₂ CS

Como atingir as condições para este aumento de complexidade no Cosmos?

Fonte: M. de Becker "Astrochemistry: the issue of molecular complexity" (arXiv: 1305.6243)



Moléculas orgânicas com grupos funcionais

- Methanol. This is the most simple organic compound containing an hydroxyl group. It has been detected in the interstellar medium by Ball et al. (1970).
- Ethanol. Ethylic alcohol have been detected in the 70's (Zuckerman et al., 1975).
- Dimethylether. This is the simplest molecule containing an ether function. Snyder et al. (1974) reported on its presence in the Orion Nebula. The probable formation mechanism of this molecule has been discussed by Peeters et al. (2006).
- Metanethiol. This is the simplest mercaptan, i.e. an organic molecule containing a thiol functional group. The detection of this molecule in the interstellar medium was first reported by Linke et al. (1979).
- Cyanomethane. This is the smallest organic molecule found in the ISM containing a nitrile group. Cyanomethane has been detected in molecular clouds by Solomon et al. (1971).
- Cyanodecapentayne. The longest polyiyne (HC_{11}N) has been firmly identified in the ISM by (Bell et al., 1997).
- Formaldehyde. This is the simplest molecule containing an aldehyde functional group. It is found in many astrophysical environments, and its first detection was reported by Snyder et al. (1969).
- Acetaldehyde. This is the equivalent of the formaldehyde, but with a hydrogen substituted by a methyl group. Several studies led to the detection of this molecule in the interstellar medium (Gottlieb, 1973; Fourikis et al., 1974a; Gilmore et al., 1976).



Moléculas orgânicas com grupos funcionais

- Formic acid. This is the simplest carboxylic acid. It has been detected in the interstellar medium by Zuckerman et al. (1971) and Winnewisser & Churchwell (1975).
- Acetic acid. The discovery of acetic acid by Mehringer et al. (1997) added a new chemical species from the class of carboxylic acids in the census of interstellar molecules.
- Acetone. This is the simplest organic molecule including a ketone functional group. This molecule has been reported in the interstellar medium by Combes et al. (1987) and Snyder et al. (2002).
- Methylformate. This is the simplest organic compound including an ester functional group. Its presence has been reported in the direction of the Galactic Center by Brown et al. (1975) and Churchwell & Winnewisser (1975).
- Formamide. This is the simplest organic molecule including an amide functional group. Its detection dates back in the early 70's (Rubin et al., 1971).
- Methylamine. This is the simplest primary amine. Its presence has been reported in various places of the interstellar medium (Kaifu et al., 1974; Fourikis et al., 1974b).
- Ketenimine. This molecule is simultaneously a representant of the classes of imines and ketenes. Its was discovered in a star forming region by Lovas et al. (2006).



Regiões de interesse astroquímico

- ☑ Nuvens moleculares
- ☑ Aglomerados jovens
- ☑ Nebulosas planetárias
- ☑ **Discos protoplanetários**
- ☑ **Cometas e asteróides**
- ☑ Observáveis de interesse: moléculas de até 6 átomos (e.g., CO, CO₂, CN, HCN, HNC, H₂CO, C₂H, C₂H₂, CS, OH, HCO⁺, DCO⁺, N₂H⁺ e vapor de água)



Complexidade astroquímica

- ☑ Requisitos: # átomos constituintes, # e diversidade dos grupos funcionais e a presença (talvez) de centros estereogênicos
- ☑ Correlação alta entre complexidade estrutural molecular e a capacidade desta molécula de envolver-se em reações químicas de diversos tipos
- ☑ Complexidade molecular => propriedades emergentes de sistemas químicos

Ref.: M. de Becker “Astrochemistry: the issue of molecular complexity” (arXiv: 1305.6243)



O Meio interestelar

- ☑ Constituição: átomos neutros, íons atômicos, elétrons, moléculas (neutras e ionizadas), poeira
- ☑ Baixas temperaturas cinéticas x complexidade observada
- ☑ Fases: gasosa e de grão
 - ✓ Grãos são catalizadores de alta eficiência das reações de cinética química no MI
- ☑ Cinética química no MI
 - ✓ Densidade: 10^2 cm^{-3} (nuvens moleculares) a 10^{12} cm^{-3} (env. circumstelares) $\Rightarrow$ baixas taxas de reação
 - ✓ Temperaturas: alguns K a algumas dezenas de K $\Rightarrow$ baixa energia de ativação (da ordem $e^{-E/kT}$)



Abordagens típicas

- ☑ Top-down: mais complexo para mais simples
- ☑ Bottom-up: mais simples para mais complexo
- ☑ Complementares para identificar a composição observada



Abordagem bottom-up

- ☑ Moléculas mais simples para mais complexas
 - ✓ Átomos – mol. diatômicas – mol. poliatômicas
 - ✓ Fase gasosa: pouco confinamento, mas ainda assim eficiente
 - ✓ Reações diversas permitem a construção de espécies poliatômicas

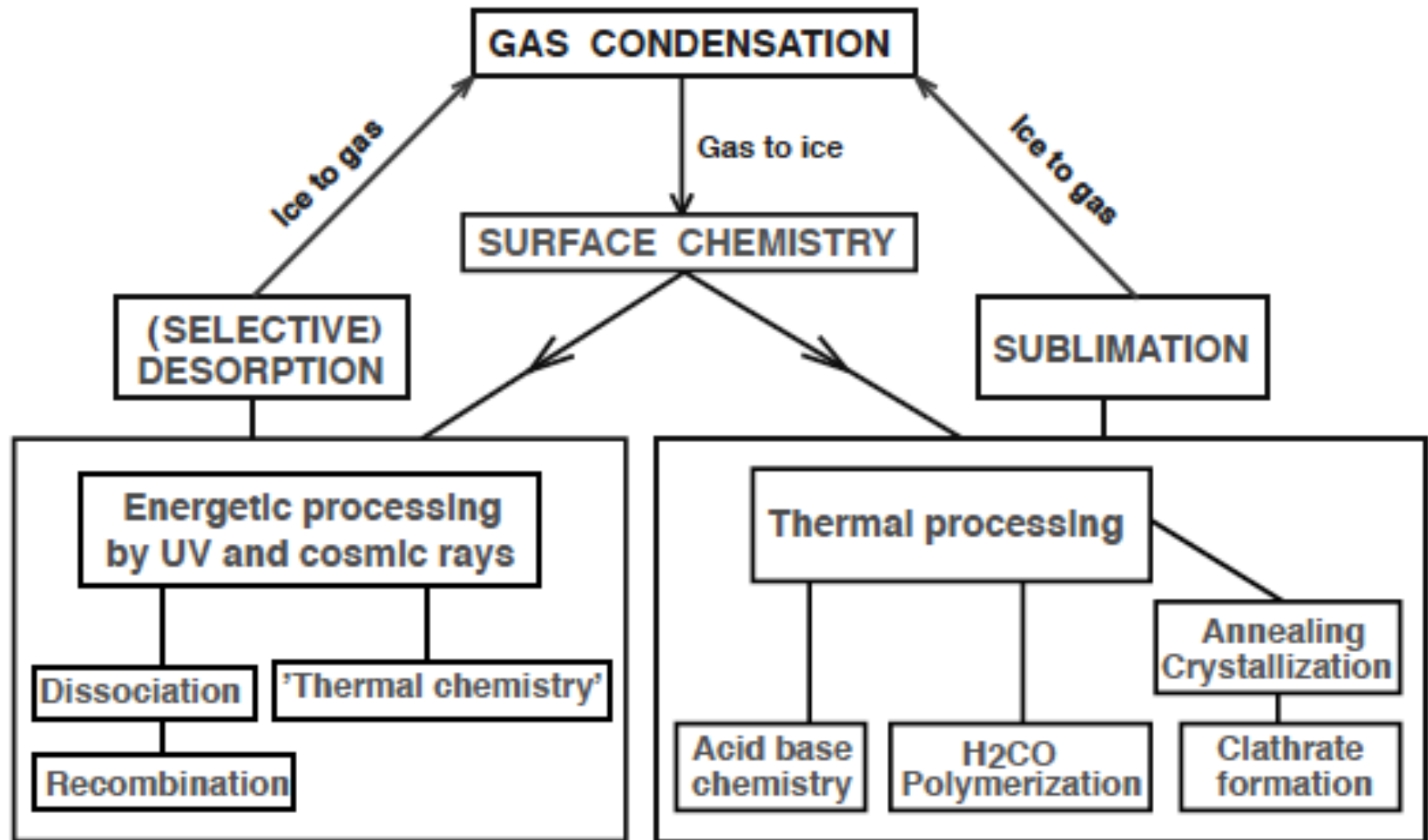


Abordagem top-down

- ☑ Moléculas mais complexas (biomoléculas??), buscando identificar os “tijolos” que as formaram
 - ✓ Carboidratos (**glicolaldeído**)
 - ✓ Bases nitrogenadas (moléculas heterocíclicas, p.ex., c- $C_2H_4O...$)
 - ✓ Aminoácidos (**aminoacetonitrila**, **glicina**)

Uracila foi encontrada em um meteorito, com a confirmação de sua origem extraterrestre graças a medidas de enriquecimento isotópico (Martins et al., Earth and Planetary Science Letters, 270, 130, 2008).

THE CYCLE OF ICE AND GAS IN DENSE CLOUDS



A fase gasosa

- ☑ Durante processos químicos/fotoquímicos, ocorre a formação e destruição de espécies, em vários tipos de reações (genéricas):

✓ reações unimoleculares: $A \rightarrow C$

$$-\frac{dn(A)}{dt} = \kappa n(A) = \frac{dn(C)}{dt}$$

✓ reações bimoleculares: $A + B \rightarrow C$

$$-\frac{dn(A)}{dt} = \kappa n(A)n(B) = \frac{dn(C)}{dt}$$

✓ reações multimolecular: $A + B + M \rightarrow C + M$

- ☑ Nas relações acima, as derivadas temporais representam taxas de reação e os fatores κ que precedem as densidades numéricas são as constantes cinéticas (coeficientes das taxas de reação)



Reações na fase gasosa

- ☑ Reiterando, os dois elementos essenciais para a cinética química no MI são:
 - ✓ Densidade: 10^2 cm^{-3} (nuvens moleculares) a 10^{12} cm^{-3} (env. Circumstelares)
 - Baixa probabilidade de interação $\Rightarrow$ baixas taxas de reação
 - ✓ Temperaturas: alguns K a algumas dezenas de K
 - Moléculas só existem em abundância em ambientes muito frios
 - Coeficientes de ativação k dependem criticamente da temperatura T : $k \propto T^{1/2} e^{-E_{\text{ativ}}/kT}$
 - Ambientes típicos: nuvens moleculares, com baixos valores para k e, como consequência, uma cinética química lenta



Alguns detalhes operacionais de modelagem da fase gasosa

In the context of astrochemical studies, it is also not relevant to establish complex reaction mechanisms or to derive heavy analytical expressions for reaction rate equations. Even when simple situations are considered, with only a small number of first or second order processes, analytical relations become rapidly too complex to be manipulated. The approach adopted consists therefore to derive numerical solutions for systems of equations involving many *elementary processes*, i.e. processes for which there is no identified intermediate process, occurring consecutively and/or in parallel. The complete problem consisting of determining abundances of many chemical species as a function of time is therefore split into a large number of simple problems, for which the solutions can be derived much more easily. For a given population of chemical species, a census of elementary processes has therefore to be made, with a priori knowledge of the related rate coefficients. Several kinds of elementary processes of common use in astrochemistry are discussed below. A discussion of some of these processes can be found for instance in Tielens (2005).

Reações na fase gasosa

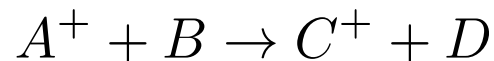
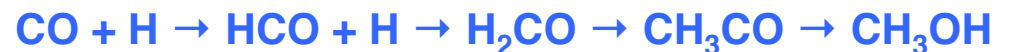
- ☑ Fotodissociação (principalmente causada por UV extremo)

- ☑ $A + B + h\nu \rightarrow \tilde{A} + B$



- ☑ $A + h\nu \rightarrow \tilde{A}^+ + e^-$ Reações neutro-neutro (em NM, só átomos ou radicais)

- ☑ $A + \tilde{B} \rightarrow C + D$ Reações íon-molécula



- ☑ Reações dissociativas por recombinação de e^-





A fase gasosa

- ☑ reações de transferência de carga

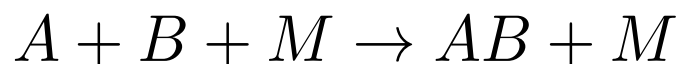
- ☑ reações de associação radiativa



- ☑ reações de destacamento associativo



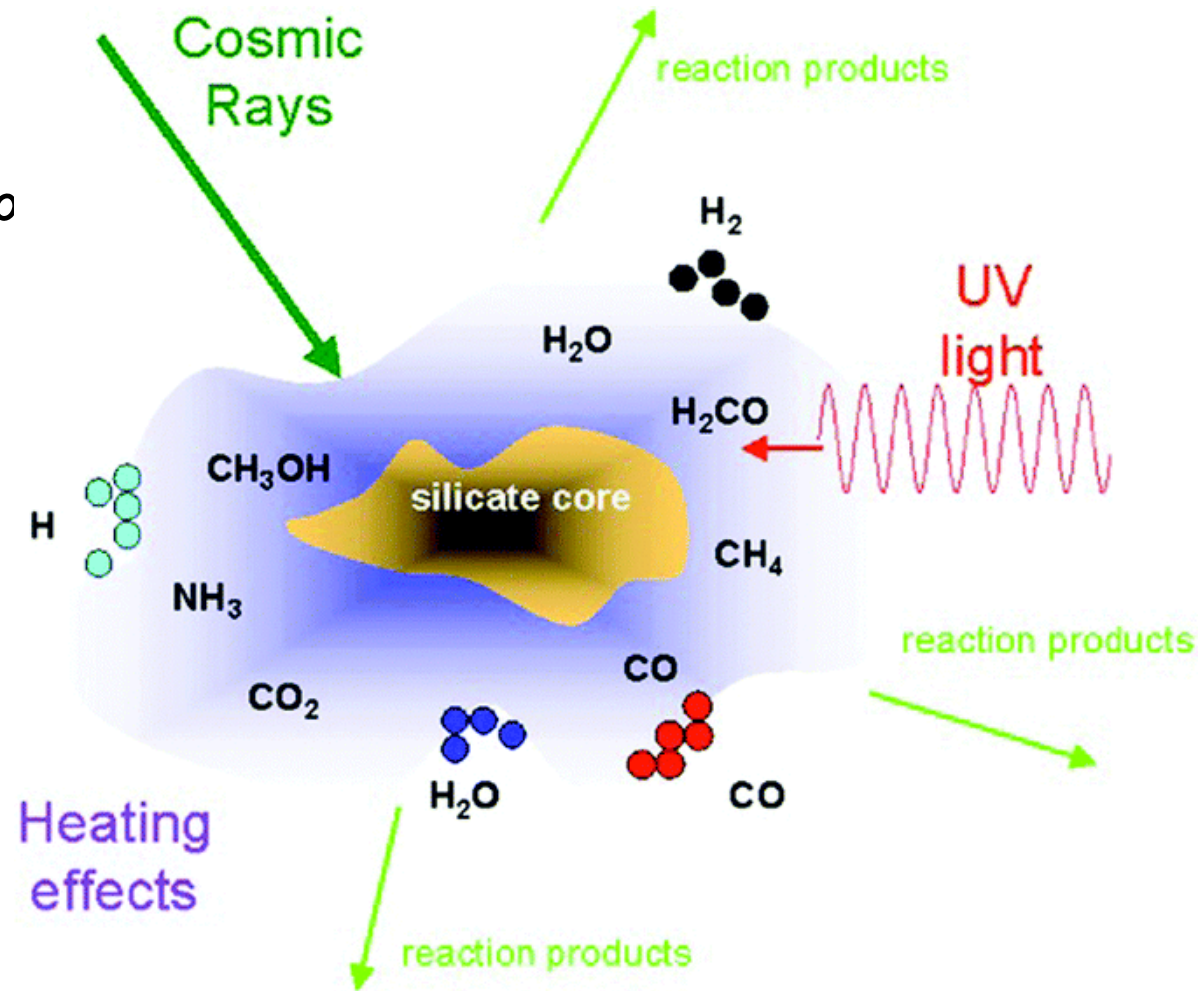
- ☑ reações de associação e dissociação colisional



- ☑ reações induzidas por raios cósmicos (eficiente em nuvens moleculares densas)

Grãos

- ☑ O “meio de cultura” cósmico por excelência
- ☑ Substrato estável para reações no meio interestelar
- ☑ Radiação X, UV e impacto de partículas carregadas
- ☑ A superfície irregular atua como catalisador para reações de hidrogenação ($A + H$), protonação ($A + H^+$) e oxigenação ($A + O$) entre espécies neutras
- ☑ Diminui a energia de ativação e aumenta a velocidade da reação





Grãos: componentes principais

- ☑ Composição química
 - ✓ Silicatos amorfos, corpos carbonáceos e outros corpos com Fe
 - ✓ refratários (não vaporizam abaixo de 1200 K), capturam quase 100% do Si, Mg e Fe; 70% do C; 30% do O disponível no meio em que são gerados
- ☑ Genericamente chamamos de “grãos” as fases abaixo:
 - ✓ Poeira interestelar
 - ✓ Gelo interestelar (é comum encontrar gelo recobrindo os grãos de poeira)



A fase de grão

☑ Reações típicas na superfície dos grãos

✓ Processo Langmuir-Hinshelwood

Accretion. Particles (atoms or molecules) migrate from the gas phase to the surface of dust grains and are adsorbed onto it.

Migration. Once the particles (adsorbates) are bound to the surface, they can migrate or diffuse over the surface. This mobility is important in order to allow the adsorbates to come together and to react.

Reaction. The reaction between adsorbates occurs when two reaction partners come close enough in order to interact and create new chemical bondings.

Ejection. The reaction products can be ejected from the dust grain and populate the gas phase.

✓ Eley-R superf

reações na



A poeira

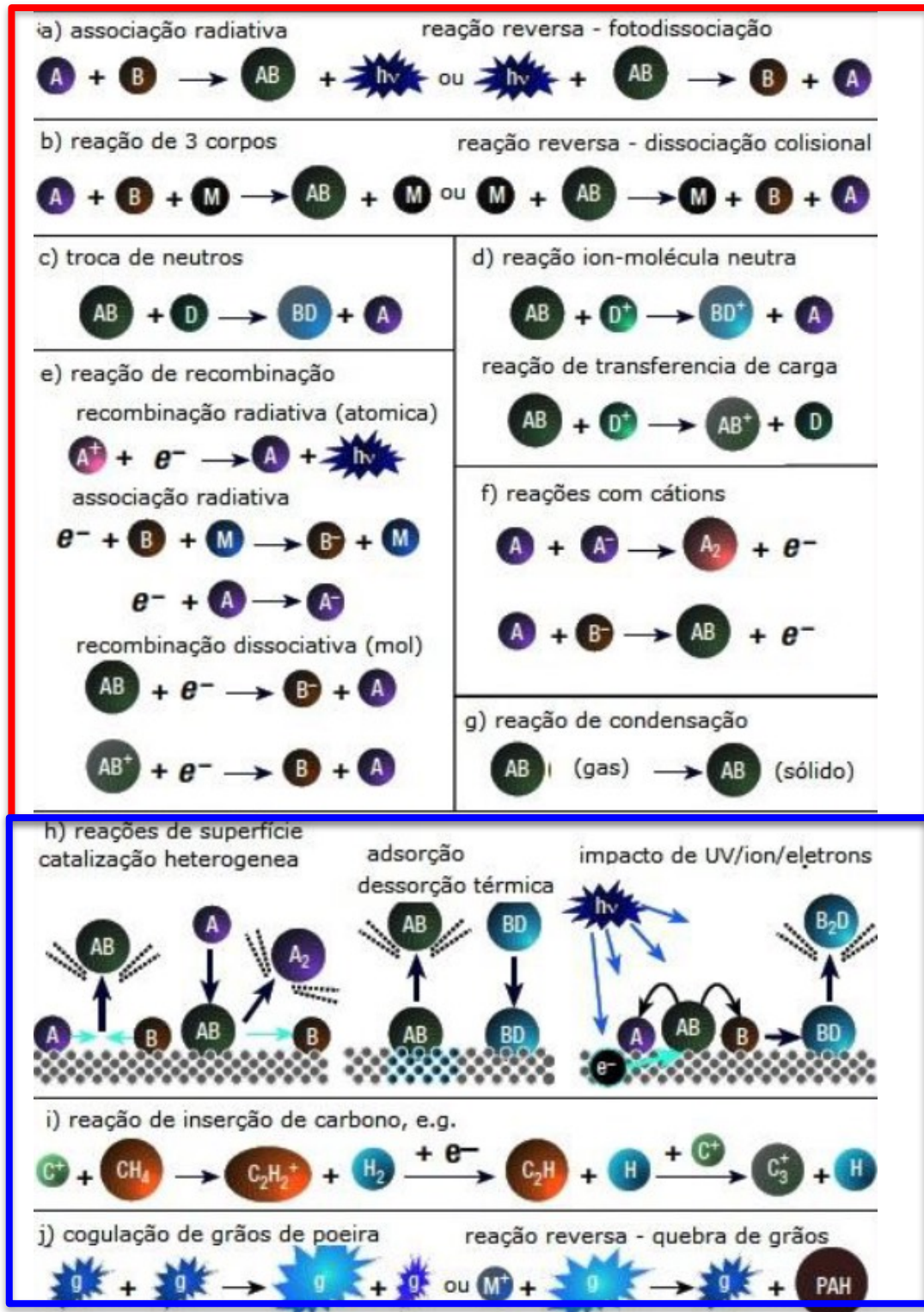
- ☑ Além de silicatos e carbonatos, existem, em menor escala, óxidos de Fe, carbeto, sulfeto e Fe metálico
- ☑ Dimensões: $a^{-3.5}$ (fração de μm a $\approx \text{cm}$) – os menores que $1 \mu\text{m}$ são responsáveis por espalhamento e absorção de UV
- ☑ Em temperaturas muito baixas os grãos são recobertos por mantos de gelo ≈ 100 mais espessos que seu diâmetro
- ☑ Muito mais do que catalisadores, grãos são “reservatórios químicos”
- ☑ Permitem reações com barreiras de ativação muito mais lentas e baixas do que na fase gasosa

Reações no MI

- ✓ Diversos canais e taxas são permitidos nas condições ambientais do meio interestelar

- ✓ Fase gasosa

- ✓ Fase de grão



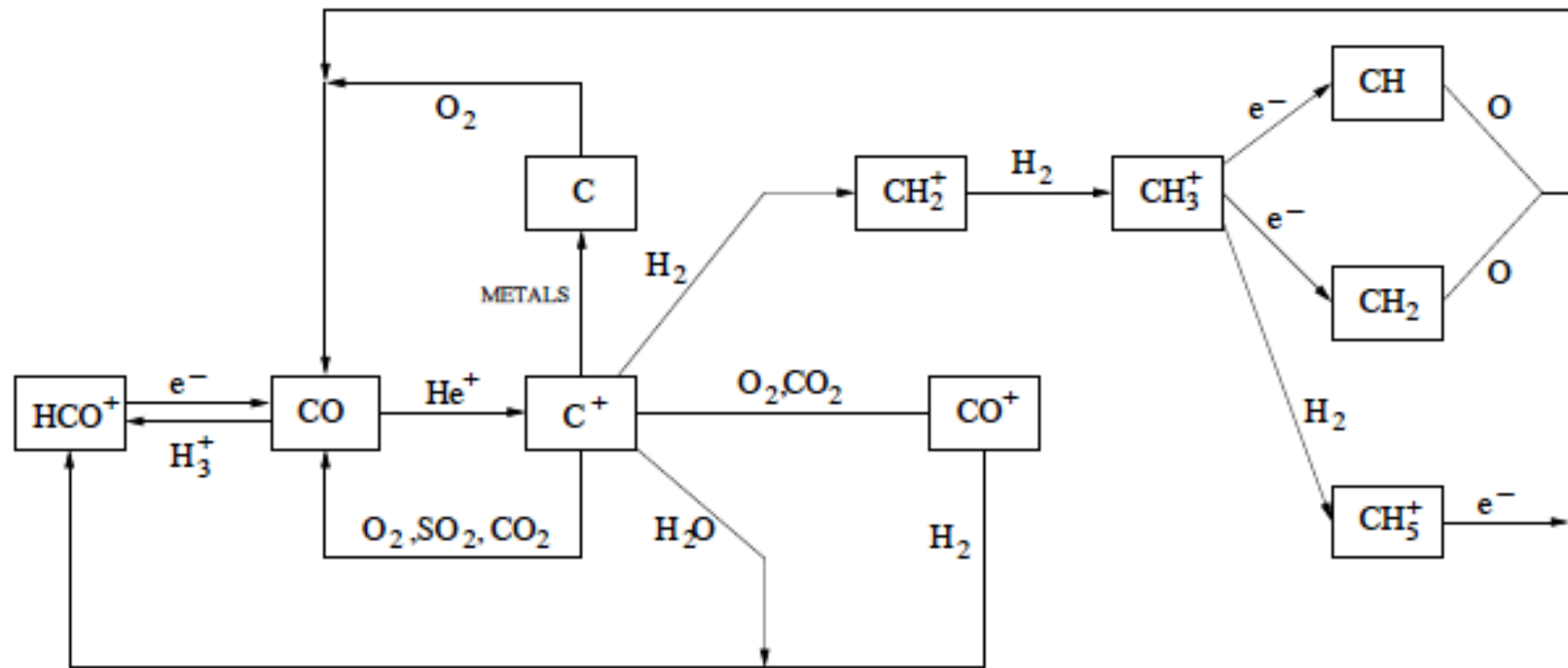


FIGURE 2. Simplified gas-phase chemical network including the main reactions involved in the formation and destruction of CO (adapted from Prasad & Huntress 1980a).

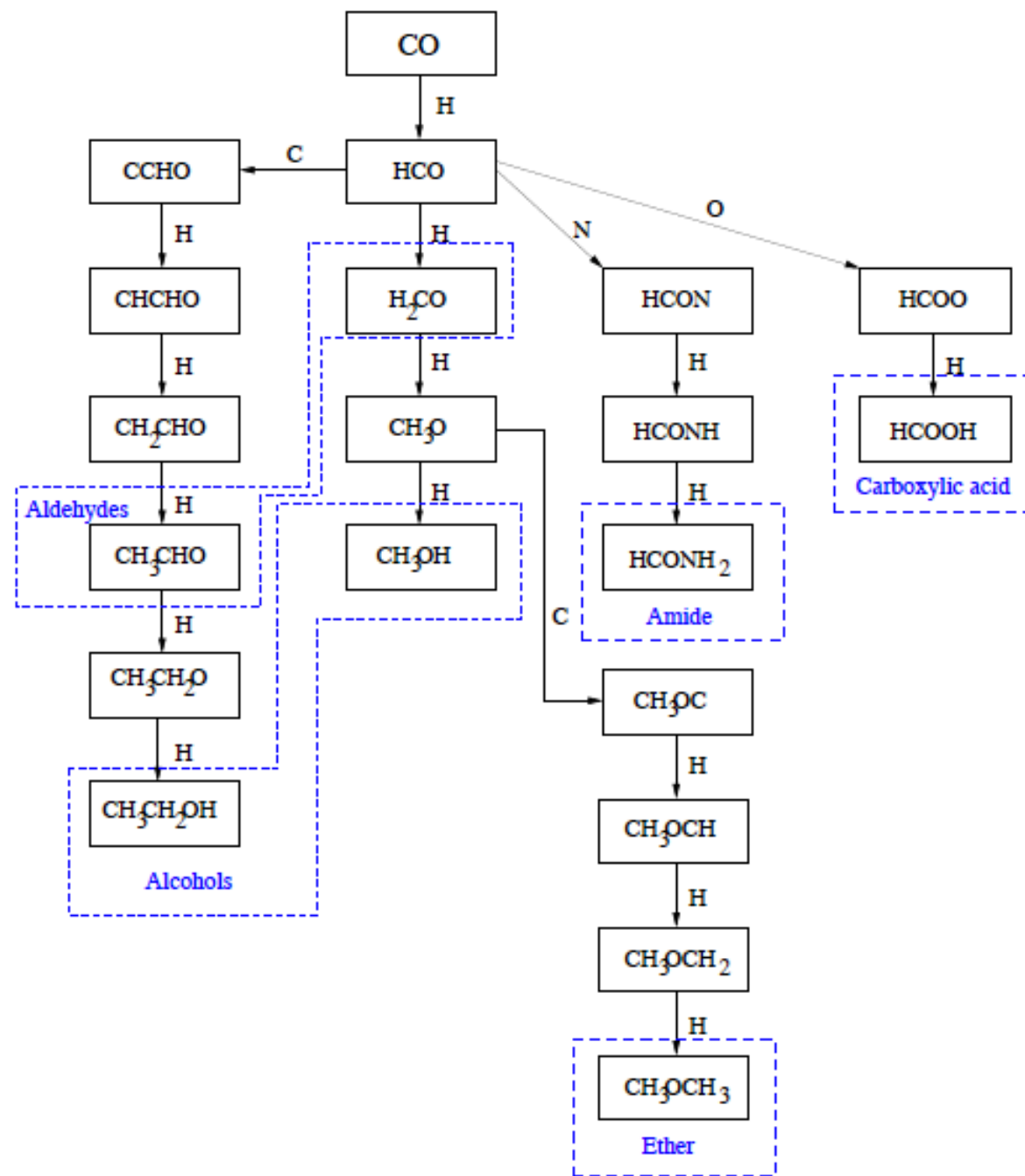


FIGURE 3. Simplified grain surface chemical network including reactions involving CO, along with some of its derivatives, with abundant mobile atomic species.

Fonte: M. de Becker "Astrochemistry: the issue of molecular complexity" (arXiv: 1305.6243)

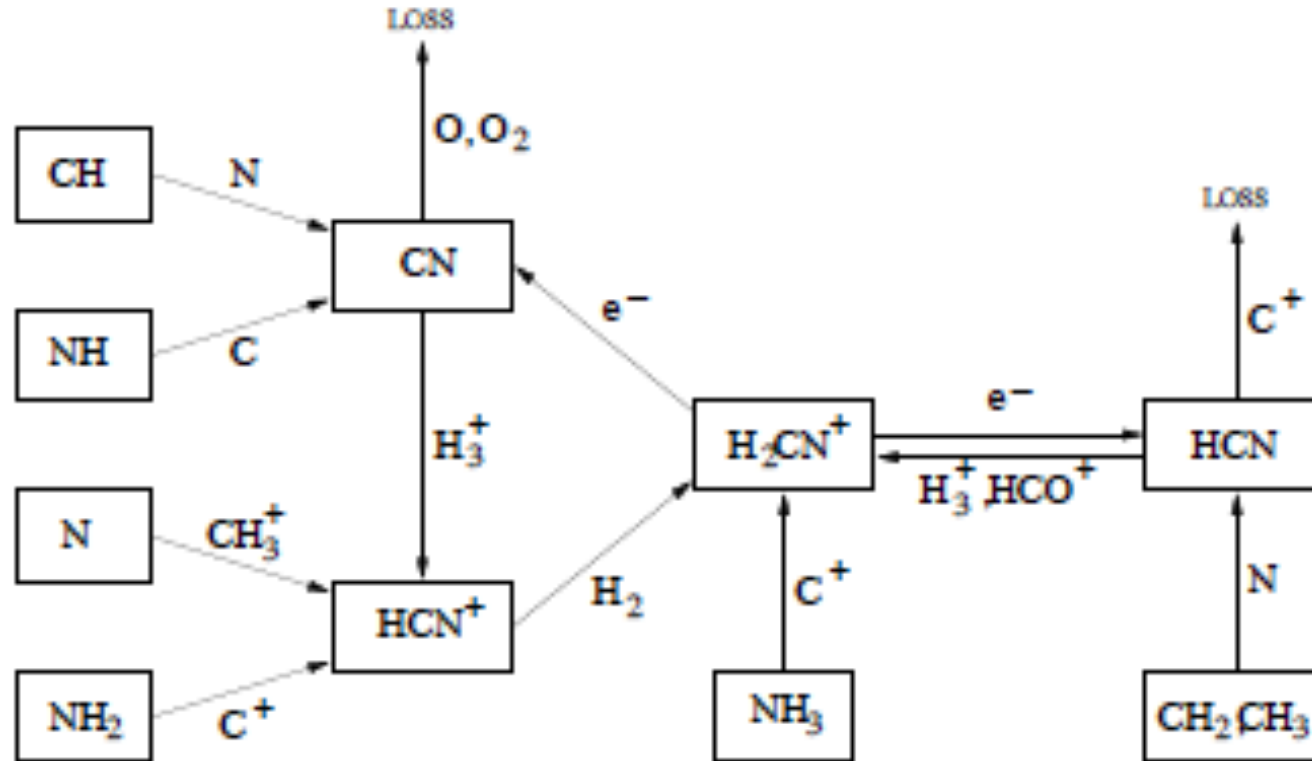
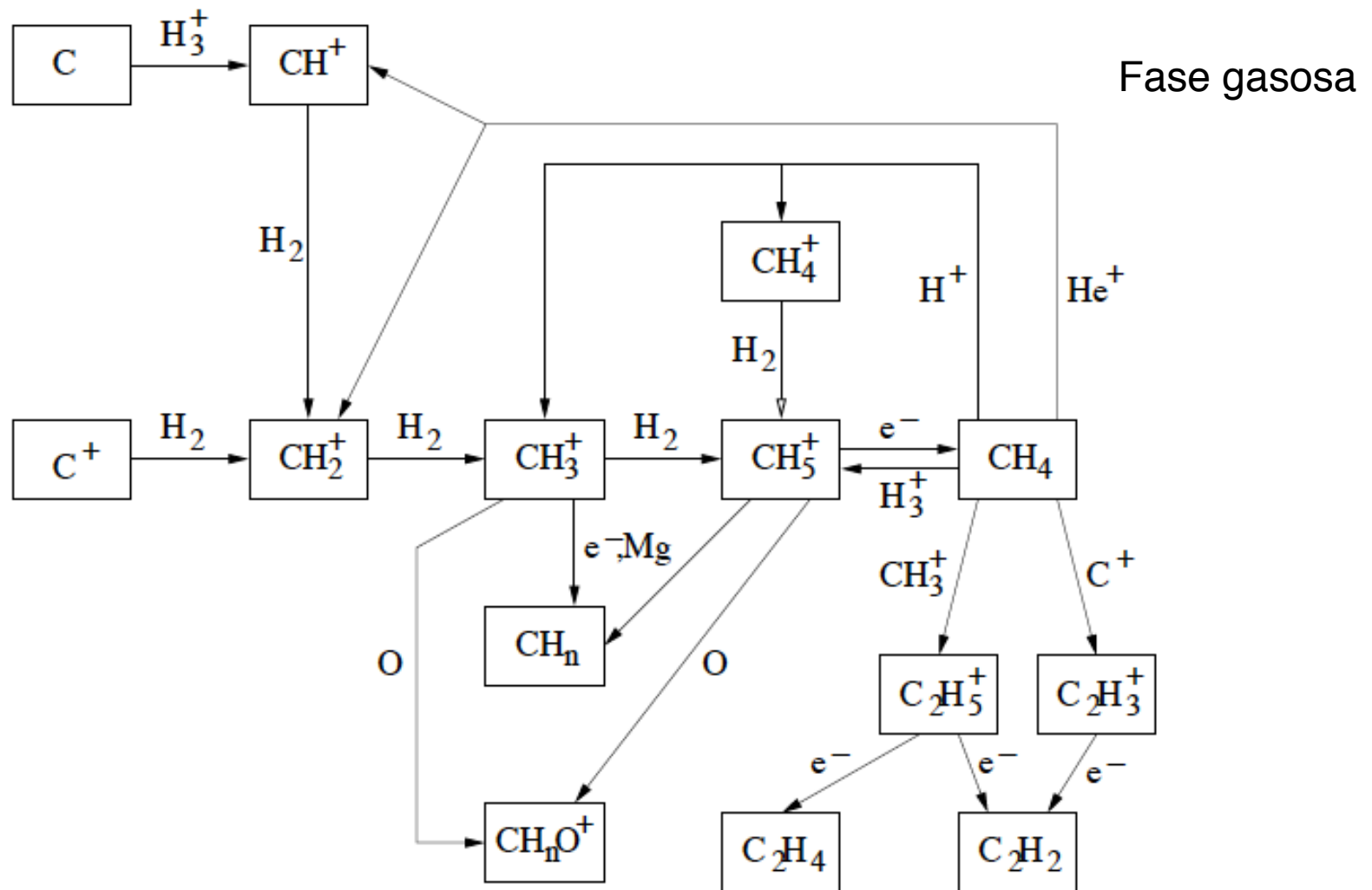


FIGURE 4. Simplified chemical network including the main reactions involved in the formation and destruction of cyanide and hydrogen cyanide (adapted from Prasad & Huntress 1980a).



Fonte: M. de Becker “Astrochemistry: the issue of molecular complexity” (arXiv: 1305.6243)



Abordagem top-down

- ☑ Mapear distribuição de moléculas mais complexas (biomoléculas??), buscando identificar os “tijolos” que as formaram
 - ✓ Carboidratos (**glicolaldeído**)
 - ✓ Bases nitrogenadas (moléculas heterocíclicas, p.ex., c- $C_2H_4O...$)
 - ✓ Aminoácidos (**aminoacetonitrila**, **glicina**)



Carboidratos

- ☑ Várias identificações no MI – glicolaldeído é a mais importante
- ☑ Processo de formação não é claramente estabelecido
 - ✓ Polimerização?
 - ✓ Reações baseadas em formaldeído (abundante no MI)
 - ✓ Local provável: superfície de grãos
 - ✓ Detecções confirmadas de polióis (moléculas com vários grupos OH, com propriedades semelhantes a carboidratos) em meteoritos (Cooper et al. 20010)



Bases nitrogenadas

- ☑ Algumas moléculas heterocíclicas (“building blocks”) foram detectadas no MI => interesse astrobiológico claro!
- ☑ Outros compostos foram encontrados em meteoritos, com diversas estruturas nitrogenadas (incl. purinas e pirimidinas)
- ☑ Pontos para reflexão
 - ✓ Presença abundante de PAH no MI => processo de produção eficaz
 - ✓ Grande abundância de compostos do tipo nitrila e cianatos sugere seu envolvimento na formação de compostos cíclicos não-saturados
 - ✓ Cometas contém vários complexos de compostos cíclicos orgânicos contendo C e N => possibilidade de existência de compostos tipo purinas e pirimidinas no espaço
 - ✓ Heterocíclicos com N possuem baixa tolerância à fotólise UV
 - ✓ Peeters et al (2003) sugerem provável formação em pequenos corpos interplanetários (meteoritos em superfícies planetárias....)

Bases nitrogenadas

- ☑ Algumas moléculas heterocíclicas (“building blocks”) foram detectadas no MI => interesse astrobiológico claro
- ☑ Outros compostos foram encontrados em meteoritos com diversas estruturas nitrogenadas (incl. purinas e pirimidinas)
- ☑ Pontos para reflexão
 - ✓ Presença abundante de PAH no MI => produção eficaz
 - ✓ Grande abundância de compostos cíclicos não-saturados no MI => urila e cianatos sugere seu envolvimento na formação de compostos cíclicos orgânicos contendo C e N => possibilidade de compostos tipo purinas e pirimidinas no esp. interestelar
 - ✓ Cometas contêm compostos cíclicos orgânicos contendo C e N => possibilidade de compostos tipo purinas e pirimidinas no esp. interestelar
 - ✓ Uracila foi encontrada em um meteorito, com a confirmação de sua origem extraterrestre graças a medidas de enriquecimento isotópico (Martins et al., Earth and Planetary Science Letters, 270, 130, 2008).
 - ✓ Compostos orgânicos com N possuem baixa tolerância à fotólise UV => formação em pequenos corpos interestelares e planetários (meteoritos em superfícies planetárias....)



Aminoácidos

- ☑ Detecção de aminoácidos é um desafio – radiação UV em gelos no laboratório produzem diferentes tipos de aminoácidos e há processos que deveriam produzi-los no MI, mas não há detecções confirmadas
- ☑ Detecção de glicina foi confirmada pela sonda StarDust, em medidas do gás do cometa Wild-2, mas não foi confirmadas em outras medidas no MI
- ☑ Descoberta de aminoácidos em abundância seria um avanço no conhecimento molecular do Universo => cobriria as lacunas entre as detecções de moléculas no MI e a bioquímica terrestre
- ☑ Resultados recentes do ALMA vêm abrindo novas possibilidades de identificação molecular no Universo próximo
- ☑ Modelagem computacional e experimentos em laboratório (no solo e no espaço) buscam reproduzir outros aspectos dos processos físico-químicos de interesse astrofísico para melhorar a compreensão dos processos moleculares em ambientes espaciais



OBSERVAÇÕES



Observações

- ☑ Moléculas simples:
 - ✓ identificação por espectroscopia radio é extremamente robusta
 - ✓ linhas observadas apresentam acurácia de $\sim 10^7$ em relação ao padrão de laboratório
- ☑ Moléculas complexas
 - ✓ Maior complexidade (# átomos e geometria) aumenta o # estados excitáveis
 - ✓ Detecção de uma molécula complexa requer a confirmação de várias transições (pode implicar num limite de seleção...)
- ☑ É razoável concluir que a falha em detectar moléculas orgânicas complexas por transição rotacional não implica na ausência (ou baixa abundância) da molécula



Possíveis locais de síntese de espécies orgânicas

- ☑ Envelopes circunstelares de estrelas evoluídas
 - ✓ Ejeção de elementos produzidos em fases avançadas (vento solar e processo de nebulosa planetária) – mais de 60 espécies identificadas
- ☑ Meio interestelar difuso e outras galáxias
 - ✓ Detectadas via processos de absorção
 - ✓ Forte presença de aromáticos (PAHs)



Possíveis locais de síntese de espécies orgânicas

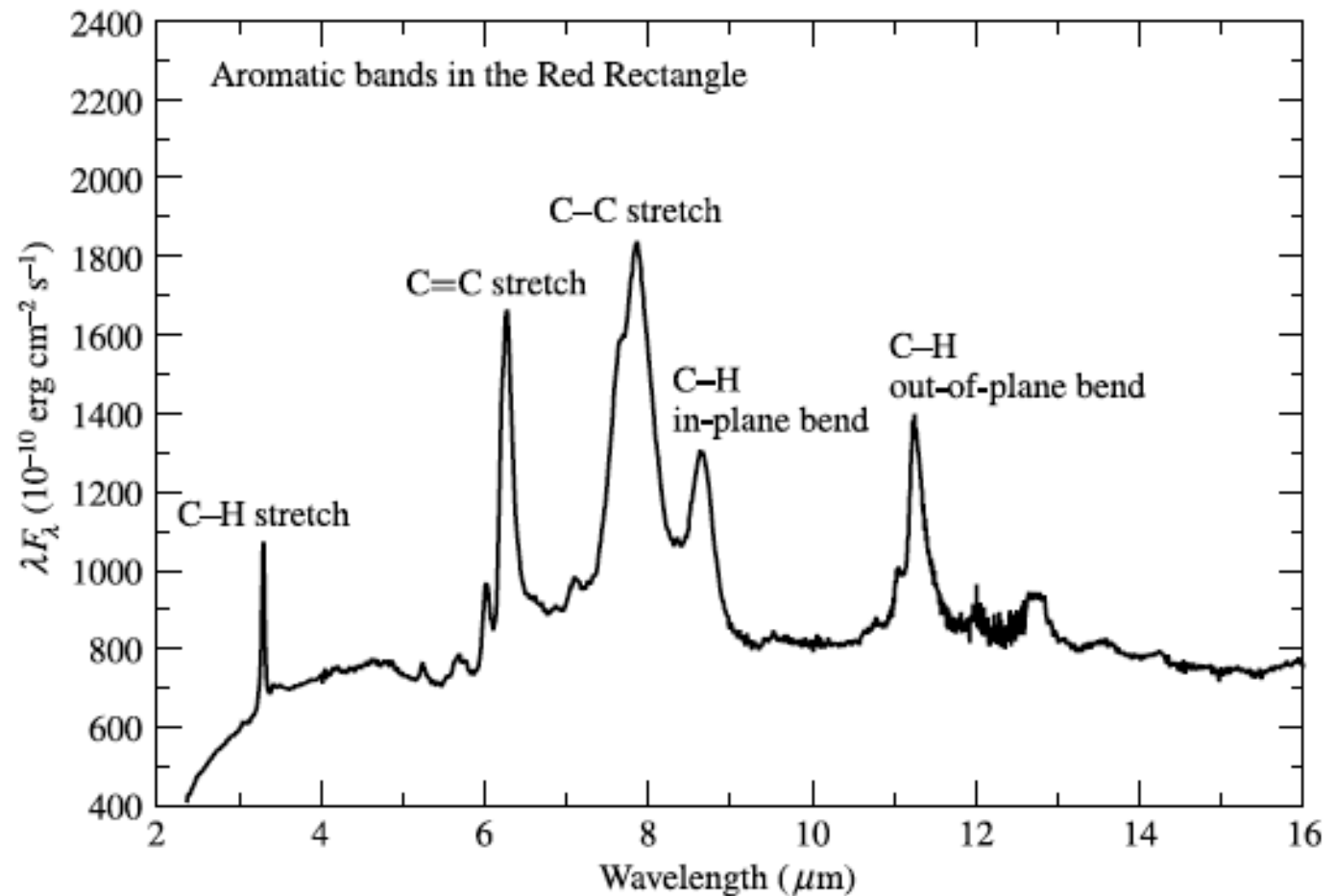
- ☑ Sistema solar
 - ✓ Praticamente toda a química orgânica presente em meteoritos
 - ✓ Outras observações em:
 - Poeira interplanetária
 - Asteróides
 - Outras luas
- ☑ Química semelhante (mas não muito...) à terrestre

Observações – AIB

6

Astrophys Space Sci (2009) 319: 5–21

Fig. 1 The aromatic infrared bands (AIB) are prominent in HD 44179 (the Red Rectangle), a reflection nebula surrounding a B8-A0 central star in the late stages of stellar evolution. The vibrational modes of the aromatic units are identified in this *Infrared Space Observatory* (ISO) SWS01 and SWS06 spectrum



Ref.: Kwok, Astrophys. Space Sci, (2009), 319: 5-21

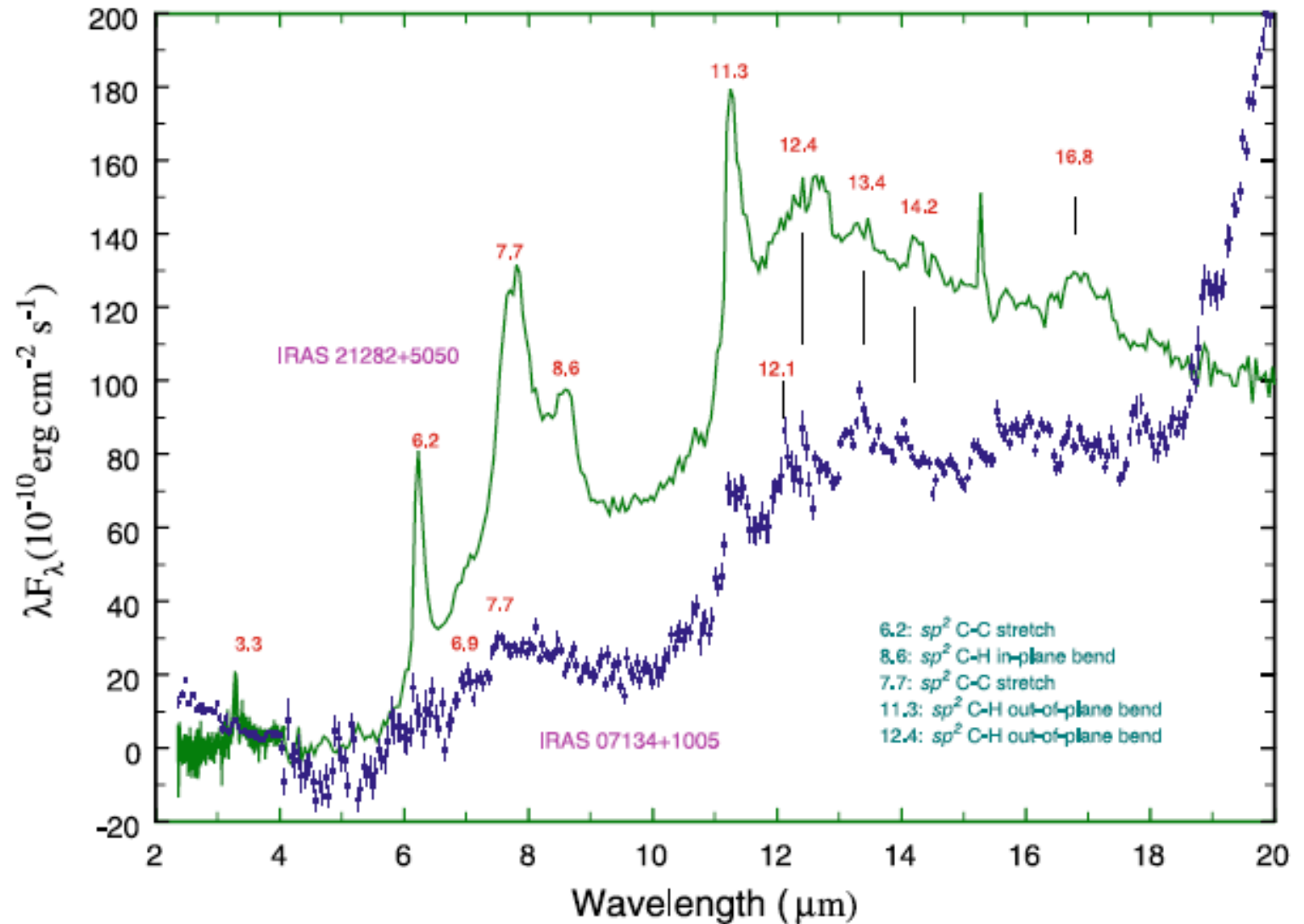
Observações - AIB

8

Astrophys Space Sci (2009) 319: 5–21

Fig. 2 *ISO SWS01* spectra of the young PN IRAS 21282+5050 and the PPN IRAS 07134+1005, showing various aromatic C–H and C–C stretching and bending modes at 3.3, 6.2, 7.7, 8.6, and 11.3 μm .

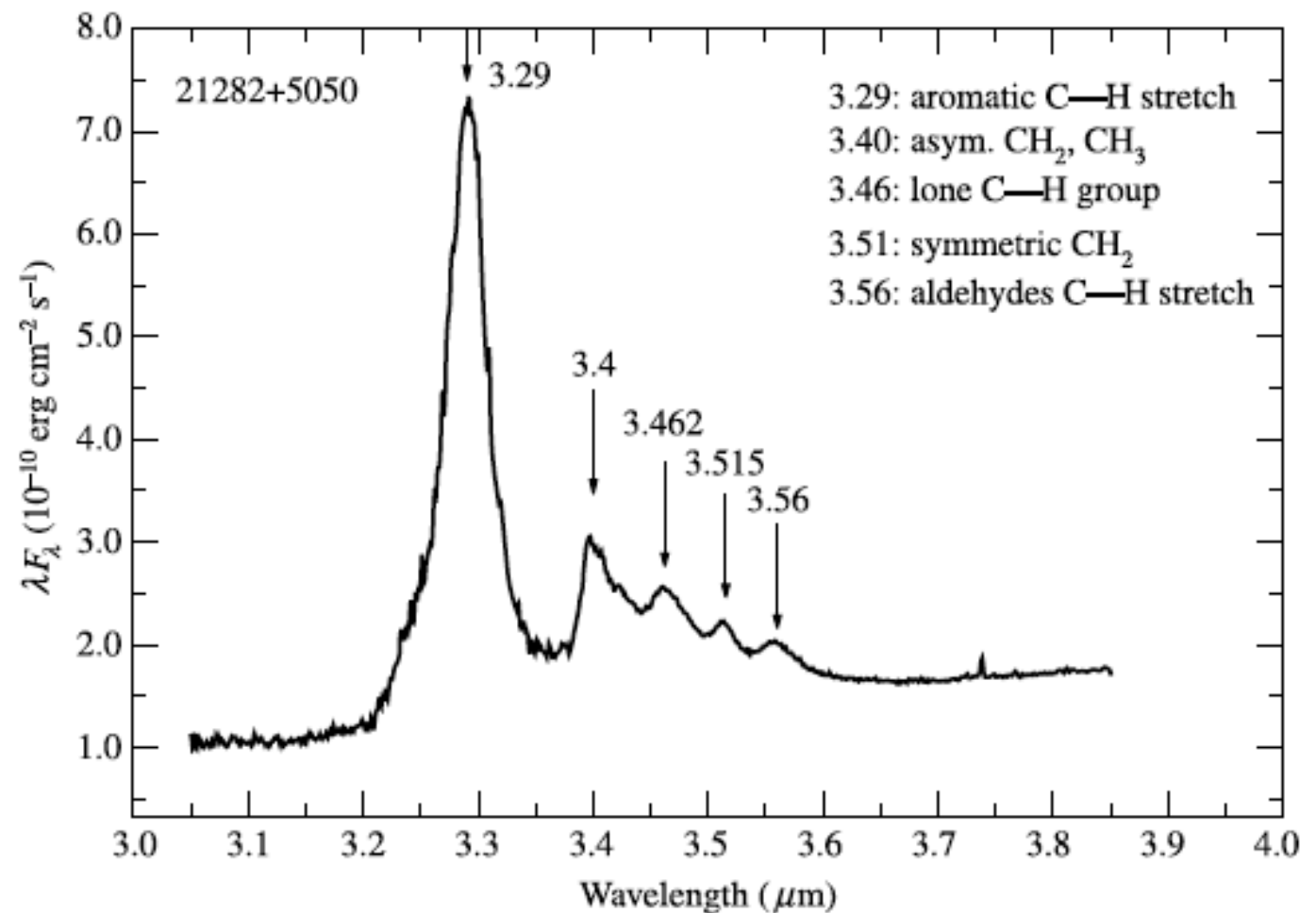
The PPN spectra are characterized by the 12.1, 12.4, 13.3 μm out-of-plane bending mode features from small aromatic units



Ref.: Kwok, *Astrophys. Space Sci*, (2009), 319: 5–21

Observações – AIB

Fig. 3 A spectrum of the young planetary nebula IRAS 21282+5050 showing the 3.56 μm feature possibly attributed to the aldehyde group, in addition to the 3.4 μm aliphatic features (Hrivnak et al. 2007)



Ref.: Kwok, *Astrophys. Space Sci*, (2009), 319: 5-21

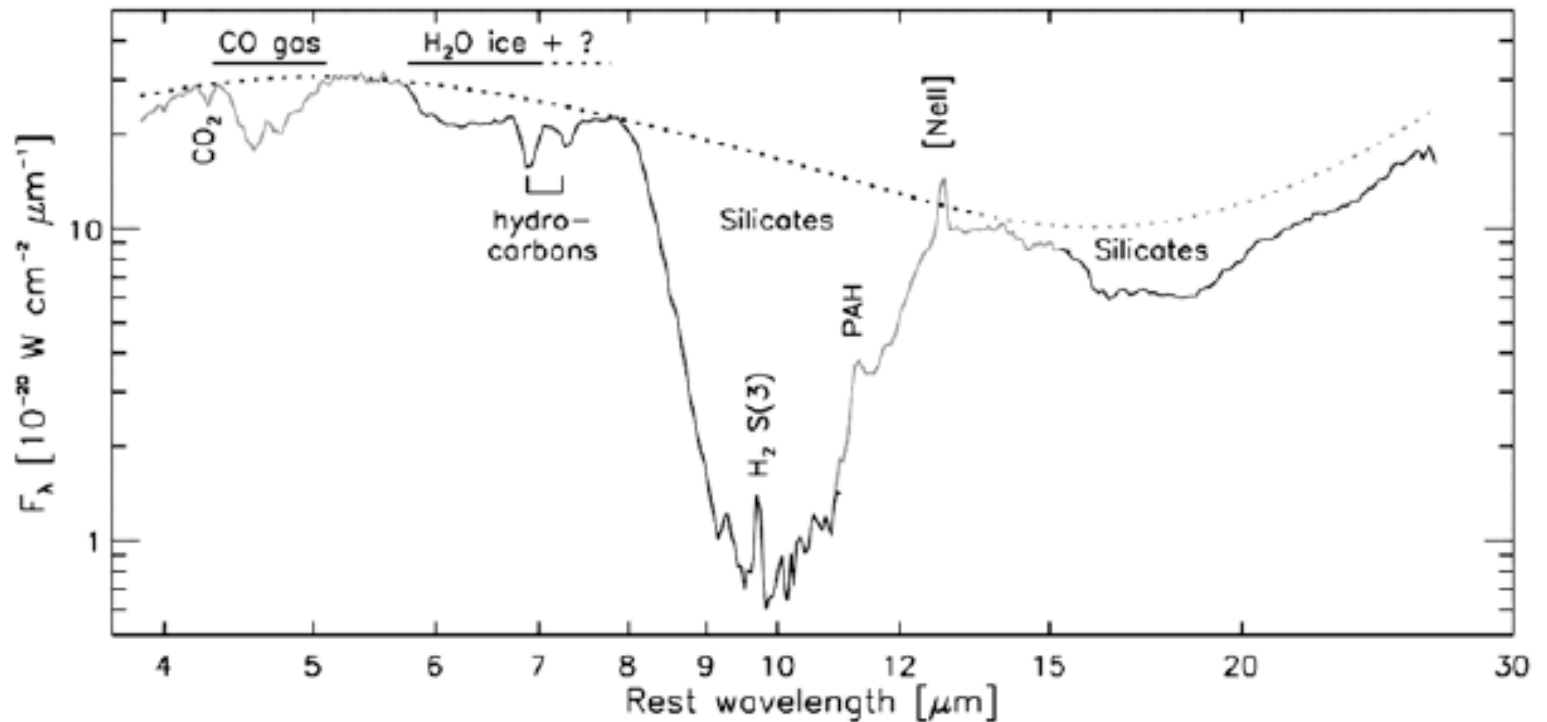
Observações – AIB

Astrophys Space Sci (2009) 319: 5–21

9

Fig. 4 *Spitzer Space Telescope* Infrared Spectrograph (IRS) spectrum of the ultraluminous infrared galaxy IRAS

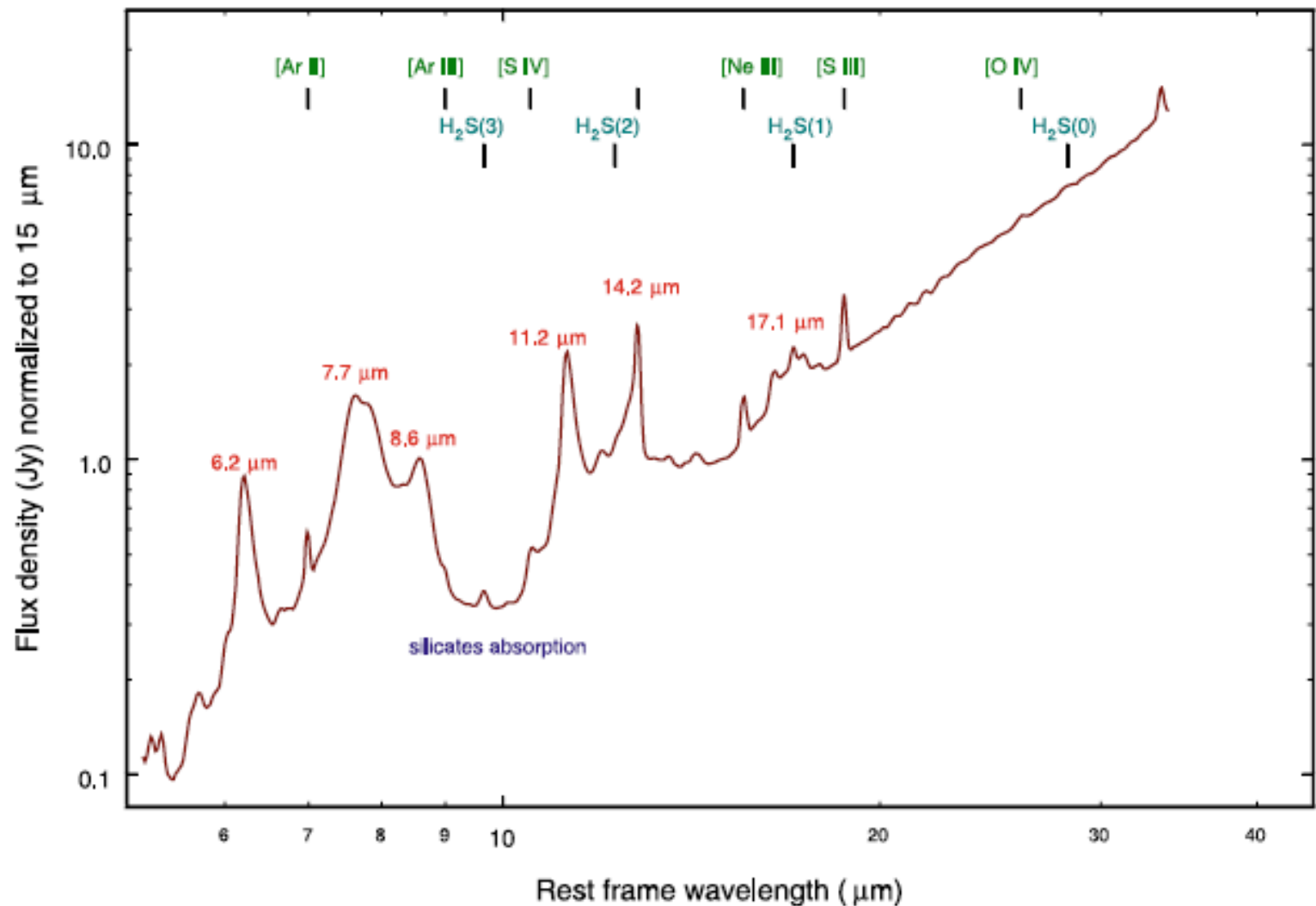
F00183–7111 showing the aliphatic features at 6.8 and 7.2 μm in absorption. Figure adapted from Spoon et al. (2004)



Ref.: Kwok, *Astrophys. Space Sci*, (2009), 319: 5–21

Observações – H e silicatos

Fig. 5 Averaged *Spitzer* IRS spectrum of 13 starburst galaxies. The AIB features, as well as some atomic and H₂ molecular lines are marked. The strong broad absorption feature at 10 μ m is due to amorphous silicates. Figure adapted from Brandl et al. (2006)



Ref.: Kwok, *Astrophys. Space Sci*, (2009), 319: 5-21

Observações – PAH no SS

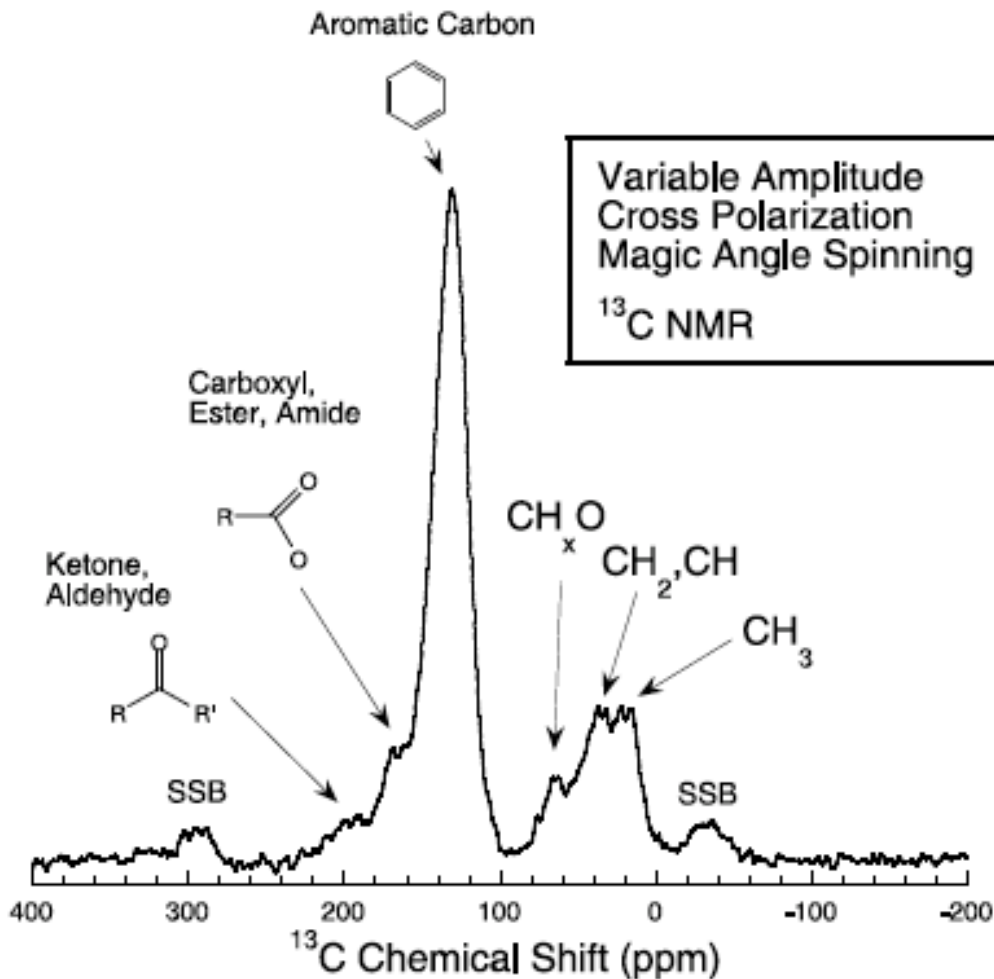


Fig. 7 Functional groups identified in the Murchison IOM. The two features marked as SSB are spinning side bands of the main peak in this ^{13}C NMR spectrum. Figure adapted from Cody et al. (2008)

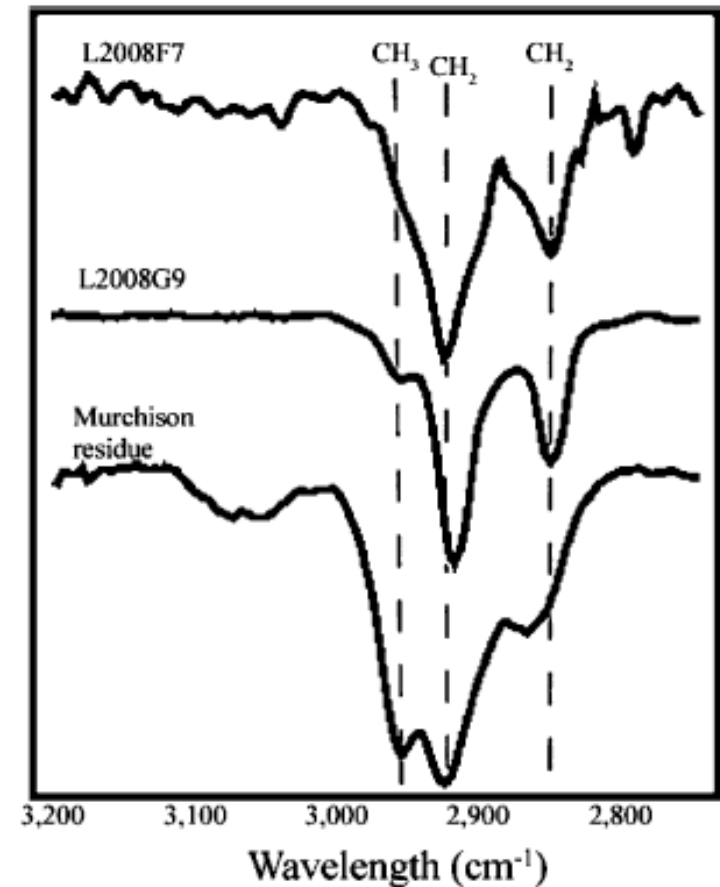


Fig. 8 The infrared absorption spectra of IDP L2008F7 and L2008G9 and the Murchison meteorite showing the aliphatic stretching modes of CH_2 and CH_3 . Note the similarity with the planetary nebula spectrum in Fig. 3. Figure adapted from Flynn et al. (2003)

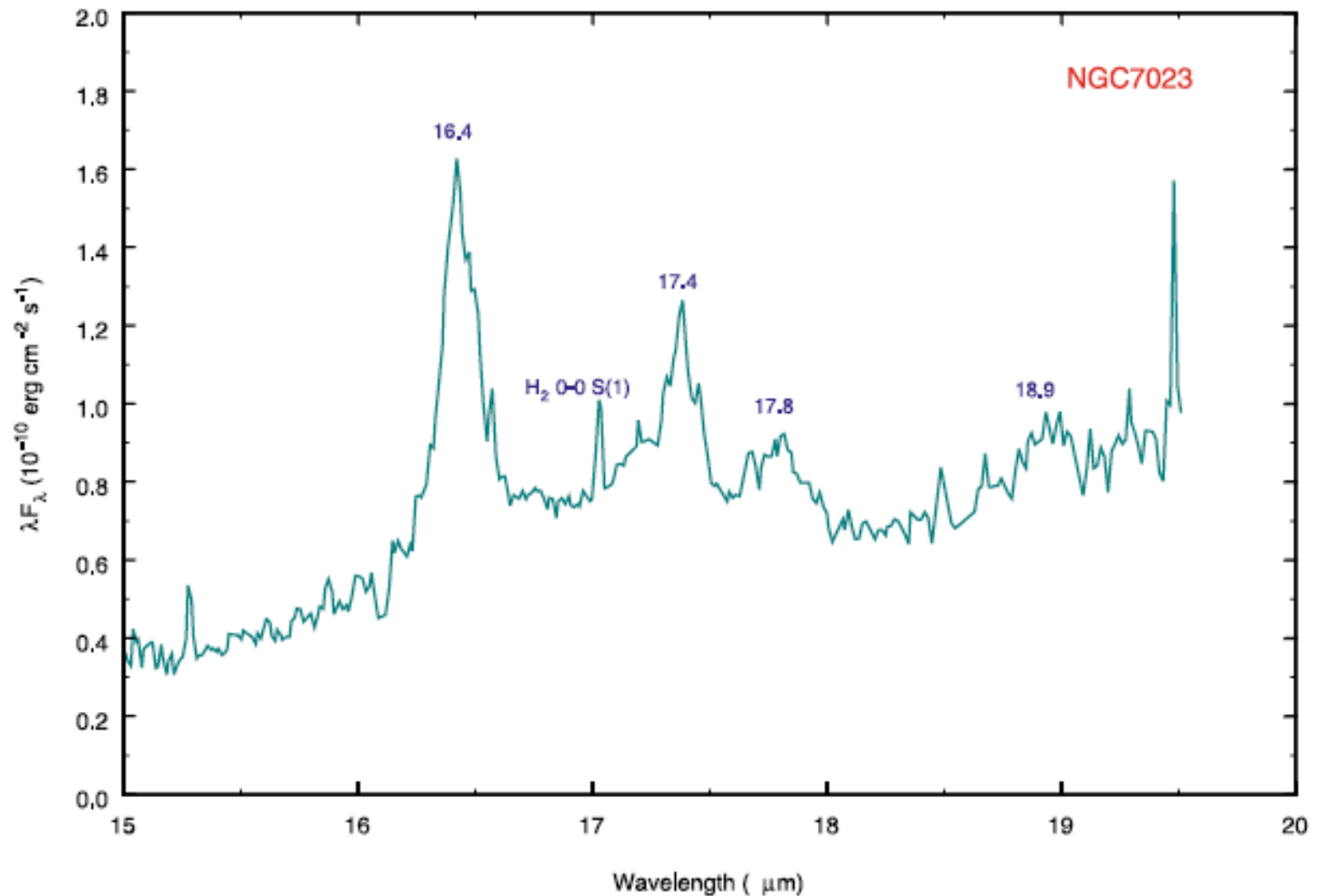


Fenômenos astroquímicos não explicados

- ☑ Identificação de linhas atômicas proibidas (e.g., 500.7 nm do O++) e transições rotacionais de radicais moleculares (e.g., HCO+) observados no espaço e não identificados no ambiente terrestre => sucesso da astroquímica modernas
- ☑ Entretanto, alguns fenômenos interessantes ligados às características espectrais encontradas na vizinhança de estrelas e em outras galáxias podem ser causados pela presença de orgânicos com propriedades ainda desconhecidas, ou que não existem, ou ainda, que não foram artificialmente sintetizados na Terra:
 - ✓ Emissões IV não identificadas (UIE)
 - ✓ Bandas interestelares difusas
 - ✓ A característica de extinção desconhecida em 217 nm
 - ✓ Emissão "extensa" no vermelho ($\Delta\lambda \sim 80$ nm) com pico entre 650 and 800 nm.
 - ✓ Emissão característica em 21 e 30 microns

Observações - UIE

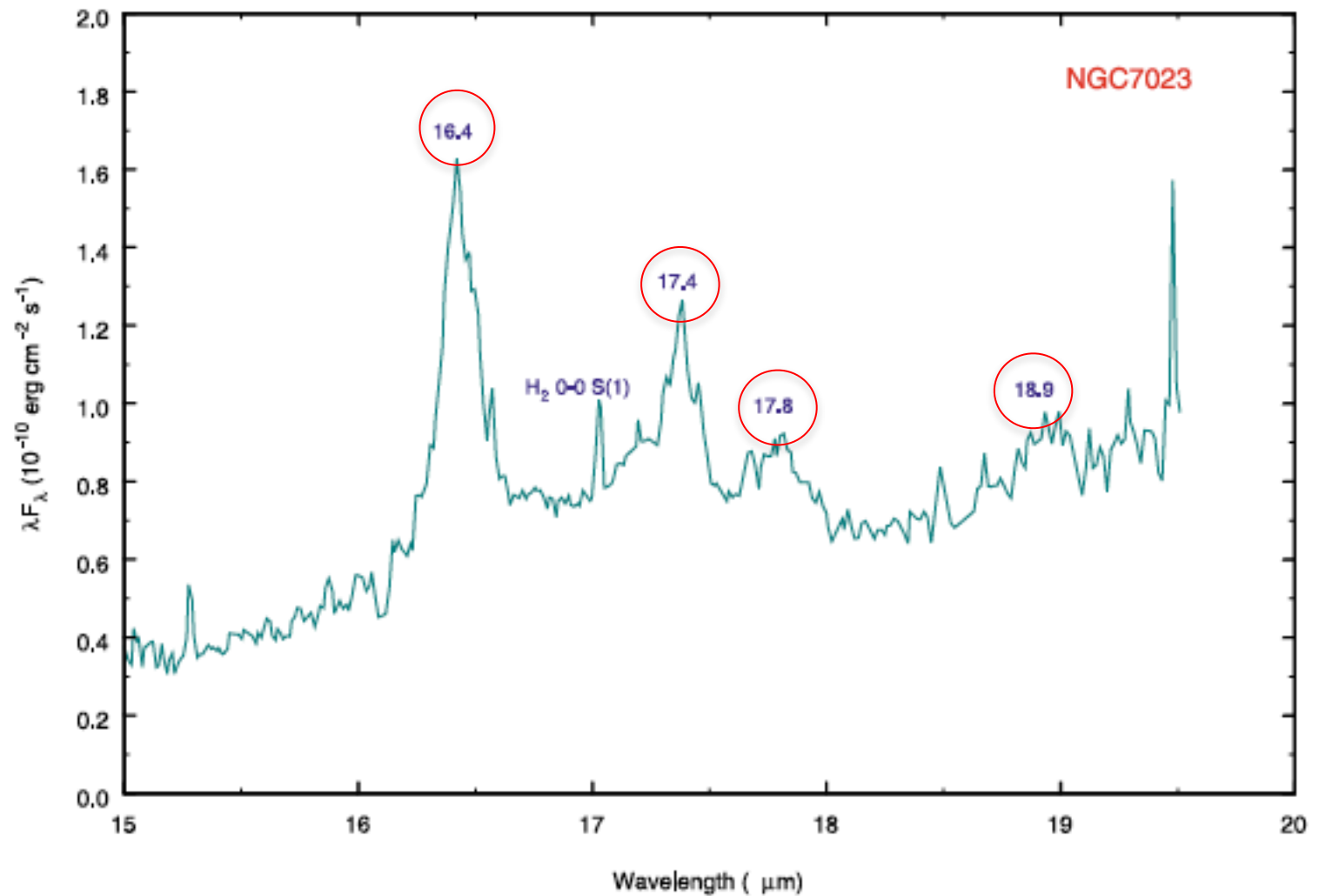
Fig. 9 *Spitzer* IRS spectrum of the reflection NGC 7023. The UIE features are marked. Figure adapted from Sellgren et al. (2007)



Ref.: Kwok, *Astrophys. Space Sci*, (2009), 319: 5-21

UIE – Unidentified Infrared Emission

Fig. 9 *Spitzer* IRS spectrum of the reflection NGC 7023. The UIE features are marked. Figure adapted from Sellgren et al. (2007)



Ref.: Kwok, *Astrophys. Space Sci.*, (2009), 319: 5–21

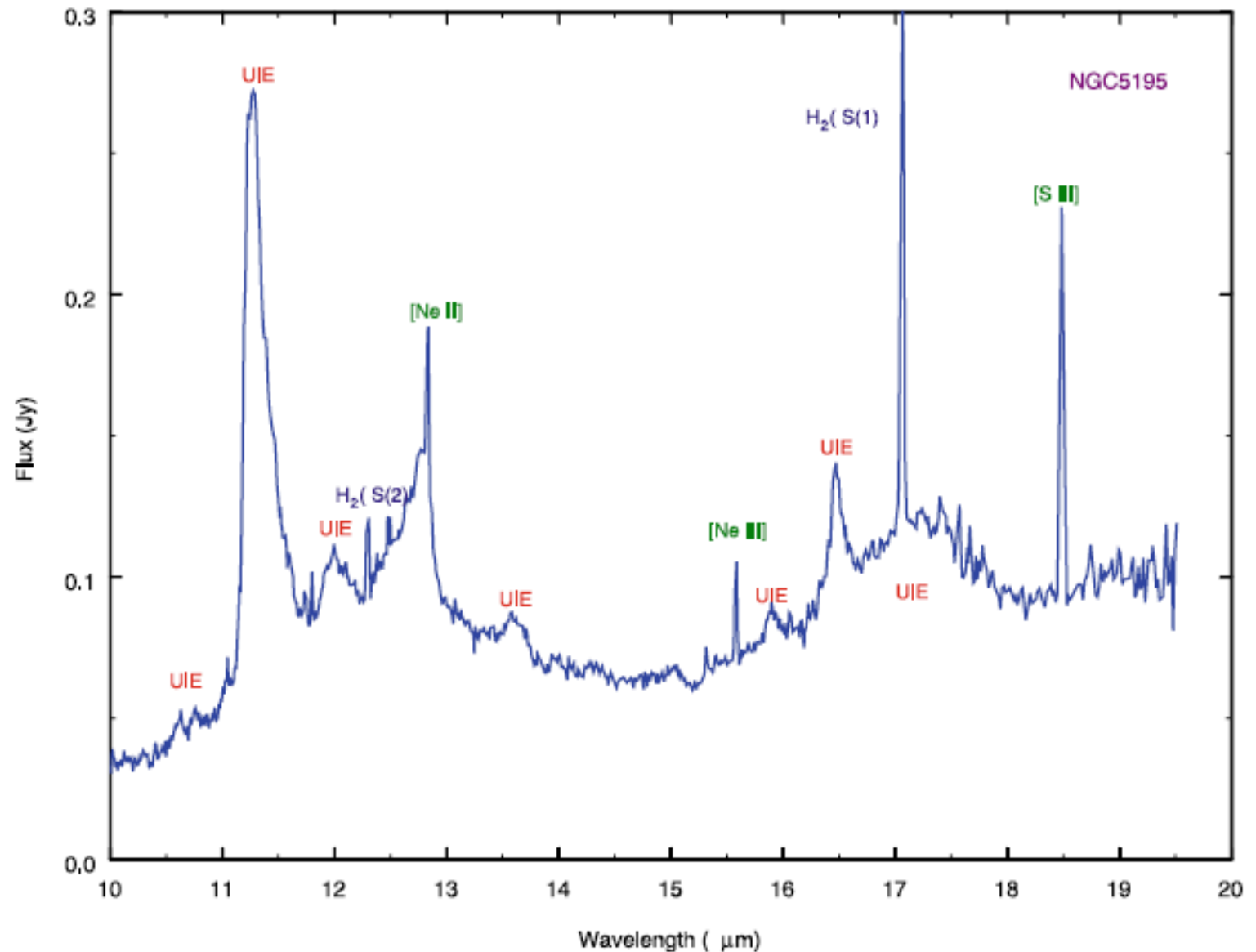
Observações - UIE

13

Astrophys Space Sci (2009) 319: 5–21

Fig. 10 The UIE features are commonly observed in star-forming galaxies as can be seen in this *Spitzer* IRS spectrum of NGC 5195. The amount of energy emitted in the bands can be as high as 20% of total infrared fluxes observed, suggesting that significant amount of organic matter is produced in these galaxies.

Figure adapted from Smith et al. (2007)



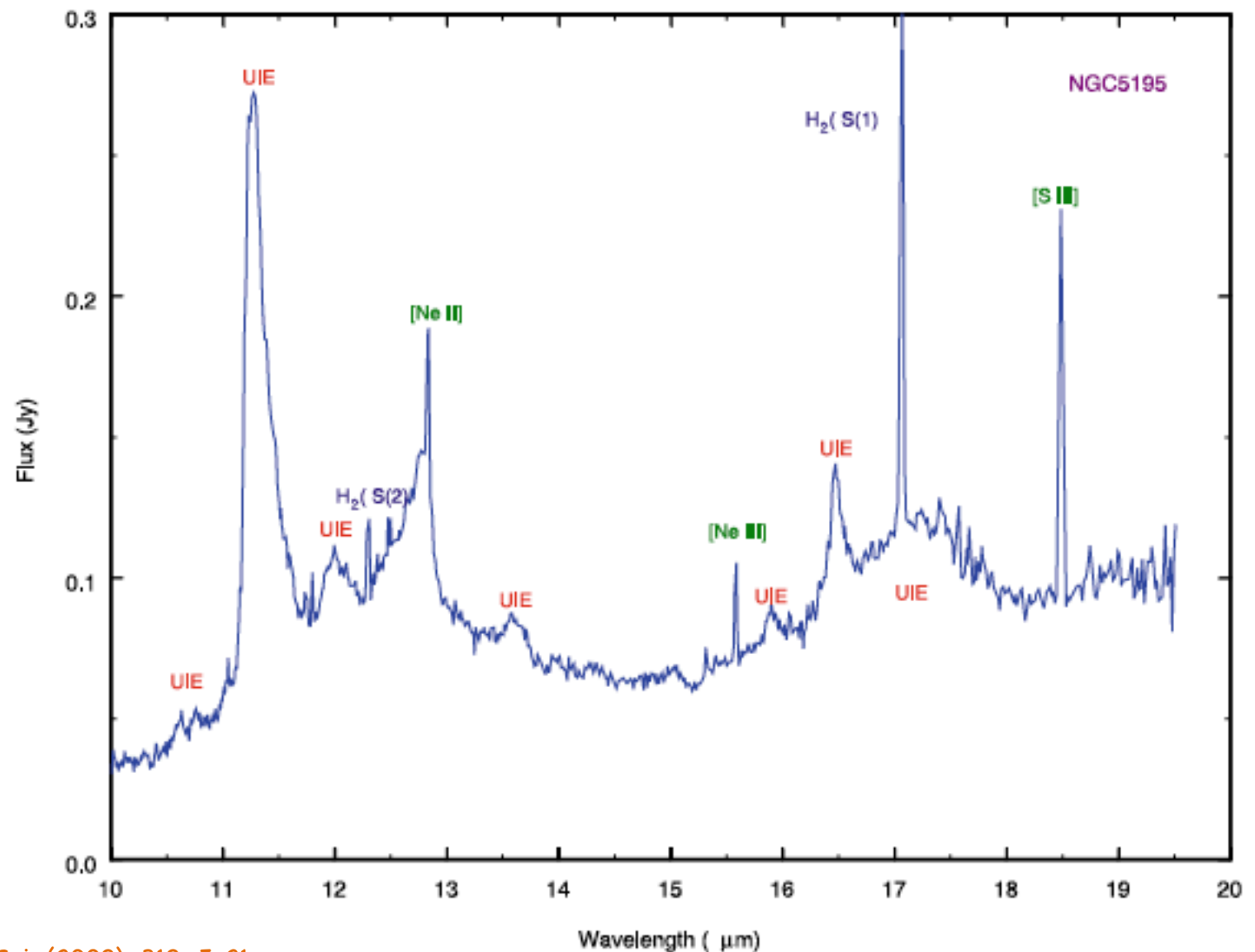
Ref.: Kwok, Astrophys. Space Sci, (2009), 319: 5–21

UIE – Unidentified Infrared Emission

13

Astrophys Space Sci (2009) 319: 5–21

Fig. 10 The UIE features are commonly observed in star-forming galaxies as can be seen in this *Spitzer* IRS spectrum of NGC 5195. The amount of energy emitted in the bands can be as high as 20% of total infrared fluxes observed, suggesting that significant amount of organic matter is produced in these galaxies. Figure adapted from Smith et al. (2007)



Ref.: Kwok, Astrophys. Space Sci, (2009), 319: 5–21

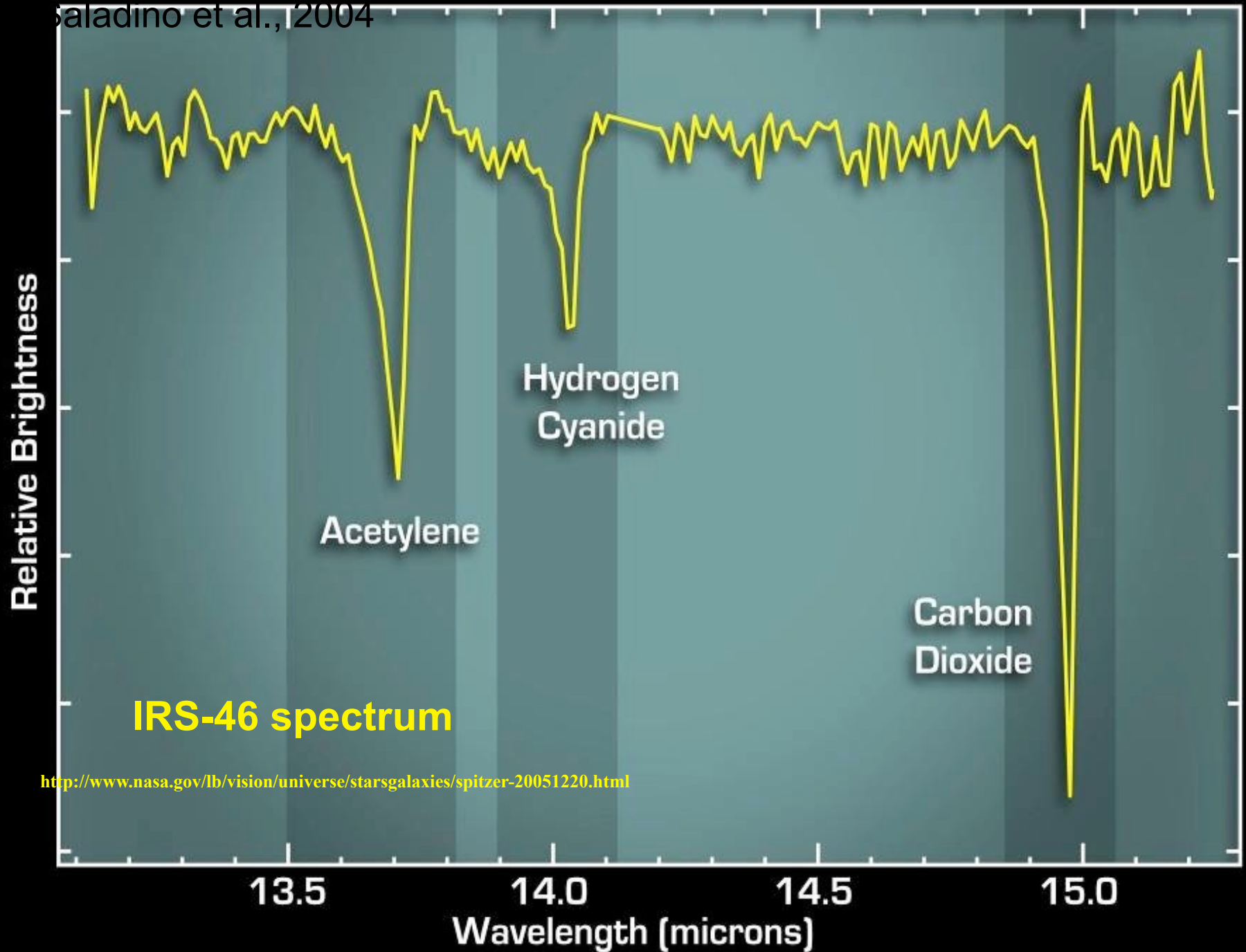


Observações

One may argue whether extraterrestrial abiological kerogen-like materials can be of any relevance to the origin of life on Earth. The experiment by Deamer (1997) shows that membrane structures can be developed from lipid-like organic components from the Murchison meteorite. This opens the possibility that cellular life can follow.

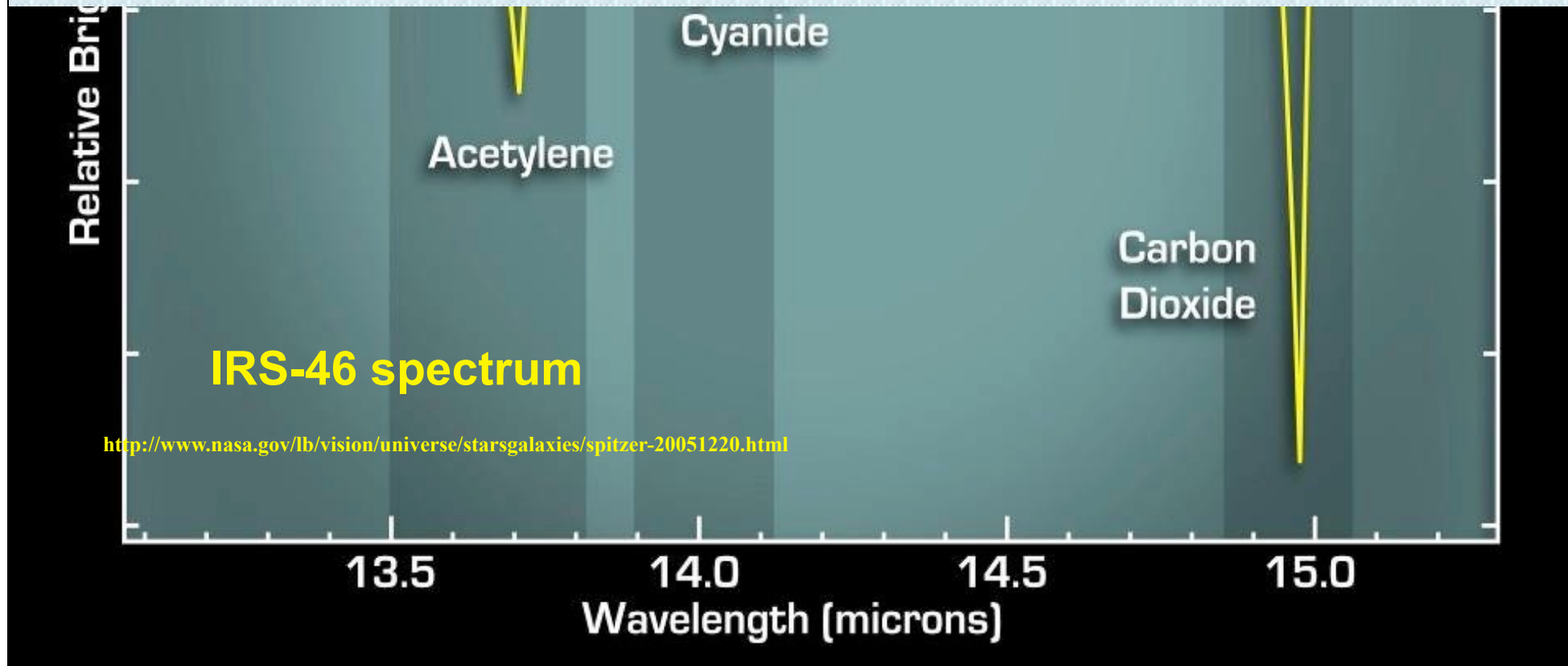
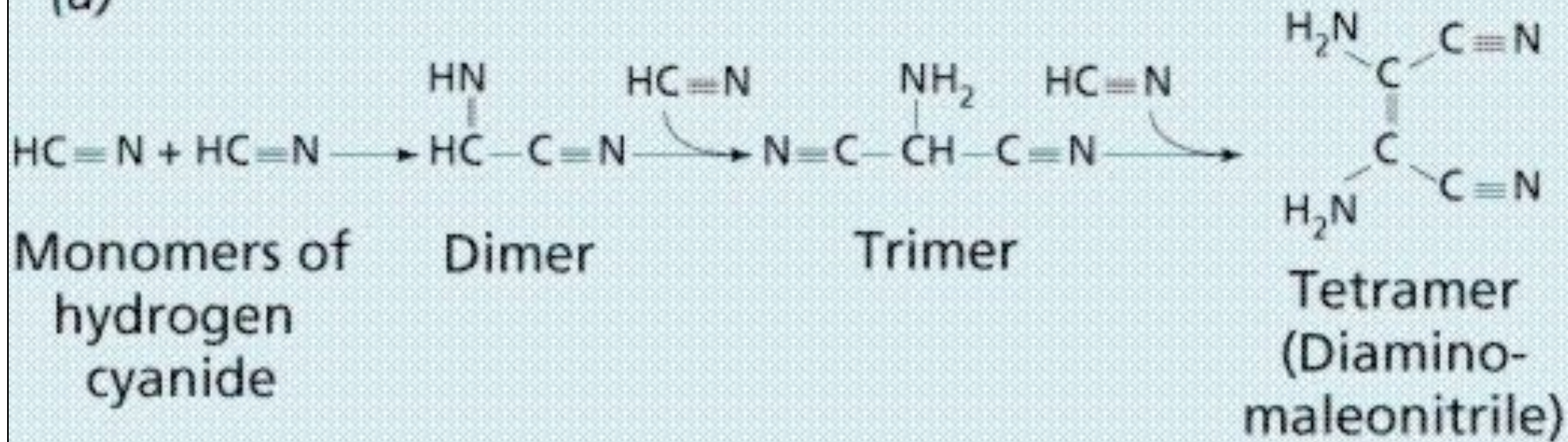
Whether such extraterrestrial delivery is responsible for or has accelerated the process of creation of life is a matter of conjecture. What we do know is that the ingredients for life are commonly produced by stars, and are widely spread over the Galaxy by stellar winds. If these stellar materials played a role in the origin of life on Earth, they could have easily done the same elsewhere in the Galaxy. The chemical link between AGB stars, the ISM, the early Solar System, and the Earth represents an area of study with great potentials and significance.

Saladino et al., 2004

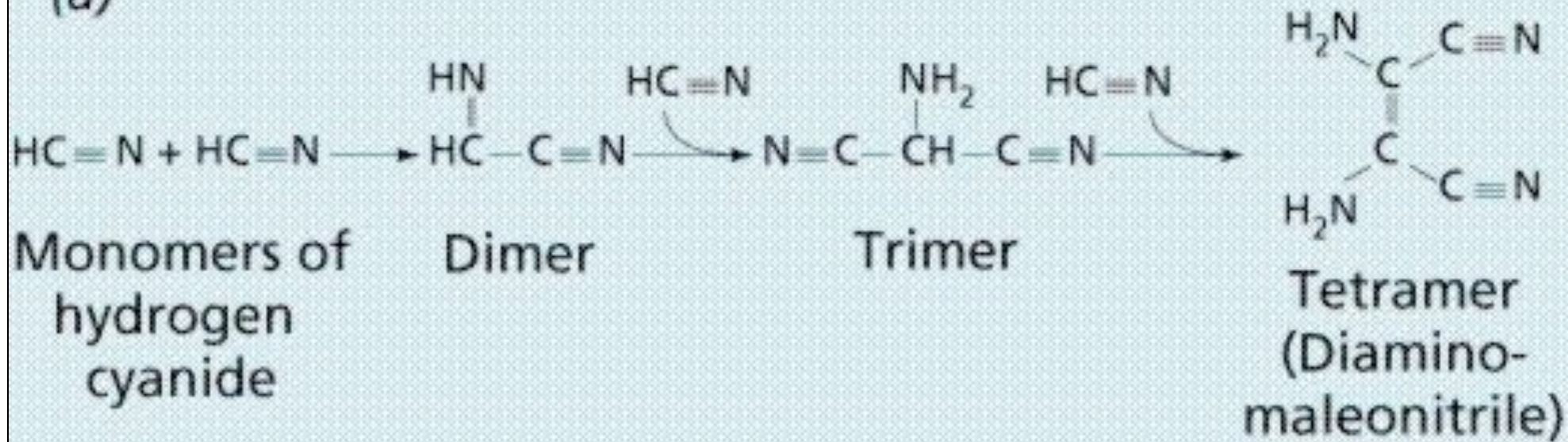


<http://www.nasa.gov/lb/vision/universe/starsgalaxies/spitzer-20051220.html>

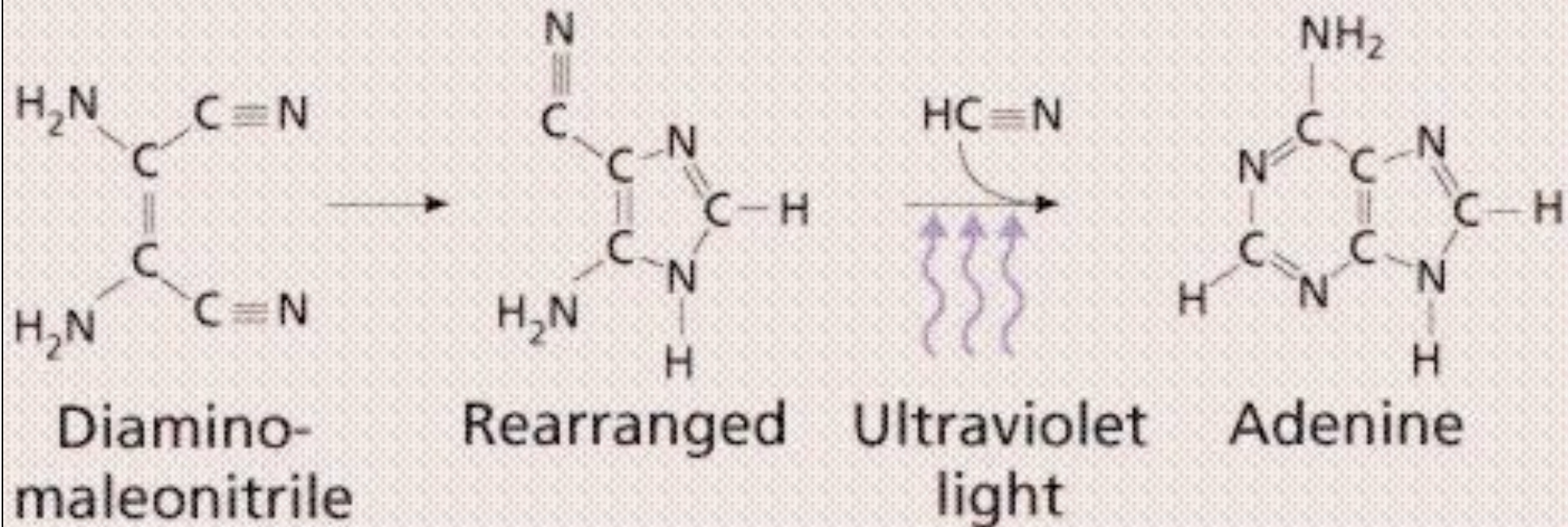
(a)



(a)

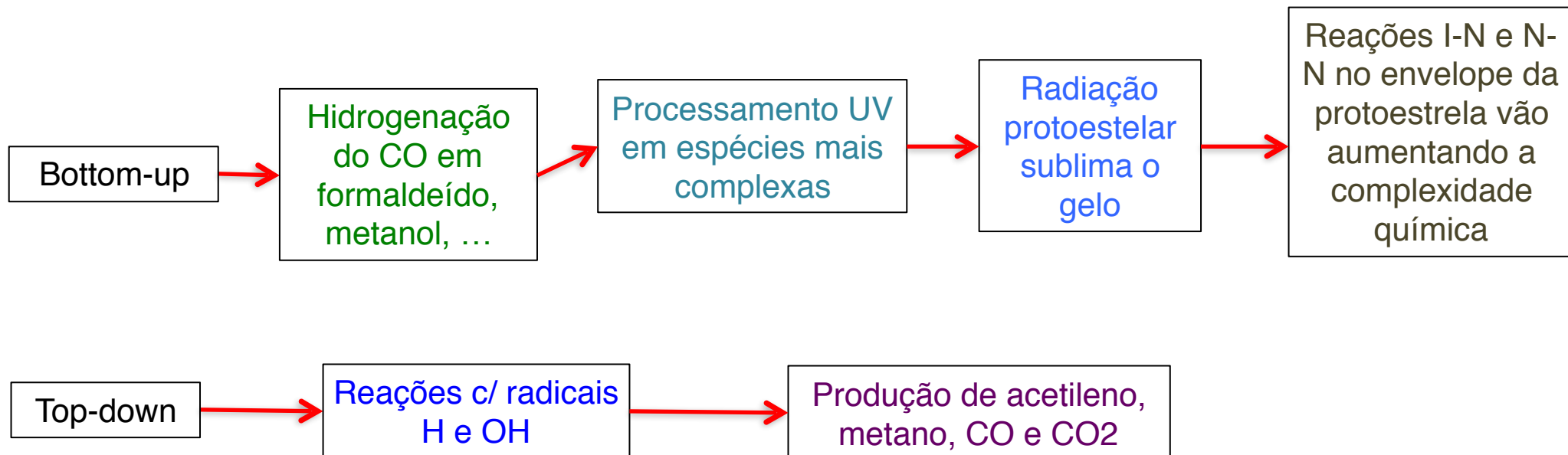


(b)

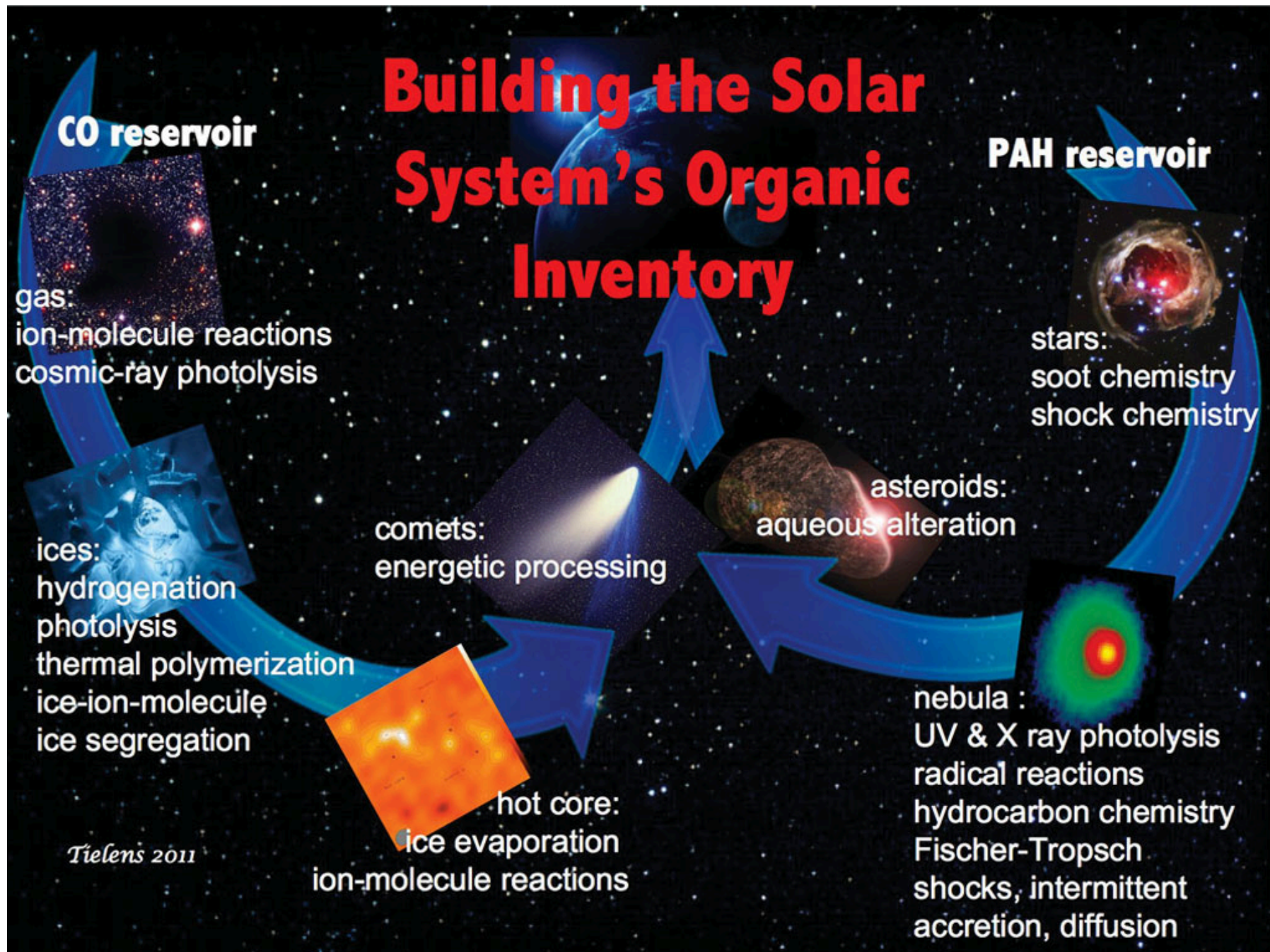


O caminho para a complexidade

- ☑ Moléculas de C são estáveis, é necessário quebra-las para que reações mais complexas ocorram. Diversas rotas químicas para esse enriquecimento são possíveis
- ☑ Principais "reservatórios" de C: PAH e CO
- ☑ Espécies produzidas por processos top-down e bottom-up tornam-se parte de planetesimais e cometesimais e, posteriormente são agregadas a protoplanetas

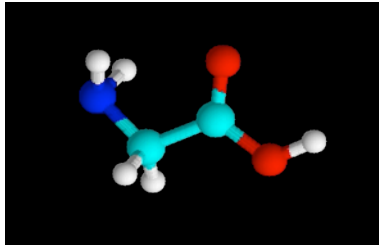


Rotas para complexidade química no MI

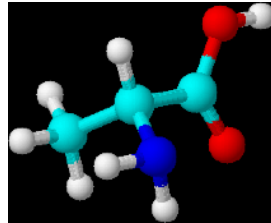


Aminoácidos no espaço???

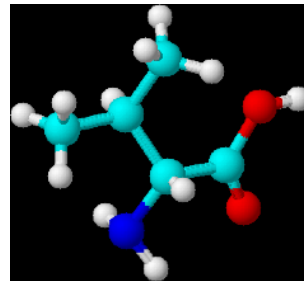
20 Aminoácidos da vida



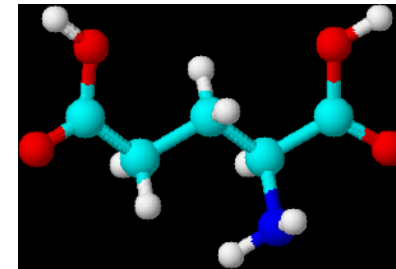
Glicina



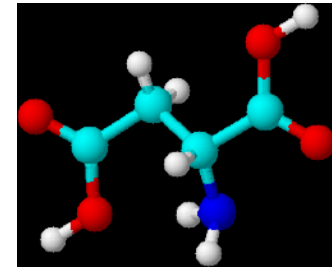
Alanina



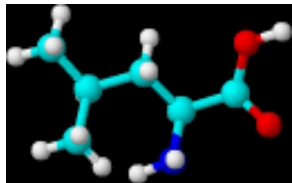
Valina



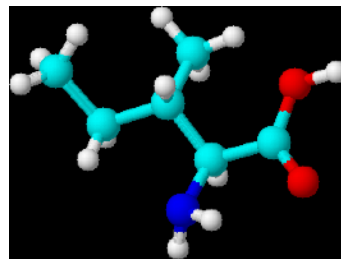
Ácido Glutâmico



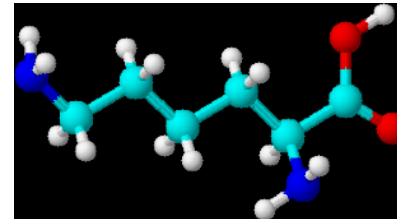
Ácido Aspártico



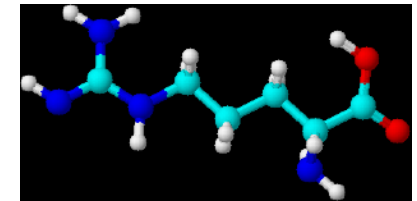
Leucina



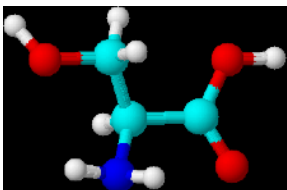
Isoleucina



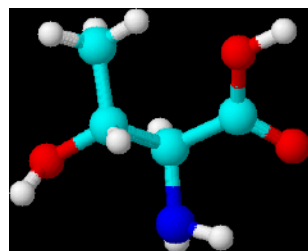
Lisina



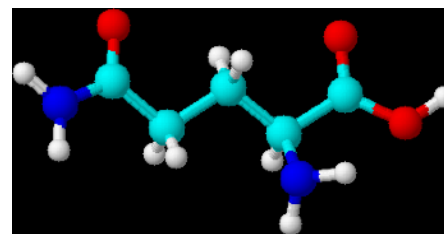
Arginina



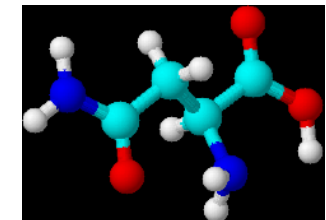
Serina



Treonina

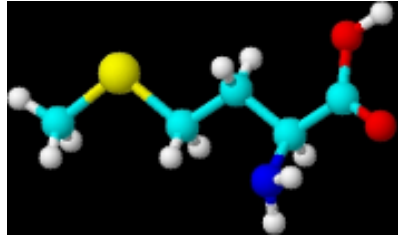


Glutamina

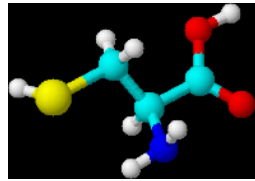


Asparagina

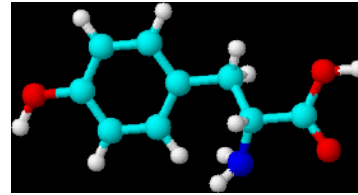
20 Aminoácidos



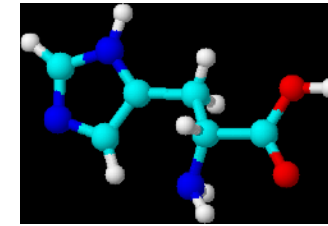
Metionina



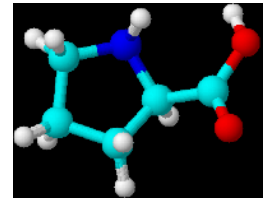
Cisteína



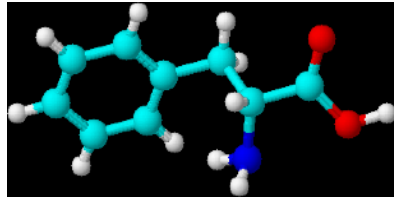
Tirosina



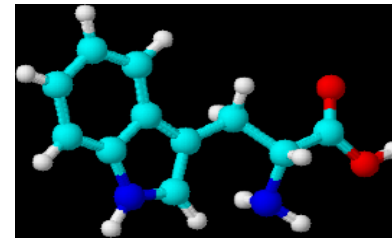
Histidina



Prolina

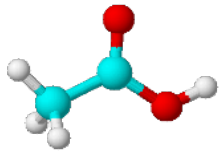


Fenilalanina

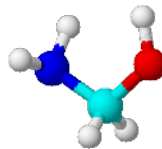


Triptofano

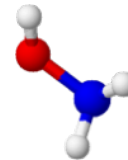
Moléculas precursoras detectadas no espaço



Ácido Acético



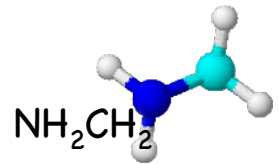
Metanolamina



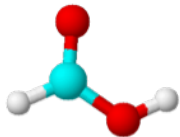
Hidroxalamina



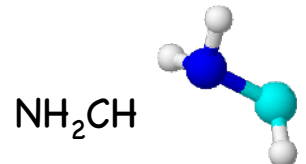
NH



NH₂CH₂

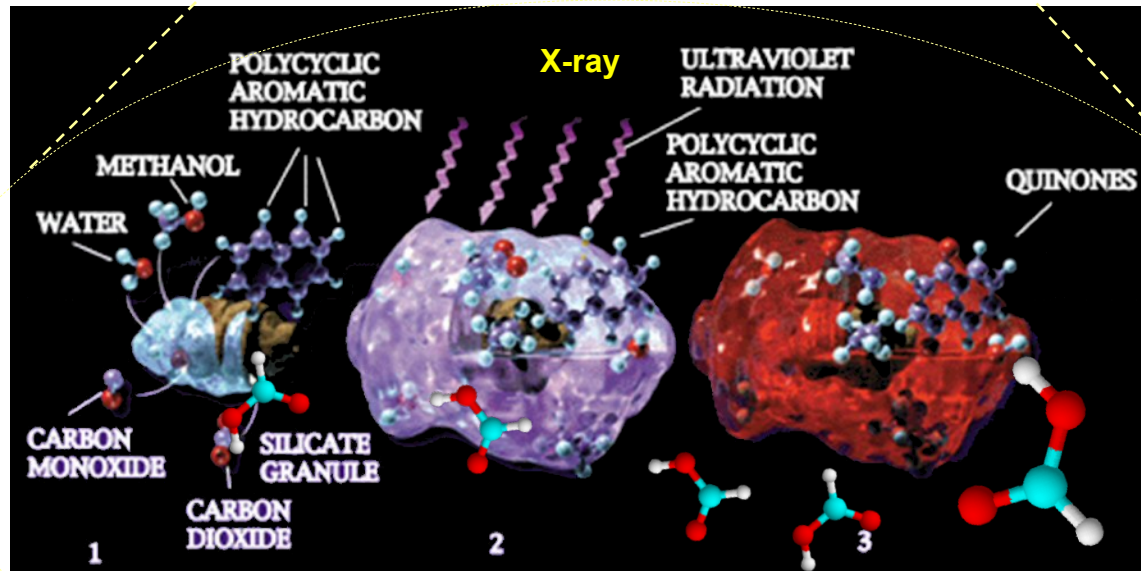
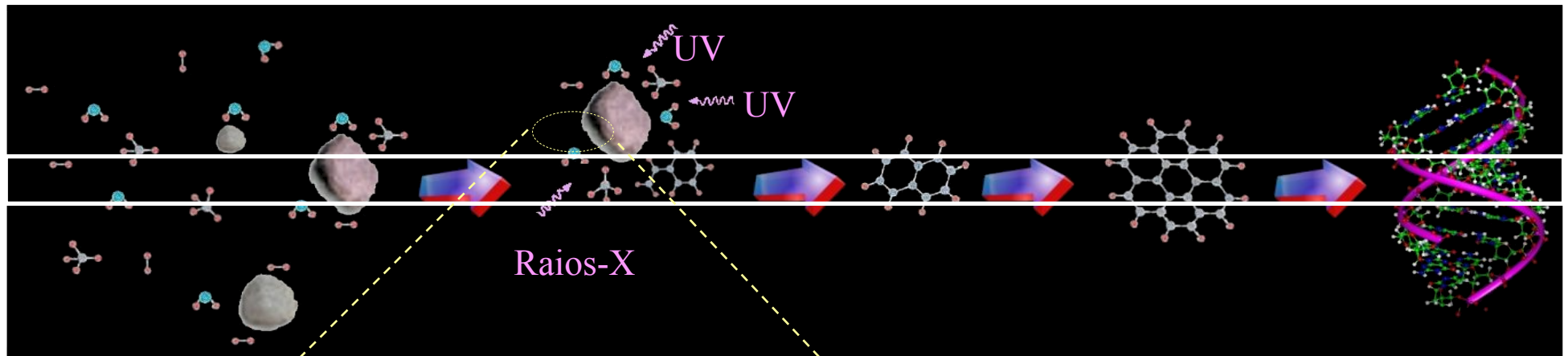


Ácido fórmico



NH₂CH

Como eles são formados?



HCOOH

HCOOH



Como eles são encontrados?

Telescópios no Infravermelho



Radiotelescópios

VLA



Itapetinga, SP

Carlos Alexandre Wuensche (2019)

Como eles são encontrados?

Telescópios no Infravermelho



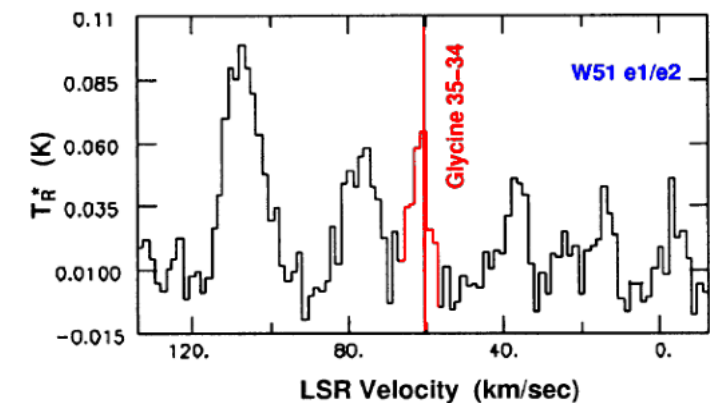
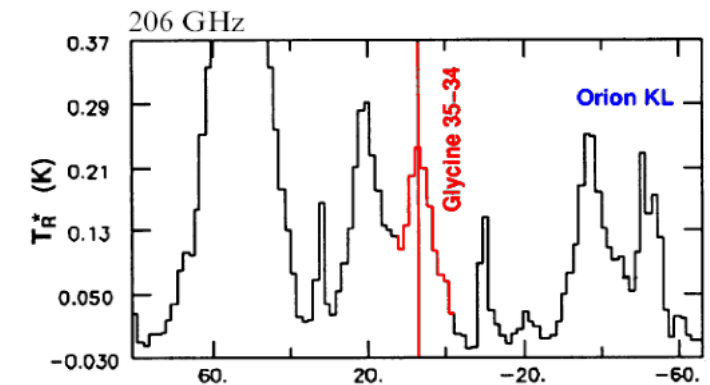
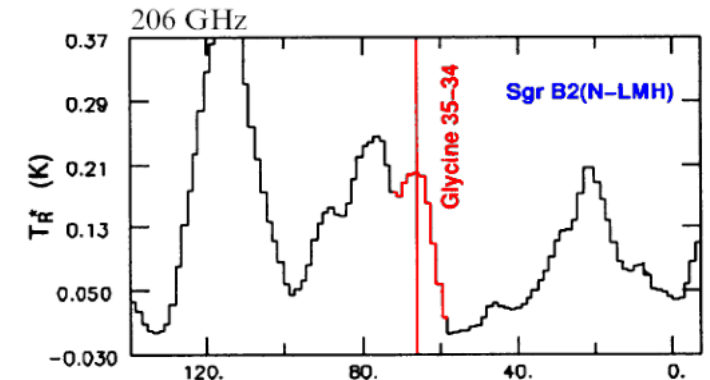
Radiotelescópios

VLA



Itapetinga, SP

Carlos Alexandre Wuensche (2019)



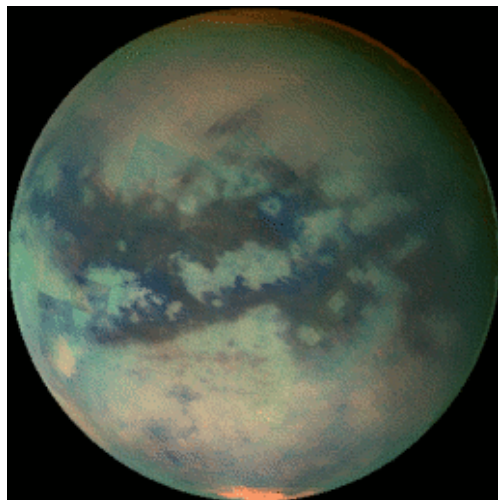
Onde eles são encontrados?

Nebulosa da Água



Créditos: adaptada de S. Pilling (2006)

Nebulosa da Fechadura



Titã



Cometa Hale-Bopp

Carlos Alexandre Wuensche (2019)



Meteorito de
Murchinson

Onde eles são encontrados?

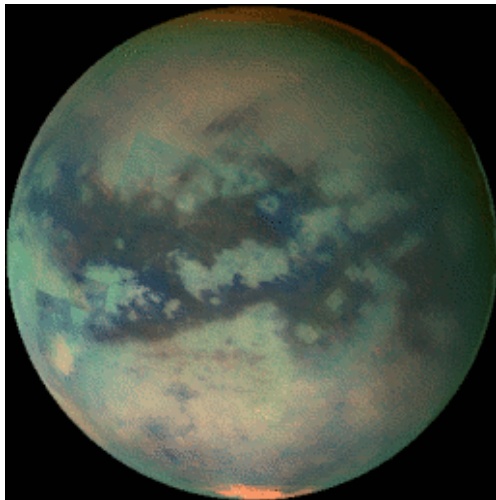
Nebulosa da Águia



Nebulosa da Fechadura



Créditos: adaptada de S. Pilling (2006)



Titã



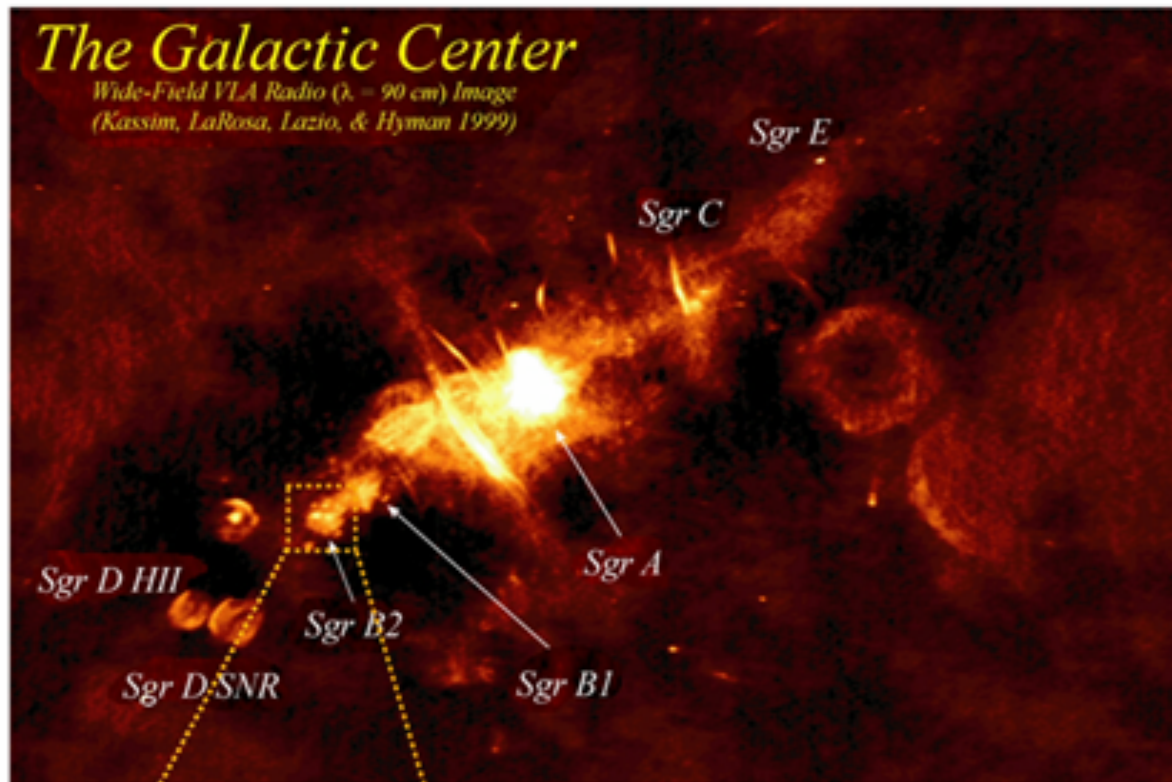
Cometa Hale-Bopp

Carlos Alexandre Wuensche (2019)

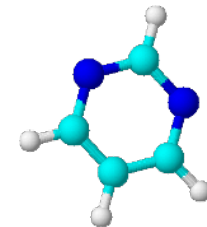


Meteorito de
Murchinson

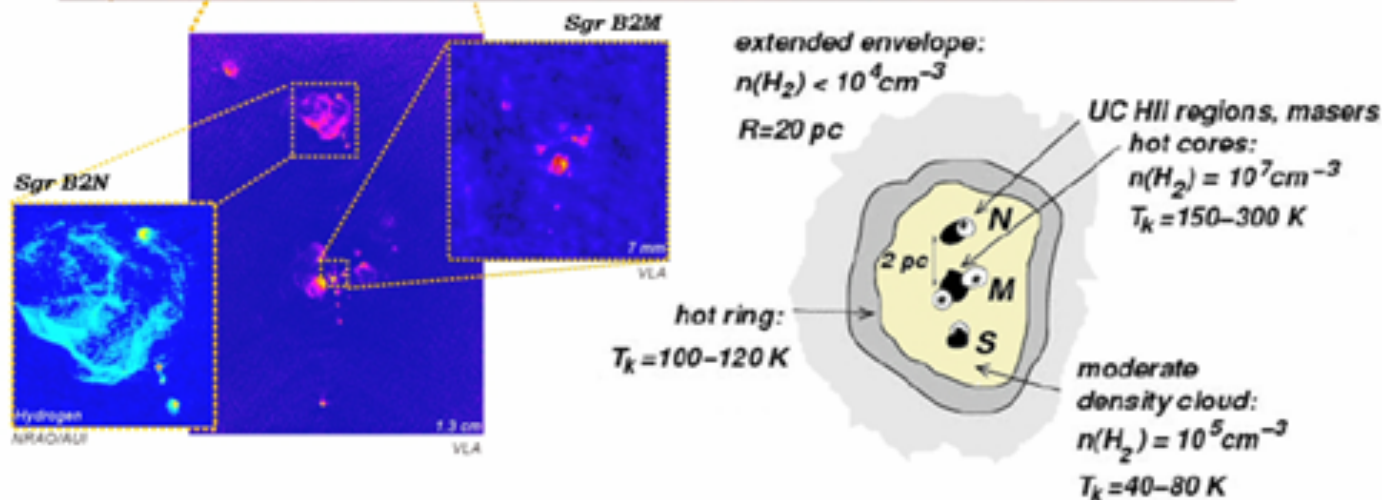
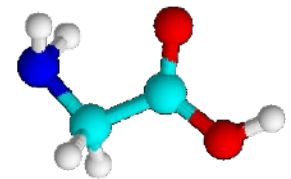
Regiões de Formação estelar



- SgrB2 (N)
 - Pyrimidine ($N < 1.4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$); Kuan et al 2003c

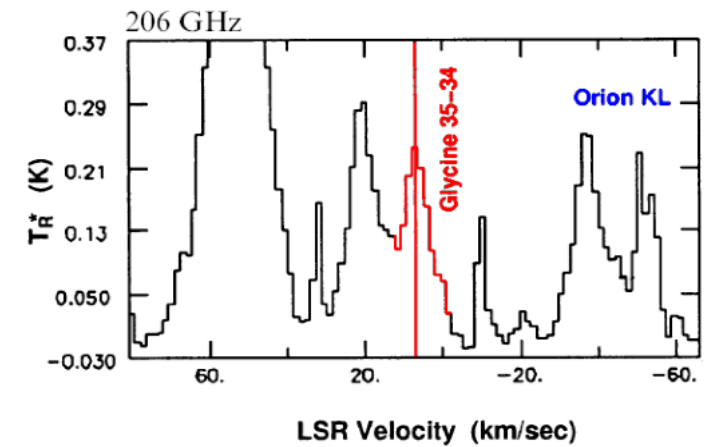
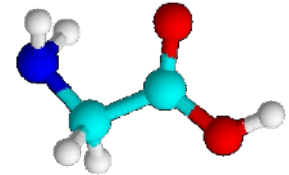
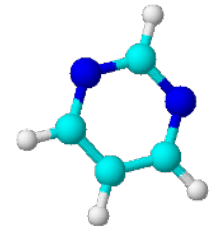


- Glycine ($N \sim 4.16 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) Kuan et al. 2004



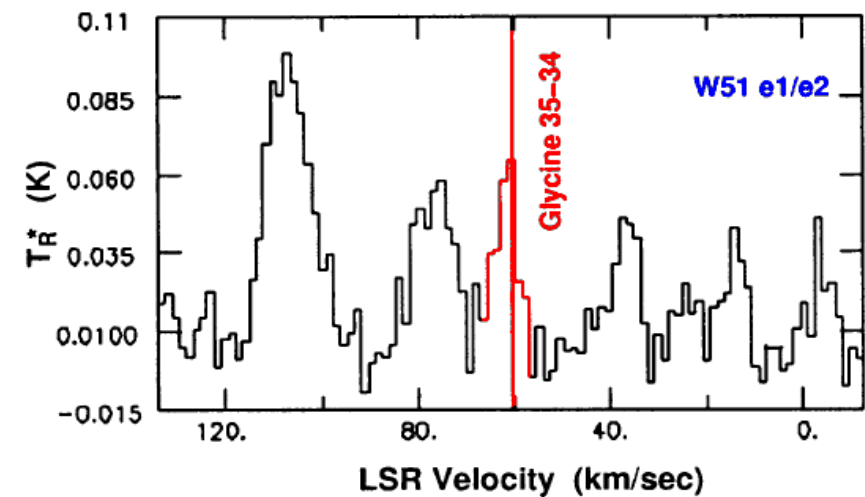
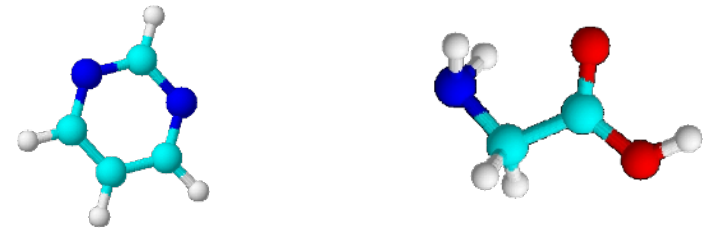
Regiões de Formação estelar

- Orion KL



Regiões de Formação estelar

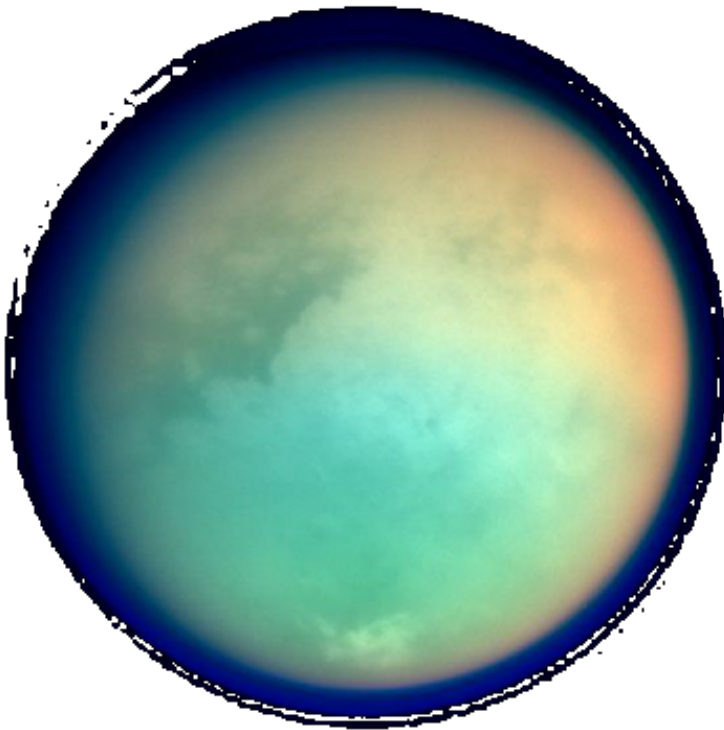
W51 e1/e2



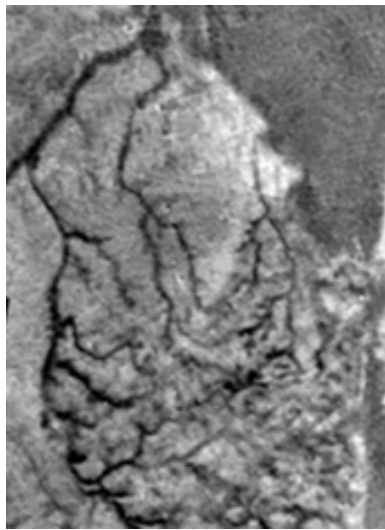
Créditos: adaptada de S. Pilling (2006)

Titã

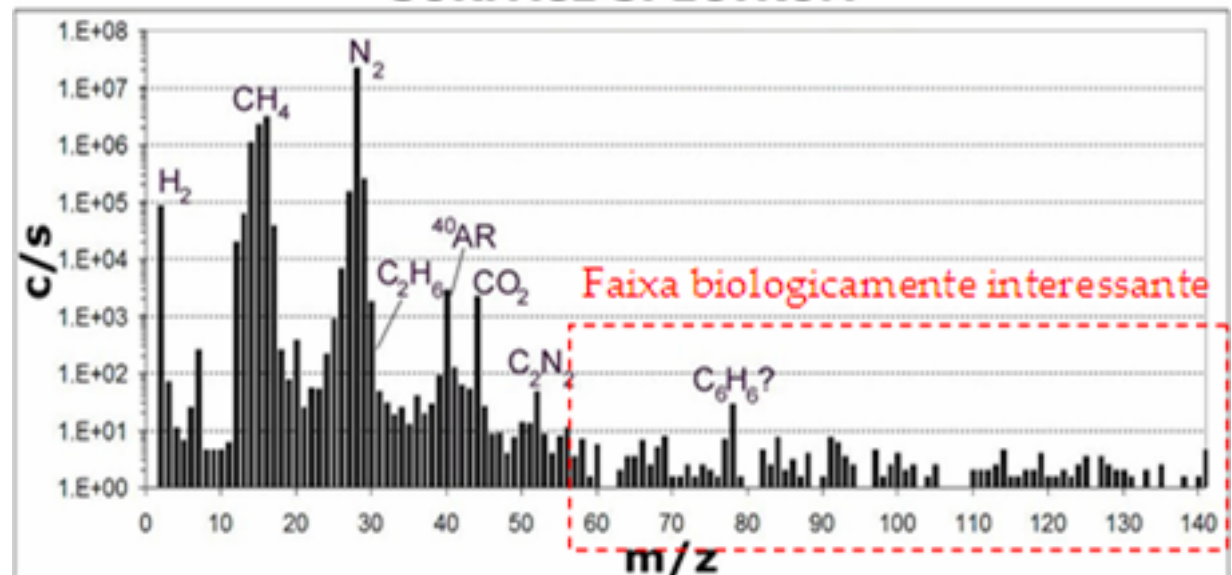
Niemam et al. 2005, Nature, 438, 779.



Lago de
Hidrocarbonetos? Rios de Metano?



SURFACE SPECTRUM



Cometas

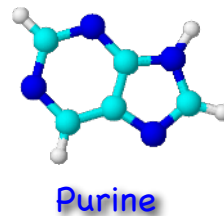
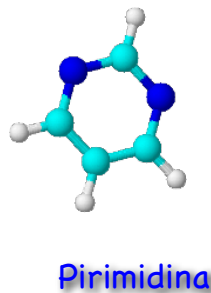
☑ Cometa Hale-Bope

✓ Glicina: ~ 0.3% em massa de gel (0.05% massa cometária total ~ 1 ton (Crovisier et al. 2004)



☑ Cometa Halley (GIOTTO, VEGA-1 and VEGA-2)

✓ N-heterocíclicos (traços residuais): pirola, pirolina, piridina, pirimidina, purina. (Fomenkova 1999, Cottin et al 1999)



Meteoritos

(Condritos Carbonáceos C1, C2, CI e CM.)



- ☑ N-Heterocycles (NCN, PAHS)

- ✓ Ricca et al. 2001

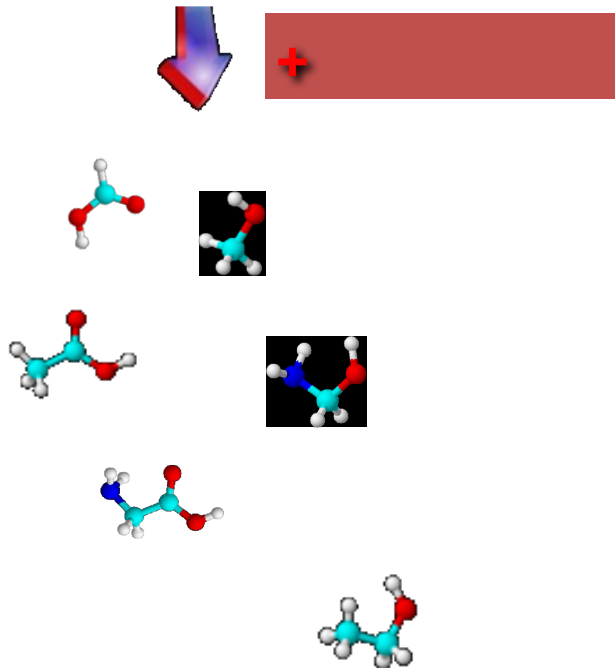
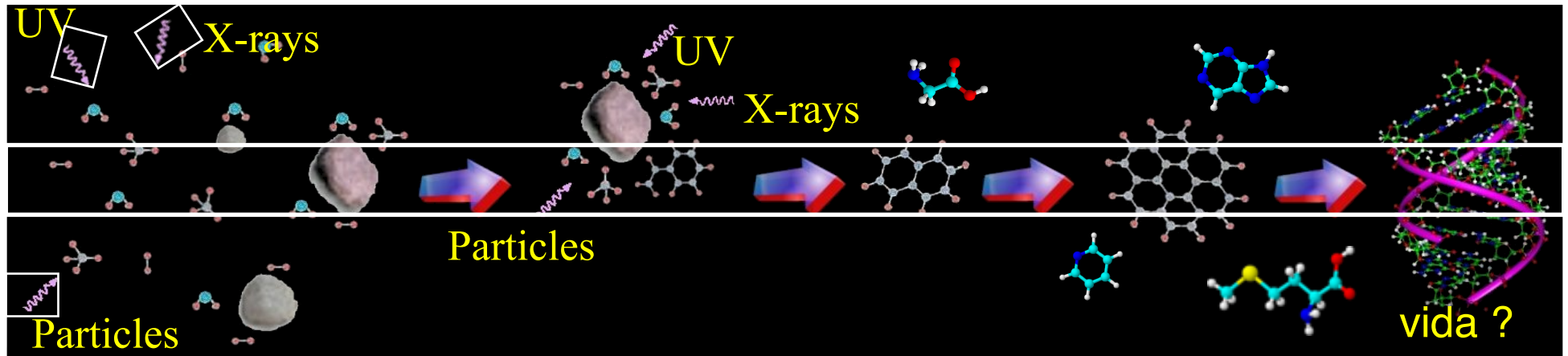
- ☑ Bases nitrogenadas (up to 530 ppb)

- ✓ Van der Velden & Schwartz 1977; Uracil (Stocks & Schwartz 1979, 1981; Galvin et al. 2004 (formic acid extraction).

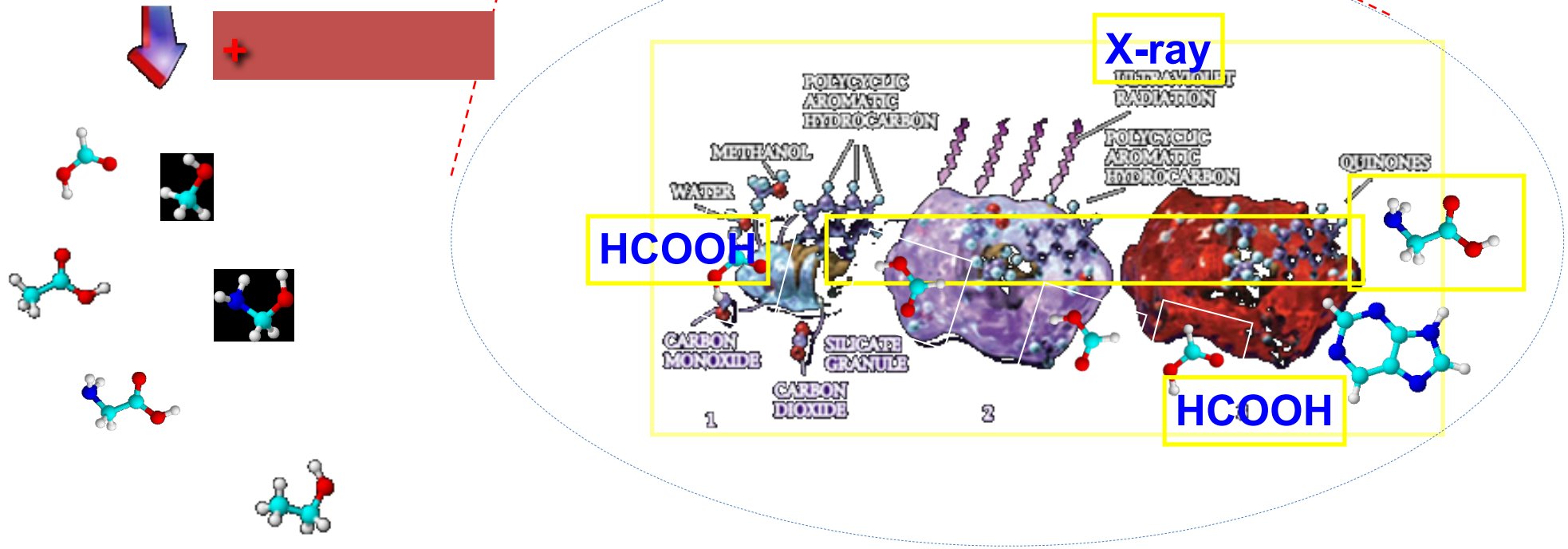
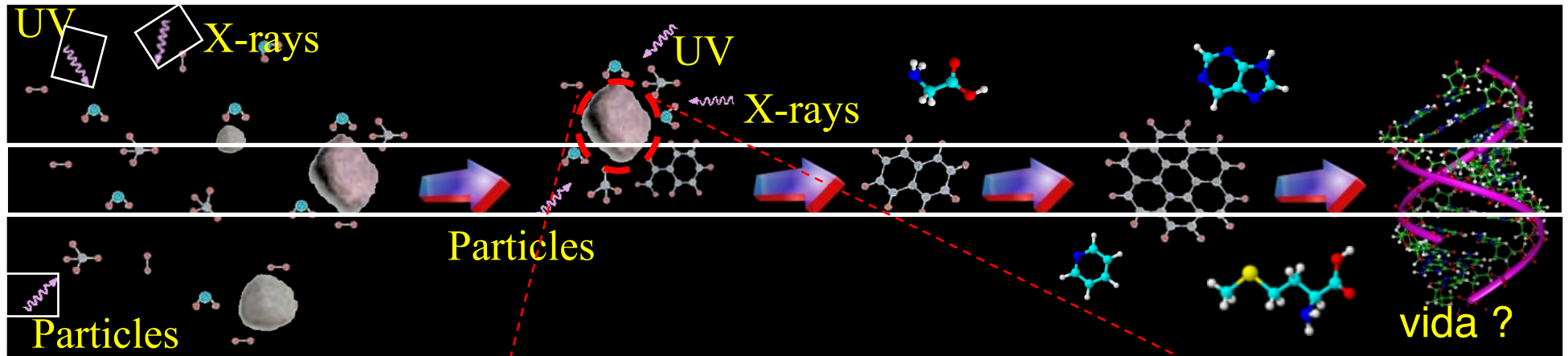
- ☑ Aminoácidos (up to 3 ppm)

- ✓ Cronin & Chang 1993; Ehrenfreund et al 2001; Backer et al 2000; Cronin & Pizzarello 1997 (small L-handed excess)

Como as moléculas interestelares surgem?



Como as moléculas interestelares surgem?





FIM DA AULA 3