

**UFRRJ**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM**  
**QUÍMICA**

**DISSERTAÇÃO**

**Investigação de Modelos de Formação de**  
**Glicolaldeído, Gliceraldeído e di-Hidroxiacetona no**  
**Meio Interestelar**

**HEMILLY OLIVEIRA SOUZA**

**2023**



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Investigação de Modelos de Formação de Glicolaldeído,  
Gliceraldeído e di-Hidroxiacetona no Meio Interestelar**

**HEMILLY OLIVEIRA SOUZA**

*Sob a Orientação do Professor*  
**Prof. Dr. Glauco Favilla Bauerfeldt**

*e Co-orientação do pesquisador*  
**Dr. Neubi Francisco Xavier Junior**

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestra em Química**, no Programa de Pós-Graduação em Química. Área de Concentração em Química.

Seropédica, RJ  
Agosto de 2023

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
Biblioteca Central / Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

OS729i Oliveira Souza, Hemilly, 1999-  
Investigação de Modelos de Formação de Glicolaldeído,  
Gliceraldeído e di-Hidroxiacetona no Meio Interestelar  
/ Hemilly Oliveira Souza. - Seropédica, 2023.  
63 f.: il.

Orientador: Glauco Favilla Bauerfeldt.  
Coorientador: Neubi Francisco Xavier Junior.  
Dissertação(Mestrado). -- Universidade Federal  
Rural do Rio de Janeiro, Química, 2023.

1. Glicolaldeído. 2. ISM. 3. Astroquímica. I.  
Favilla Bauerfeldt, Glauco , 1974-, orient. II.  
Francisco Xavier Junior, Neubi , 1990-, coorient. III  
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Química.  
IV. Título.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Hemilly Oliveira Souza**

Dissertação submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestra em Química, no Programa de Pós-Graduação em Química, Área de concentração Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 21/08/2023

Glauco Favilla Bauerfeldt. Dr. UFRRJ  
(Orientador)

Leonardo da Cunha Ferreira Dr. UFRRJ

Ricardo Rodrigues de Oliveira Junior. Dr. UFRJ



*Emitido em 2023*

**TERMO Nº 950/2023 - PPGQ (12.28.01.00.00.00.60)**

**(Nº do Protocolo: NÃO PROTOCOLADO)**

*(Assinado digitalmente em 22/08/2023 09:19 )*

**GLAUCO FAVILLA BAUERFELDT**

*PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR*

*PPGQ (12.28.01.00.00.00.60)*

*Matrícula: ###163#1*

*(Assinado digitalmente em 21/08/2023 19:55 )*

**LEONARDO DA CUNHA FERREIRA**

*PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR*

*DQF (11.39.00.25)*

*Matrícula: ###400#9*

*(Assinado digitalmente em 21/08/2023 13:11 )*

**RICARDO RODRIGUES DE OLIVEIRA JUNIOR**

*ASSINANTE EXTERNO*

*CPF: ###.###.937-##*

Visualize o documento original em <https://sipac.ufrj.br/documentos/> informando seu número: **950**, ano: **2023**, tipo: **TERMO**, data de emissão: **21/08/2023** e o código de verificação: **a7e5a7928e**

“Olhe para as estrelas, não para seus  
pés, tente entender o que você vê e  
imagine o que faz o universo existir,  
Seja curioso”.

**Stephen Hawking**

## **AGRADECIMENTOS**

A meus pais, Ronaldo Souza e Mirian Oliveira Araújo de Souza por serem a base da minha vida e por nunca medirem esforços para a realização dos meus sonhos.

A minhas irmãs Hévilla e Yasmin por estarem sempre me apoiando na minha trajetória profissional e pessoal.

A meus orientadores Dr. Glauco F. Bauerfeldt e Dr. Neubi F. X. Júnior por se tornarem peças-chaves em minha realização profissional durante o desenvolvimento do meu mestrado e da minha pesquisa.

A meu professor e orientador da graduação Dr. Juracy R. L. Junior por ter me apresentado e guiado na área que hoje atuo.

A meu grupo de pesquisa, em especial Jackson, Jean, Thales, Felippo, Tatiane, e Henrique por estarem sempre presentes na troca de ideias, suporte e convivência no laboratório.

As minhas colegas e parceiras de alojamento, em especial Thassiany, Thalissa, Thamires, Fernanda e Sara, que se tornaram minha família durante todo meu mestrado presencial no Rio de Janeiro.

A Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro e ao Programa de Pós-graduação em Química, pela oportunidade concedida para a realização do curso.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado Rio de Janeiro - FAPERJ pela bolsa concedida.

Ao LNCC-SINAPAD por prover recursos do supercomputador Santos Dumont.

A todos muito obrigado.

## RESUMO

SOUZA, Hemilly Oliveira. **Investigação de Modelos de Formação de Glicolaldeído, Gliceraldeído e di-Hidroxiacetona no Meio Interestelar**. 2023. 63p Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, Departamento de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2023.

A partir de pesquisas observacionais, cerca de 241 moléculas orgânicas complexas foram detectadas em meio interestelar e circunstelar. Além disso, uma diversidade de compostos orgânicos, incluindo biomoléculas, tem sido identificada em fragmentos de cometas e meteoritos. Entre tais biomoléculas, açúcares e seus precursores despertam especial interesse. Os objetivos gerais deste trabalho são: investigar mecanismos de reação, ainda não elucidados e em condições astroquímicas para a síntese abiótica dos precursores de açúcares: glicolaldeído (GLA), gliceraldeído (GLI) e di-hidroxiacetona (DI) em fase gasosa e em superfícies. O mecanismo de síntese de GLA em fase gasosa foi investigadas em nível CCSD(T)//M06-2X/aug-cc-pVTZ+ZPE, considerando as reações elementares: R1: CO + CH<sub>3</sub>OH, R2: H<sub>2</sub>O + CH<sub>2</sub>CO, R3: HCO + CH<sub>2</sub>OH, R4: OH + CH<sub>2</sub>CHO e R5: H<sub>2</sub>CO + *trans*-HCOH todas levando a formação de GLA, sendo a rota R5 possível por duas vias: a primeira por meio da abstração do *hidrogênio* de O-H do *trans*-HCOH pelo *oxigênio* da carbonila (R5a), com barreira energética de 10,1 kcal/mol; e a segunda via pela abstração do *hidrogênio* de C-H do *trans*-HCOH pelo *carbono* da carbonila (R5b), em uma reação sem barreira. Coeficientes de velocidade, obtidos na faixa de 10 - 500 K, são expressos por:  $k_{R1+W}(T) = 1,80 \times 10^{-15} T^{0,7} \exp(-85,29/RT)$ ,  $k_{R2+W}(T) = 1,19 \times 10^{-14} T^{-0,1} \exp(-76,57/RT)$ ,  $k_{R3}(T) = 3,70 \times 10^{-17} T^{2,18} \exp(-0,23/RT)$ ,  $k_{R4}(T) = 6,78 \times 10^{-16} T^{2,08} \exp(-0,11/RT)$ ,  $k_{R5a+W}(T) = 2,68 \times 10^{-10} T^{-1,65} \exp(-10,02/RT)$  e  $k_{R5b}(T) = 8,71 \times 10^{-17} T^{2,17} \exp(0,03/RT)$ .

Cálculos de coeficiente de velocidade sugerem que os caminhos sem barreira R3, R4 e R5b são as vias mais prováveis de formação do glicolaldeído. Uma melhor distinção de R3, R4 e R5b ocorre a altas temperaturas (~500 K), onde R4 se mostra uma rota mais rápida. Os coeficientes de velocidade para R4 diminuem sensivelmente com o abaixamento da temperatura e, por volta dos 100 K, a rota R5b apresenta o maior coeficiente de velocidade, sendo indicada como a mais provável rota de síntese de GLA, em condições mais frias. A rota R5b foi estendida para a formação do gliceraldeído (*trans*-HCOH + GLA → GLI) e R5a para a formação de di-hidroxiacetona (*trans*-HCOH + GLA → DI) mostrando coeficientes de velocidade expressos por:  $k_{R5b-GLI}(T) = 1,60 \times 10^{-17} T^{2,18} \exp(-0,31/RT)$ ,  $k_{R5a-DI}(T) = 5,77 \times 10^{-18} T^{1,97} \exp(-0,38/RT)$  obtidas na faixa de 10 a 500 K. É sabido que reações heterogêneas, em superfícies de grãos astroquímicos, possuem importante papel na síntese de compostos de crescente complexidade molecular. Assim, a reação R5 foi também estudada em superfície de forsterita e cálculos periódicos em nível PBE, adotando os pseudopotenciais ultrasoft de Vanderbilt (USPP), sugerem que os reagentes formaldeído e *trans*-hidroximetileno são adsorvidos na superfície, reagindo por mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, em via semelhante à R5a, levando a formação do glicolaldeído, que se mostra fortemente adsorvido, com energia de adsorção de cerca de -131 kcal/mol. A intensa adsorção deste precursor deverá permitir reações consecutivas, levando ao aumento de complexidade dos açúcares em superfície. Finalmente, este estudo permitiu concluir acerca das possíveis rotas de síntese abiótica de glicolaldeído, gliceraldeído e di-hidroxiacetona.

**Palavras-chave:** Glicolaldeído, ISM, Astroquímica



## ABSTRACT

SOUZA, Hemilly Oliveira, **Investigation of Models of Formation of Glycolaldehyde, Glyceraldehyde and Dihydroxyacetone in the Interstellar Medium**. 2023. 63p. Dissertation (Master in Chemistry). Institute of Chemistry, Department of Chemistry, Federal Rural University of Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2023.

From observational research, about 241 complex organic molecules have been detected in interstellar and circumstellar medium. Furthermore, a diversity of organic compounds, including biomolecules, has been identified in fragments of comets and meteorites. Among such biomolecules, sugars and their precursors are of special interest. The general objectives of this work are: to investigate reaction mechanisms, not yet elucidated and under astrochemical conditions for the abiotic synthesis of the sugar precursors: glycolaldehyde (GLA), glyceraldehyde (GLI) and dihydroxyacetone (DI) in gaseous phase and on surfaces. The mechanism of GLA synthesis in the gas phase was investigated at CCSD(T)//M06-2X/aug-cc-pVTZ+ZPE level, considering the elementary reactions: R1: CO + CH<sub>3</sub>OH, R2: H<sub>2</sub>O + CH<sub>2</sub>CO, R3: HCO + CH<sub>2</sub>OH, R4: OH + CH<sub>2</sub>CHO and R5: H<sub>2</sub>CO + *trans*-HCOH, all leading to the formation of GLA, the R5 route being possible in two ways: the first through the abstraction of the hydrogen of O-H from *trans*-HCOH by the carbonyl oxygen (R5a), with an energy barrier of 10.1 kcal/mol; and the second way by the abstraction of the hydrogen of C-H from *trans*-HCOH by the carbonyl carbon (R5b), in a reaction without a barrier. Rate coefficients, obtained in the range of 10 - 500 K, are expressed by:  $k_{R1+W}(T) = 1,80 \times 10^{-15} T^{0,7} \exp(-85,29/RT)$ ,  $k_{R2+W}(T) = 1,19 \times 10^{-14} T^{-0,1} \exp(-76,57/RT)$ ,  $k_{R3}(T) = 3,70 \times 10^{-17} T^{2,18} \exp(-0,23/RT)$ ,  $k_{R4}(T) = 6,78 \times 10^{-16} T^{2,08} \exp(-0,11/RT)$ ,  $k_{R5a+W}(T) = 2,68 \times 10^{-10} T^{-1,65} \exp(-10,02/RT)$  and  $k_{R5b}(T) = 8,71 \times 10^{-17} T^{2,17} \exp(0,03/RT)$ .

. Rate coefficient calculations suggest that the barrier-free pathways R3, R4, and R5b are the most likely pathways for glycolaldehyde formation. A better distinction of R3, R4 and R5b occurs at high temperatures (~500 K), where R4 is the fastest. Rate coefficients for R4 decrease significantly with the lowering of the temperature and, around 100 K, route R5b shows the highest rate coefficient, being indicated as the most probable route of GLA synthesis, in colder conditions. Route R5b was extended to the formation of glyceraldehyde (*trans*-HCOH + GLA → GLI) and R5a to the formation of dihydroxyacetone (*trans*-HCOH + GLA → DI), showing rate coefficients expressed by:  $k_{R5b-GLI}(T) = 1,60 \times 10^{-17} T^{2,18} \exp(-0,31/RT)$ ,  $k_{R5a-DI}(T) = 5,77 \times 10^{-18} T^{1,97} \exp(-0,38/RT)$ , in the range of 10 to 500 K. It is known that heterogeneous reactions, on surfaces of astrochemical grains, play an important role in the synthesis of compounds of increasing molecular complexity. Thus, the R5 reaction was also studied on a forsterite surface and periodic calculations at PBE level, adopting Vanderbilt ultrasoft pseudopotentials (USPP), suggest that formaldehyde and *trans*-hydroxymethylene reagents are adsorbed on the surface, reacting by Langmuir-Hinshelwood mechanism, in a similar way to R5a, leading to the formation of glycolaldehyde, which is strongly adsorbed, with adsorption energy close to -131 kcal/mol. The intense adsorption of this precursor should allow consecutive reactions, leading to an increase in the complexity of surface sugars. Finally, this study allowed conclusions about the possible routes of abiotic synthesis of glycolaldehyde, glyceraldehyde and dihydroxyacetone.

**Keywords:** Glycolaldehyde, ISM, Astrochemistry

## ÍNDICE DE TABELAS

- Tabela 1.** Conformações do hidroximetileno e suas energias totais (em hartree) e relativas (em kcal/mol) em nível M06-2X/aug-cc-pVTZ+ZPE. Energias relativas obtidas em nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ são informadas entre parênteses. 24
- Tabela 2.** Conformações do gliceraldeído e suas energias totais (em hartree) e relativas (em kcal/mol) em nível M06-2X/aug-cc-pVTZ+ZPE. Energias relativas obtidas em nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ são informadas entre parênteses. 26
- Tabela 3.** Comparação energética entre as conformações de menor energia do GLA e suas energias totais (em hartree) e relativas (em kcal/mol) em nível M06-2X/aug-cc-pVTZ+ZPE. Energias relativas obtidas em nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ são informadas entre parênteses. 30
- Tabela 4.** Conformações da di-hidroxiacetona e suas energias totais (em hartree) e relativas (em kcal/mol) em nível M06-2X/aug-cc-pVTZ+ZPE. Energias relativas obtidas em nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ são informadas entre parênteses. 31
- Tabela 5.** Diferenças de energia ( $\Delta E^\circ$ , kcal/mol) e barreiras ( $V^\ddagger$ , kcal/mol) de reação obtidas em nível CCSD(T)//M06-2X/aug-cc-pVTZ+ZPE. 35
- Tabela 6.** Parâmetros termodinâmicos de Variação de Entalpia ( $\Delta H_r$ ), Entropia ( $\Delta S_r$ ) e Energia Livre de Gibbs ( $\Delta G_r$ ) em kcal/mol para as reações estudadas obtidas em nível M06-2X/aug-cc-pVTZ+ZPE. Reações sem barreira (R3, R4 e R5b) estão destacadas em azul. 36
- Tabela 7.** Energias de adsorção (kcal/mol) e Energias relativas (kcal/mol) para cada tipo de interação estudado do formaldeído em superfície de forsterita 47
- Tabela 8.** Energias de adsorção (kcal/mol) e Energias relativas (kcal/mol) para cada tipo de interação estudado do hidroximetileno em superfície de forsterita 47
- Tabela 9.** Modelos de adsorção obtidos 51

## ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1.** Posição dos três núcleos formadores de estrelas em Sgr B2. 8
- Figura 2.** Precursores de açúcares da família das cetoses e aldoses 9
- Figura 3.** Projeção de Fischer para “*D-gliceraldeído*” e “*L-gliceraldeído*” 10
- Figura 4.** Estabilidade relativa (kcal/mol) e momentos de dipolo (Debye) dos isômeros da di-hidroxiacetona computadas em nível B3LYP/6-311(d,p). 11
- Figura 5.** Esquema das reações partindo do etanol, cuja via leva a formação de 19% de glicolaldeído. 13
- Figura 6.** Mecanismo representativo de Langmuir-Hinshelwood, onde ambos os reagentes (1) e (2) adsorvem na superfície antes de uma reação bimolecular (3) ocorrer. 15
- Figura 7.** Vista frontal (à esquerda) e lateral (à direita) da estrutura cristalina (010) da fosterita. 20
- Figura 8.** Gráfico de energia relativa (kcal/mol) dos confôrmeros do glicolaldeído obtidas como pontos de mínimo em nível M06-2X/aug-cc-pVTZ+ZPE são reportadas e as correções em CCSD(T)/aug-cc-pVTZ são descritas em parênteses. 21
- Figura 9.** Caminhos de Interconversão do glicolaldeído por meio de rotações nos ângulos diedro HOCC ( $\alpha$ ), nas conformações cis (*cc*) e trans (*tt*) obtidos em nível M06-2X/aug-cc-pVTZ+ZPE. Os nomes destacados em azul representam os pontos de mínimo localizados. 22
- Figura 10** Caminhos de Interconversão do glicolaldeído por meio de rotações nos ângulos diedro OCCO ( $\beta$ ), com o hidrogênio para fora do plano de carbonos (*tc*) e para dentro (*cc*) obtidos em nível M06-2X/aug-cc-pVTZ+ZPE. Os nomes destacados em azul representam os pontos de mínimo localizados, e os nomes em vermelho representam falsos pontos de sela. 23
- Figura 11.** Análise conformacional de seis estruturas do gliceraldeído descritas por meio das nomenclaturas Klyne-Prelog. O ângulo de torção é  $\theta_{C_1C_2C_3O_3}$ . Para uma melhor visualização, os hidrogênios foram ocultados. 25
- Figura 12.** Destaque dos ângulos diedros  $OC_1C_2O(\alpha)$ ,  $OC_2C_3O(\beta)$ ,  $C_1C_2O_2H_2(\gamma)$  e  $C_2C_3O_3H_3(\Delta)$  para as conformações de menor energia relativa *-sc* e *+sc*. 26
- Figura 13.** Caminhos de Interconversão de *-sc* para os quatro ângulos diedro, rotacionando os grupos das extremidades de  $C_1(\alpha)$  e  $C_3(\beta)$ , e os hidrogênios livres das hidroxilas de  $C_2(\gamma)$  e  $C_3(\Delta)$ ; obtidos por cálculos de scan rígido em nível M06-2X/aug-cc-pVTZ+ZPE. Barreiras e diferenças de energia obtidas em nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ são informados entre parênteses. Os nomes destacados em azul representam os pontos de mínimos detectados, e os nomes em vermelho representam falsos pontos de sela. 27
- Figura 14.** Caminhos de Interconversão de *+sc* para os quatro ângulos diedro, rotacionando os grupos das extremidades de  $C_1(\alpha)$  e  $C_3(\beta)$ , e os hidrogênios livres das hidroxilas de  $C_2(\gamma)$  e  $C_3(\Delta)$ ; obtidos por cálculos de scan rígido em nível M06-2X/aug-cc-pVTZ+ZPE.

Barreiras e diferenças de energia obtidas em nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ são informados entre parênteses. Os nomes destacados em azul representam os pontos mínimos detectados, e os nomes em vermelho representam falsos pontos de sela. 28

**Figura 15.** Caminhos de Interconversão de *-sc* para os mínimos detectados por meio de rotações nos hidrogênios das hidroxilas de C<sub>2</sub> ( $\gamma$ ) e C<sub>3</sub> ( $\Delta$ ), obtidos por cálculos de scan rígido em nível M06-2X/aug-cc-pVTZ+ZPE. Barreiras e diferenças de energia obtidas em nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ são informados entre parênteses. Os nomes destacados em azul representam os pontos mínimos detectados, e os nomes em vermelho representam falsos pontos de sela. 28

**Figura 16.** Caminhos de Interconversão de *+sc* para os mínimos detectados por meio de rotações nos hidrogênios das hidroxilas de C<sub>2</sub> ( $\gamma$ ) e C<sub>3</sub> ( $\Delta$ ), obtidos por cálculos de scan rígido em nível M06-2X/aug-cc-pVTZ+ZPE. Barreiras e diferenças de energia obtidas em nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ são informados entre parênteses. Os nomes destacados em azul representam os pontos mínimos detectados, e os nomes em vermelho representam falsos pontos de sela. 29

**Figura 17** Mínimo global do gliceraldeído na conformação *sc5*. Para melhor visualização, os hidrogênios foram ocupados na Projeção de Newman 30

**Figura 18.** Conformação de menor energia da di-hidroxiacetona 31

**Figura 19.** Caminhos de Interconversão da di-hidroxiacetona na conformação *conf\_1*, por meio de rotações na hidroxila ( $\alpha$ ) e nos hidrogênios livres ( $\gamma$ ), obtidos por cálculos de scan rígido em nível M06-2X/aug-cc-pVTZ+ZPE. Barreiras e diferenças de energia obtidas em nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ são informadas entre parênteses. Os nomes destacados em azul representam os pontos de mínimos detectados, e os nomes em vermelho representam falsos pontos de sela. 32

**Figura 20.** Estados de transição para as reações R1, R2 e R5a respectivamente. 34

**Figura 21.** Caminhos de reação obtidos em nível CCSD(T)/M06-2X/aug-cc-pVTZ+ZPE para as reações R1, R2, R3, R4, R5a e R5b. 37

**Figura 22.** Gráfico de Arrhenius para as reações estudadas na faixa de 10 a 500K. 40

**Figura 23.** Gráfico de Arrhenius para as reações R3, R4 e R5b estudadas na faixa de 10 a 500K. 41

**Figura 24.** Mecanismos reacionais de formação do (A) R5b\_GLA, (B) R5b\_GLI e (C) R5a\_DI. 42

**Figura 25.** Gráfico de Arrhenius para as reações de formação de (A) R5b\_GLA, (B) R5b\_GLI e (C) R5a\_DI estudadas na faixa de 10 a 500K. 43

**Figura 26.** Inputs e outputs dos diferentes tipos de interação do formaldeído com a superfície 45

**Figura 27.** Inputs e outputs dos diferentes tipos de interação do hidroximetileno com a superfície 46

**Figura 28.** Comparação entre os modos de adsorção em (a) ADH3 e (b) ADH1. Da esquerda

para a direita observam-se os passos dos cálculos de relaxação. 48

**Figura 29.** Cálculos de relaxação para cada modo analisado (M1-M5) 49

**Figura 30.** Diagrama de energia para a formação de glicolaldeído em fase gás (g) e superfície (\*) 52

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	1
<b>2 OBJETIVOS</b>	4
2.1 Objetivo Geral	4
2.2. Objetivos Específicos	4
2.2.1. Reações em fase gasosa	4
2.2.2. Reações em superfície	4
<b>3 REVISÃO DA LITERATURA</b>	5
3.1 Meio Interestelar	5
3.2. Precusores de Açúcares	7
3.2.1. Glicolaldeído	7
3.2.2. Gliceraldeído e Di-hidroxiacetona	9
3.3. Reações em fase gasosa	12
3.4. Reações em superfície	14
<b>4 MATERIAL E MÉTODOS</b>	17
4.1. Reações em fase gasosa	17
4.2. Reações em superfície	18
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	21
5.1. Análise Conformacional	21
5.1.1. Glicolaldeído	21
5.1.2. Hidroximetileno	23
5.1.3. Gliceraldeído	24
5.1.4. Di-hidroxiacetona	30
5.2. Reações de síntese em fase gasosa	32
5.2.1. Reações de síntese de glicolaldeído	32
5.2.1.1 Estudo Cinético da Síntese do Glicolaldeído	40
5.2.2. Reações de Síntese de Gliceraldeído e Di-hidroxiacetona	42
5.3. Reações de Síntese do glicolaldeído em superfície	44
<b>6 CONCLUSÕES</b>	53
<b>7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	54



## 1 INTRODUÇÃO

Moléculas complexas são definidas no contexto astroquímico como moléculas de 6 ou mais átomos, incluindo carbono, hidrogênio e oxigênio; são detectadas apenas nas regiões mais densas no meio interestelar (ISM), nas quais mais de 241 espécies foram detectadas (McGUIRE, 2022). A matéria interestelar consiste em gás atômico, molecular e ionizado em várias temperaturas, além de grãos de poeira que correspondem a matéria ejetada por corpos celestes que se acumulam em regiões frias do meio interestelar e contém uma grande fração dos elementos mais pesados que o hidrogênio e o hélio (LEQUEUX, 2004). A natureza das espécies complexas gasosas depende dramaticamente da fonte onde são encontradas: em regiões densas e frias, elas tendem a ser insaturadas (pobres em hidrogênio) e exóticas, enquanto em objetos estelares jovens, elas tendem a ser saturadas (ricas em hidrogênio). Embora moléculas tenham sido detectadas na fase gasosa, há fortes evidências de que podem ser formadas em grãos interestelares (HERBST; VAN DISHOECK, 2009).

A observação de moléculas orgânicas complexas no meio interestelar e circumstelar vem despertando o interesse pela elucidação de mecanismos de formação, das constantes cinéticas relacionadas e de simulações numéricas visando prever a evolução temporal das concentrações destas espécies químicas. Por exemplo, caminhos de formação de formamida, partindo de HCN, foram investigados por métodos teóricos e simulações numéricas (VICHETTI *et al.*, 2019). A discussão torna-se ainda mais interessante ao considerar a detecção de moléculas orgânicas complexas, em especial as biomoléculas, como aminoácidos e açúcares.

O glicolaldeído ( $\text{HOCH}_2\text{CHO}$ ) é uma diose e representa um potencial precursor prebiótico de sacarídeos superiores com especial interesse astroquímico. Foi detectado na nuvem molecular Sgr B2(N) (HOLLIS *et al.*, 2000), em direção à região de formação de estrelas e protoestrelas (BELTRAN *et al.*, 2008; JORGENSEN *et al.*, 2012; COUTENS *et al.*, 2015; TAQUET *et al.*, 2015; De SIMONE *et al.*, 2017; LEFLOCH *et al.*, 2017). A nuvem molecular Sagitário B2(N) é hospedeira de vários núcleos moleculares quentes no estágio inicial da formação estelar, onde uma grande variedade de moléculas orgânicas complexas (COMs) são detectadas na fase gasosa (BONFAND *et al.*, 2019). De todas as espécies moleculares detectadas, mais da metade foi descoberta no núcleo quente - regiões de moléculas complexas em torno de uma estrela recém nascida - de Large Molecule Heimat, localizado em Sagitário B2(N) [Sgr B2(N)-LMH] (SNYDER, 2006 apud BENNETT & KAISER, 2007).



A presença de derivados de açúcares em meteoritos carbonáceos e sua detecção em resíduos orgânicos produzidos a partir da fotólise de gelos por UV, simulando processos químicos em ambientes astrofísicos (NUEVO; COOPER; SANDFORD, 2018), sugerem que essas moléculas fazem parte do inventário de compostos orgânicos que foram entregues à Terra primitiva, e possivelmente outros planetas telúricos, o que poderia ter contribuído para o surgimento da vida.

Estudos experimentais são realizados visando compreender a síntese de COMs em condições que simulam o ISM. Neste sentido, irradiação de gelos com fótons ou partículas de alta energia são frequentemente utilizados para compreender os possíveis caminhos de formação de diversas espécies químicas. Em paralelo, estudos teóricos vêm trazendo importante contribuição científica acerca dos prováveis caminhos de formação e decomposição de COMs, possibilitando ainda a previsão de coeficientes de velocidade de reação (VASYUNIN & HERBST, 2013; BALUCANI *et al.*, 2015, VASYUNIN *et al.*, 2017). Associados, estudos observacionais, experimentais e teóricos tentam responder algumas questões fundamentais acerca da presença de COMs no ISM e em sólidos astroquímicos.

Para tal, o presente estudo teórico se propõe a investigar e determinar as propriedades termodinâmicas e cinéticas das reações elementares, em fase gasosa e em superfície, que levam à síntese de glicolaldeído, gliceraldeído e di-hidroxiacetona em condições típicas do meio interestelar. A formação do glicolaldeído em fase gasosa foi investigada partindo de espécies químicas comumente detectadas neste ambiente, como CO e CH<sub>3</sub>OH (R1: CO + CH<sub>3</sub>OH → HOCH<sub>2</sub>CHO), H<sub>2</sub>O e CH<sub>2</sub>CO (R2: H<sub>2</sub>O e CH<sub>2</sub>CO → HOCH<sub>2</sub>CHO), HCO e CH<sub>2</sub>OH (R3: HCO + CH<sub>2</sub>OH → HOCH<sub>2</sub>CHO), OH e CH<sub>2</sub>CHO (R4: OH + CH<sub>2</sub>CHO → HOCH<sub>2</sub>CHO) e H<sub>2</sub>CO e HCOH (R5: H<sub>2</sub>CO + *trans*-HCOH → HOCH<sub>2</sub>CHO). Considerando dois possíveis caminhos reacionais de R5; sendo o primeiro por meio da abstração do *hidrogênio* de O-H do *trans*-HCOH pelo *oxigênio* da carbonila (R5a), e o segundo pela abstração do *hidrogênio* de C-H do *trans*-HCOH pelo *carbono* da carbonila (R5b). Ainda em ambiente gasoso, é verificada a rota da síntese do gliceraldeído (R6: HOCH<sub>2</sub>CHO + *trans*-HCOH → HOCH<sub>2</sub>CH(OH)CHO) e di-hidroxiacetona (R7: HOCH<sub>2</sub>CHO + *trans*-HCOH → HOCH<sub>2</sub>C(O)CH<sub>2</sub>OH) partindo de glicolaldeído e *trans*-hidroximetileno.

Para o estudo em superfície, propõe-se a caracterização teórica de um grão astroquímico de silicato cristalino - forsterita (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>). A reação investigada nesta superfície para obtenção do glicolaldeído, partiu da análise dos resultados provenientes das rotas estudadas em fase gasosa, onde os reagentes tiveram seus modos de adsorção investigados por meio de valores de energia de adsorção.

Esta dissertação de mestrado versa sobre questões centrais: “quais são os mecanismos de reação de precursores de biomoléculas como açúcares que justificam sua observação em ambiente interestelar” e “como biomoléculas foram sintetizadas e preservadas em sólidos astroquímicos”.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo Geral

O objetivo central deste trabalho envolve o estudo teórico de mecanismos de reação em fase gasosa de reações de formação do glicolaldeído em ambiente astroquímico, além da caracterização de reações em superfície em grão astroquímico, simulado como silicato de magnésio, que conduza à formação de produtos de crescente complexidade molecular e potencial prebiótico.

### 2.2. Objetivos Específicos

#### 2.2.1 Reações em fase gasosa

- a) Investigação de etapas de reação que levam à formação de precursores de açúcares (glicolaldeído, gliceraldeído, di-hidroxiacetona) no ISM.
  - i) Realizar a análise conformacional de glicolaldeído, gliceraldeído e di-hidroxiacetona, buscando localizar as geometrias que representam os mínimos globais.
  - ii) Estudo da formação do glicolaldeído em fase gasosa, partindo de espécies químicas comumente detectadas no ISM como (CO, CH<sub>3</sub>OH, H<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>CO, HCO, CH<sub>2</sub>OH, OH, H<sub>2</sub>CO e HCOH).
  - iii) Síntese de gliceraldeído ( $\text{HOCH}_2\text{CHO} + \textit{trans}\text{-HCOH} \rightarrow \text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CHO}$ ) e di-hidroxiacetona ( $\text{HOCH}_2\text{CHO} + \textit{trans}\text{-HCOH} \rightarrow \text{HOCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{OH}$ ) partindo de glicolaldeído, em fase gasosa.
- b) Determinação de propriedades termodinâmicas e de os coeficientes de velocidade (e sua dependência com temperatura e pressão) variacionais canônicos para as diferentes etapas em condições típicas do ISM.

#### 2.2.2 Reações em superfície

- c) Caracterização de um grão astroquímico, simulado como silicato de magnésio (forsterita).
- d) Descrição dos caminhos de formação de glicolaldeído em superfície de grão astroquímico ( $\text{H}_2\text{CO} + \textit{trans}\text{-HCOH} \rightarrow \text{HOCH}_2\text{CHO}$ ).

## 3 REVISÃO DA LITERATURA

### 3.1 Meio Interestelar

O meio interestelar (ISM) é o meio entre as estrelas, e consiste de gás, poeira, radiação e campos magnéticos. A característica mais importante deste meio é provavelmente sua densidade, composto por regiões densas e difusas, bem como um meio ainda mais rarefeito que permeia essas regiões (MACIEL, 2013). Em regiões densas do ISM a densidade chega a  $10^4$  espécies. $\text{cm}^{-3}$  e em regiões difusas a apenas 10 espécies. $\text{cm}^{-3}$ . Quando comparamos essas dimensões ao ar, por exemplo, que apresenta densidade de  $2 \times 10^{19}$  espécies. $\text{cm}^{-3}$ , é possível observar o quão difuso é o meio interestelar. Quando o ISM é denso o suficiente para formar nuvens de gás e poeira, temos a formação de nebulosas (COE, 2000). Existem vários tipos de nebulosas, e cada nebulosa individual é uma vitrine única dos fenômenos e processos que acontecem dentro dela. Algumas das mais famosas nebulosas são: nebulosas de emissão, nebulosas planetárias, nebulosas de reflexão, remanescentes de supernovas e nebulosas escuras.

Uma nebulosa de emissão é uma nuvem de gás que emite luz. Muitas nebulosas têm estrelas embutidas nelas, e pelo fato de nascerem dentro de nebulosas, essas estrelas novas costumam ser muito quentes. Esta radiação ultravioleta na nebulosa também fornece energia para os átomos dentro da nuvem, promovendo a ionização. Quando os elétrons eventualmente se recombinam com o íon, emitem um fóton de comprimento de onda específico, que depende da natureza dos átomos contidos na nebulosa de emissão, permitindo assim indicar qual átomo está envolvido neste processo. Assim, não é só a estrela dentro da nebulosa que emite luz, mas o gás da própria nebulosa também está brilhando (COE, 2007). Um exemplo de nebulosa de emissão é a M17, uma nebulosa difusa em Sagitário conhecida como Ômega ou Cisne descoberta em 1746 por Chéseaux (MARALDI, 1746).

As primeiras nebulosas planetárias foram descobertas no mesmo tempo dos planetas Urano e Netuno. Planetas exteriores aparecem como um pequeno disco azul-esverdeado no telescópio, assim como algumas nebulosas planetárias, logo, a aparência semelhante rendeu o nome que perdura até hoje. As nebulosas planetárias são uma das formas mais comuns de nebulosas, e resultam no final da vida de uma estrela. Apenas estrelas especiais formam nebulosas planetárias, chamadas estrelas de ramos assintóticos das gigantes. Eles passam por uma fase em que exalam uma quantidade de sua massa emitindo um enorme vento solar. Esses ventos são esféricos e simétricos, se apresentando em formatos de anel, halter, entre outros (COE, 2007). Um exemplo desse tipo de objeto é a Nebulosa da Hélice.

As nebulosas de reflexão são empoeiradas e não brilham sozinhas. Estrelas próximas estão emitindo luz que é refletida pela poeira dentro das nebulosas, assim como uma nuvem acima do sol poente refletirá a luz do sol e brilhará intensamente por meia hora ou mais após o pôr do sol (COE, 2007). O exemplo mais famoso envolve as Plêiades. Este célebre aglomerado de estrelas tem nebulosas de reflexão (a exemplo da NGC2023) ao redor de membros mais brilhantes. A cor azul está presente em todas as nebulosas de reflexão devido a dispersão da luz estelar conforme ela se reflete na nuvem de poeira. Os comprimentos de onda mais longos, na região do vermelho, são dispersos e reduzidos em intensidade; logo os comprimentos de onda azuis assumem a cor dominante (COE, 2000).

Estrelas mais massivas do que oito a nove massas solares terminam suas vidas em explosões de supernovas, ejetando toda ou parte de sua massa, que se espalha no espaço interestelar formando uma nebulosa gasosa brilhante chamada de supernova remanescente. O gás nessa região é ionizado por colisões entre o material ejetado e o meio interestelar (MACIEL, 2013). A mais proeminente remanescente de supernova visível no céu é a NGC 6960 (Nebulosa do Véu), é o gás e a poeira de uma estrela explosiva que explodiu no espaço cerca de 30 mil anos atrás (COE, 2007).

Nebulosas escuras (também chamadas de nuvens moleculares) são nuvens de poeira e alguns gases que não estão no ângulo correto para tornar-se uma nebulosa de reflexão. Elas bloqueiam a luz de estrelas mais distantes por serem grandes, ou seja, leva muito tempo para um feixe de luz de uma estrela passar por essas nuvens, onde eventualmente a luz é absorvida e a escuridão nebulosa permanece. Geralmente a absorção da luz acontece por que as nuvens escuras contêm carbono. As temperaturas nas nebulosas escuras são muito baixas, na ordem de  $-200^{\circ}\text{C}$ , permitindo a formação de moléculas de hidrogênio, dando origem a novas estrelas (COE, 2007). Edward Emerson Barnard (1857-1923) fotografou a faixa da Via Láctea há cerca de um século atrás e contou muitas das mais óbvias dessas nebulosas escuras. Logo, todas as nebulosas escuras apresentam números de identificação de Barnard (COE, 2000). Uma das nebulosas escuras mais famosas é a Nebulosa Cabeça de Cavalo (Barnard 33) em Órion (COE, 2007).

Em particular, as nuvens moleculares contêm núcleos com tamanhos de 1 pc,<sup>1</sup> densidades superiores a  $10^4 \text{ cm}^{-3}$  e massas na faixa de  $10^{-10^3} M^2$  (TIELENS, 2005). Nuvens maiores com dimensões des 20-80 pc e massas em torno de  $10^4\text{-}10^6 M$ , são chamadas de Nuvens

---

<sup>1</sup> 1 pc é 1 parsec, unidade usada para medir distâncias entre corpos celestes muito distantes no sistema solar e equivale à  $3,084 \times 10^{13}$  km.

<sup>2</sup> 1 M é a unidade de massa solar, usada em astronomia para representar a massa de estrelas, galáxias e corpos grandes, 1 M equivale a  $1,989 \times 10^{30}$  kg - cerca de 333 mil terras.

Moleculares Gigantes (GMCs) e são essencialmente complexos de nuvens moleculares com intensa emissão molecular e sinais de formação estelar (MACIEL, 2013) sendo estes, os lugares preferenciais para encontrar as moléculas (HORVATH, 2021).

Um exemplo de GMCs é Sagitário B2 (Sgr B2), localizada dentro do complexo de Sagitário B (SgrB) é uma intensa região de formação estelar localizada próximo ao centro da nossa Galáxia na direção da constelação de Sagitário. Segundo Goicoechea *et al.* (2004), a região de Sgr B2 seria a principal responsável pela ionização de todo o complexo de SgrB. Uma ampliação da região de Sgr B2 em diferentes comprimentos de onda, é apresentada na Figura 1, e mostra três condensações de poeira e gás denominadas Sgr B2N (norte), Sgr B2M (intermediário) e Sgr B2S (sul).

Sgr B2 é considerada atualmente o melhor laboratório astrofísico já encontrado. Isto porque cerca de 80% das moléculas interestelares/circunstelares já detectadas foram encontradas também nesta região. Em particular, na região conhecida como Sgr B2N foram detectadas moléculas mais complexas, como por exemplo o ácido fórmico, ácido acético e glicolaldeído, como será apresentado em detalhes mais adiante (PILLING, 2006).

Moléculas contendo pelo menos seis átomos de carbono são chamadas no contexto astrofísico de moléculas orgânicas complexas (COMs). Na maior parte das COMs, hidrogênio e oxigênio são elementos adicionais. Apesar da presença das COMs ser conhecida há décadas, o processo que leva às suas sínteses ainda é amplamente debatido. Especificamente, assume-se que COMs são principalmente sintetizados nas superfícies dos grãos durante a chamada fase do aquecimento, quando vários radicais aprisionados nos mantos de grãos adquirem mobilidade e se recombinaem em grandes moléculas. Entretanto, recentes detecções de COMs em ambientes frios desafiaram este papel exclusivo da química da superfície do grão, mostrando que claramente alguma química da fase gasosa está em ação em ambientes frios (SKOUTERIS *et al.*, 2018).

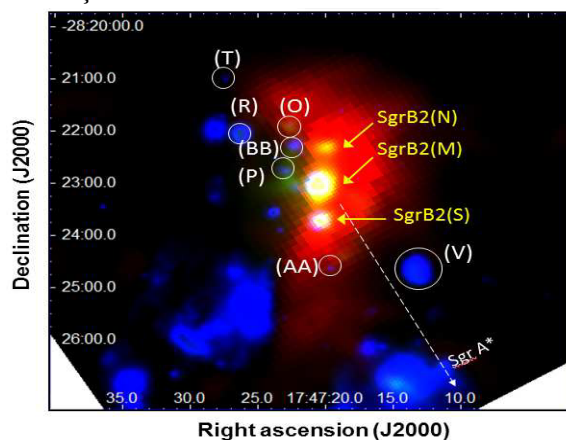
## **3.2. Precursores de açúcares**

### **3.2.1. Glicolaldeído**

O glicolaldeído (GLA, HOCH<sub>2</sub>CHO) é o membro mais simples da classe dos monossacarídeos, está ligado à formação de RNA e aminoácidos em ambientes terrestres, com potencial prebiótico (COLLINS & FERRIER, 1996; WEBER, 1998). Foi detectado inicialmente em direção ao centro galáctico da nuvem molecular de Sagitário B2(N) (HOLLIS *et al.*, 2000), e mais recentemente em direção a um núcleo molecular quente

formador de estrelas G31.41+0.31 (BELTRAN *et al.*, 2008), ambas ricas fontes de moléculas.

**Figura 1.** Posição dos três núcleos formadores de estrelas em Sgr B2.



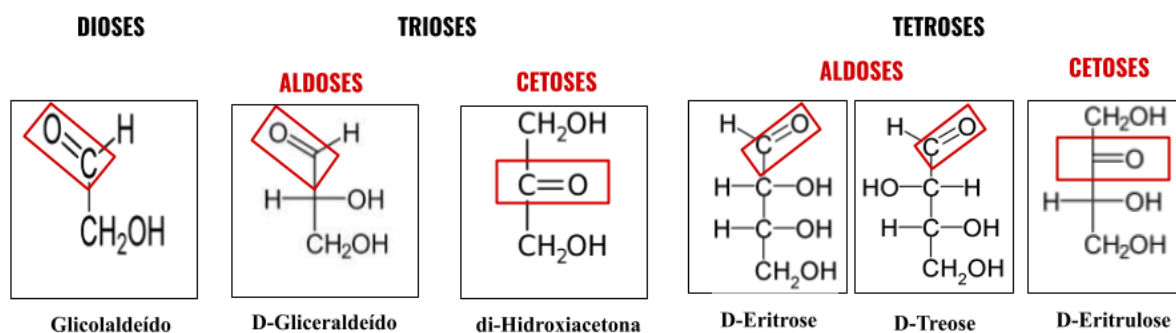
Fonte: ETXALUZE *et al.* (2013)

O GLA é um isômero do formiato de metila ( $\text{HCOOCH}_3$ ) e ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Estes formam o primeiro trio de isômeros detectados em nuvens interestelares (HOLLIS *et al.*, 2000). Sgr B2(N)-LMH representa a única fonte onde todos os três isômeros foram detectados, HOLLIS e colaboradores (2000) reportaram a abundância relativa dos três isômeros como sendo 52:2:1 (formiato de metila: ácido acético:glicolaldeído).

Desde a sua detecção no espaço, tem havido um interesse significativo na formação de glicolaldeído (por exemplo SORRELL, 2001; CHARNLEY & RODGERS, 2005; HALFEN *et al.*, 2006; BENNETT & KAISER, 2007; BELTRAN *et al.*, 2008, e outros). Vários mecanismos foram propostos, incluindo as reações em fase gasosa e em superfície, e experimentos em laboratório foram conduzidos em análogos de gelos astroquímicos (WOODS *et al.*, 2012).

Uma característica pouco abordada para o estudo de rotas sintéticas do glicolaldeído é a análise de possíveis rotas que levam a formação aldoses como o gliceraldeído ( $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CHO}$ ) e cetoses a exemplo da di-hidroxiacetona ( $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{OH}$ ), compostos que já são estruturalmente mais semelhantes aos sacarídeos do tipo tetrose: treose e eritrose (Figura 2).

**Figura 2.** Precursores de açúcares da família das cetoses e aldoses



Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

Publicações recentes desacreditam das possibilidades sintéticas destas rotas e/ou não trazem informações cinéticas para as propostas investigadas (ECKHARDT *et al.*, 2018; KONG *et al.*, 2020). Dessa forma, a continuidade do estudo de formação de GLA e das espécies químicas de crescente complexidade estrutural, de fórmula genérica  $C_nH_{2n}O_n$ , torna-se de evidente importância.

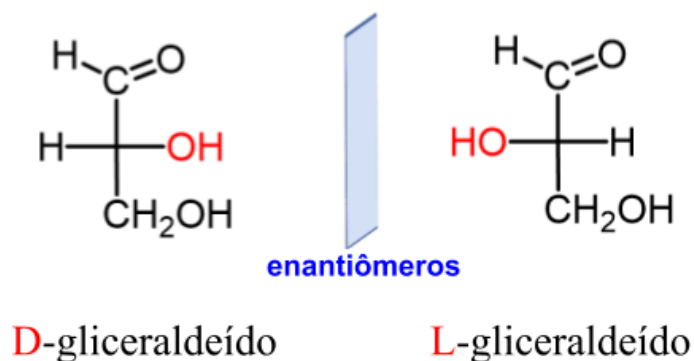
Reações de formação de precursores de açúcares também foram propostas em grãos interestelares. Sorell e colaboradores (2001) realizaram um estudo teórico investigando reações dentro do volume interior dos mantos de grãos gelados fotoprocessados pela luz ultravioleta (UV) das estrelas. Neste mecanismo, a fotólise UV cria uma alta concentração de radicais livres (particularmente OH e  $CH_3$ ) no manto que reagem entre si por meio da entrada de calor proveniente da colisão entre os grãos, formando moléculas orgânicas de alto peso molecular. Assim, o GLA seria formado e então desorvido para a fase gasosa após as explosões do manto. Bennet & Kaiser (2007) simularam um estudo experimental com bombardeio de elétrons em mantos de gelo de metanol e monóxido de carbono a 10 K, e esses elétrons de alta energia afetam a química do manto, formando radicais que posteriormente reagem para formar tanto o metanoato de metila ( $HCOOCH_3$ ) quanto o glicolaldeído.

### 3.2.2. Gliceraldeído e di-Hidroxiacetona

Gliceraldeído ( $HOCH_2CH(OH)CHO$ ) é um monossacarídeo do tipo triose. É a mais simples das aldoses, e contém um átomo de carbono ligado a quatro diferentes grupos, sendo possível assim, a existência de dois enantiômeros indicados por “D” e “L”. A forma “D-gliceraldeído” com o grupo OH localizado do lado direito da cadeia de carbono quando o grupo  $CH=O$  está no topo, e a forma “L-gliceraldeído” com o grupo OH do lado esquerdo como pode ser visualizado na Projeção de Fischer na Figura 3.



**Figura 3.** Projeção de Fischer para “D-gliceraldeído” e “L-gliceraldeído”



Fonte: Chemistry Steps, s.d.

Outro monossacarídeo do tipo triose é a di-hidroxiacetona ( $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{OH}$ ), um isômero do gliceraldeído, sendo a cetose mais simples. A maioria dos monossacarídeos apresenta configuração absoluta “D”, mas a di-hidroxiacetona é uma exceção por não ter carbono assimétrico.

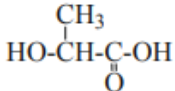
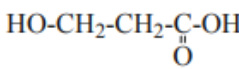
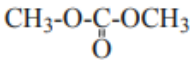
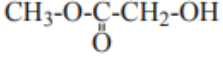
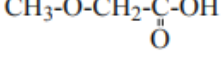
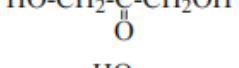
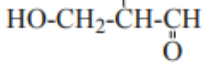
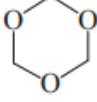
Estudos recentes demonstraram que todos os organismos que evoluíram na Terra, independentemente do lugar e do tempo, conduzem ao Último Ancestral Comum Universal (Last Universal Common Ancestor - LUCA) e envolvem moléculas quirais, como aminoácidos L e açúcares D, em processos vitais fundamentais. Análise de meteoritos carbonáceos mostra um excesso de aminoácidos do tipo L e açúcares do tipo D, sugerindo que aumento na quiralidade molecular tipo L ou tipo D é o processo que ocorre na formação planetária e sistema estelares, logo, a vida emergindo de nuvens moleculares interestelares (IMCs) tinha que ser quiral (Valković *et al.* 2022).

Em níveis de comparação energética, um estudo teórico realizado por Lattelais e colaboradores em 2010 comparou as energias relativas dos oito isômeros  $\text{C}_3(\text{H}_2\text{O})_3$  mais estáveis da di-hidroxiacetona em nível B3LYP/6-311(d,p). Os resultados apresentados na Figura 4 apresentam a DI e o GLI na sexta e sétima posição com uma diferença energética de 23,5 e 26,3 kcal/mol do isômero de menor energia: o ácido láctico -  $\text{HOCHMeCOOH}$  (Lattelais *et al.*, 2010).

Em ambiente astroquímico, essas moléculas são de especial interesse, assim como demais açúcares, por serem “peça-chave” na construção de moléculas fundamentais à vida como DNA, RNA e ácidos nucleicos. Apenas pequenos precursores de açúcares como a glicolnitrila ( $\text{HOCH}_2\text{CN}$ ) e o glicolaldeído ( $\text{CH}_2\text{OHCHO}$ ) foram reportados no ISM (Jiménez-Serra *et al.*, 2022), porém apesar de terem suas detecções consideradas (Pizzarello *et al.* 2012; Apponi *et al.*, 2006, Weaver *et al.*, 2005), buscas por trioses não levaram a nenhuma detecção robusta. Em contraste, a detecção de açúcares de maior complexidade como ribose,

arabinose e xilose, em dois meteoritos ricos em carbono (NWA 801 e Murchison), demonstram a possibilidade dessas espécies serem formadas em espaço interestelar (Furukawa *et al.*, 2019).

**Figura 4.** Estabilidade relativa (kcal/mol) e momentos de dipolo (Debye) dos isômeros da di-hidroxiacetona computadas em nível B3LYP/6-311(d,p).

Molecule	$\mu$	$\Delta E$
	2.3	0.0
	2.6	0.9
	0.3	6.6
	3.0	11.5
	1.9	13.4
	1.6	23.5
	2.1	26.3
	2.0	37.8

Fonte: Lattelais *et al.* (2010)

Muitos estudos experimentais e teóricos de síntese de açúcares de crescente complexidade molecular foram propostos. Echhardt e colaboradores (2018) realizaram um estudo experimental (envolvendo pirólise *flash* de alto vácuo - HVFP com isolamento de matriz criogênica) e teórico (em nível CCSD(T)//M06-2X/aug-cc-pVTZ+ZPE) em fase gás usando hidroximetileno (HCOH) como isômero reativo do formaldeído para a formação dos açúcares. Os resultados mostraram que o glicolaldeído e gliceraldeído podem ser formados por meio do HCOH, porém a isomerização para a di-hidroxiacetona, termodinamicamente mais estável, não ocorre na fase gasosa. Entretanto, cálculos teóricos realizados em nível APFD/6-311G(d) por Kong e colaboradores (2021) contestam esses resultados, por meio de

uma reação iniciada pelo *trans*-hidroximetileno seguida por uma reação de isomerização que leva a formação de di-hidroxiacetona com um  $\Delta G = -132,5$  kJ/mol, a 15 K.

### 3.3. Reações em fase gasosa

As condições físicas no meio interestelar têm profundas implicações para possíveis reações químicas. Nas baixas temperaturas das nuvens moleculares e do meio atômico frio, apenas reações exotérmicas são possíveis. Além disso, algumas reações, mesmo que exotérmicas, possuem uma barreira de potencial (também chamada de energia de ativação) que deve ser superado pelas partículas antes da reação. Essas reações, portanto, não são possíveis se a temperatura for muito baixa para que essa barreira seja superada (LEQUEUX, 2004).

Até o registro da descoberta do glicolaldeído interestelar por Hollis e colaboradores (2000), não haviam mecanismos em fase gasosa ou superfície de grãos que explicasse a formação do GLA interestelar. Acreditava-se que a síntese prebiótica de açúcares, geralmente aceita na Terra primitiva, ocorria através da reação de formose, que é uma polimerização de formaldeído ( $H_2CO$ ) em meio aquoso e catalisada por ácidos ou bases fortes (LARRALDE *et al.*, 1995). No entanto, a noção de “autocatálise de glicolaldeído” na reação de formose tem sido questionada (SHAPIRO, 1988) pois, normalmente requer a presença de água líquida, uma base forte, altas concentrações de reagentes e temperatura ambiente, o que limita a formação do GLA por essa via em um contexto interestelar.

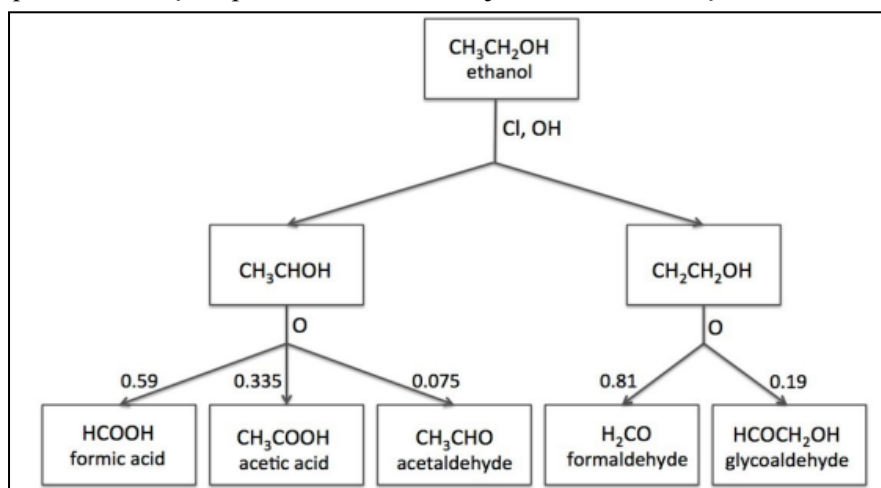
Halfen *et al.* (2006) postularam que o glicolaldeído pode ser formado na fase gasosa por meio de reações de formaldeído catalisadas por ácido, com base em pesquisas sobre reações de formose (BRESLOW *et al.*, 1959). O formaldeído reagiria com sua forma protonada para criar uma espécie intermediária que sofreria então a reorganização em hidrato de glicolaldeído protonado. No entanto, cálculos de estrutura eletrônica por Horn *et al.* (2004) mostraram que os produtos de associação relativa não têm a estrutura molecular do GLA protonado. Além disso, Woods e colaboradores (2012) afirmaram, com base nos valores dos coeficientes de velocidade de reação, que esta rota é ineficiente e não consegue reproduzir as abundâncias observadas.

Entretanto, detecções recentes de COMs em ambientes frios (BACMANN *et al.*, 2012; CERNICCHARO *et al.*, 2012; JABER *et al.*, 2014; VASTEL *et al.*, 2014; JIMÉNEZ-SERRA *et al.*, 2016) sugerem que as reações em fase gasosa devem ser relativamente eficientes, mesmo a 10 K (VASYUNIN & HERBST, 2013; BALUCANI *et al.*, 2015, VASYUNIN *et al.*, 2017). Assim, reações em fase gasosa devem desempenhar um papel importante na formação de

COMs. Para confirmar essa hipótese, mais sistemas precisam ser estudados permitindo entender a real importância dos caminhos de formação em fase gasosa.

Lefloch *et al.* (2017) mostraram que existe uma correlação entre as abundâncias de GLA e etanol, o que impulsionou o trabalho de Skouteris e colaboradores (2017), que propuseram um novo esquema para síntese em fase gasosa de GLA, partindo do etanol -  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  (Figura 5). Os resultados encontrados em nível CCSD(T)/CBS+CV//B2PLYP-D3BJ/m-aug-cc-pVTZ, mostraram que o etanol pode ser considerado um antecessor não só do GLA, mas também do ácido fórmico ( $\text{HCOOH}$ ), ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) e acetaldeído ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ).

**Figura 5.** Esquema das reações partindo do etanol, cuja via leva a formação de 19% de glicolaldeído.



Fonte: SKOUTERIS *et al.* (2017)

Eckhardt e colaboradores (2018) propuseram a reação entre hidroximetileno e formaldeído formando o glicolaldeído. A fotoreação do formaldeído em matriz de argônio aparentemente leva à sua formação. Cálculos teóricos em nível CCSD(T)/cc-pVQZ//CCSD(T)/cc-pVTZ+ZPVE sugerem que a reação partindo do formaldeído com o glicolaldeído descrita pela reação do tipo carbonil-eno é associada a uma barreira extremamente pequena ( $V^0 = 0,9$  kcal/mol), como confirmado pelo experimento de isolamento de matriz criogênica.

No presente estudo novas rotas de síntese de glicolaldeído serão investigadas para a fase gasosa que possam prever a formação, em meio interestelar, de espécies químicas protótipos de sacarídeos.

### 3.4. Reações em superfície

A química na superfície dos grãos de poeira e gelos desempenha um papel muito importante na formação e destruição de moléculas interestelares. Atualmente existem muitas evidências diretas ou indiretas da química interfacial. A evidência mais direta é a presença de CO<sub>2</sub> em mantos de gelo que cobrem grãos de poeira nas regiões mais profundas de nuvens moleculares, cuja molécula não é abundante em fase gasosa. Outra evidência é a grande abundância de moléculas deuteradas e mesmo duplamente deuteradas, pois essas moléculas são difíceis de formar na fase gasosa (LEQUEUX, 2004).

Os grãos interestelares absorvem e dispersam a luz, protegendo algumas regiões da radiação ultravioleta, mas também limitando nossa capacidade de detectar fótons emitidos por objetos astronômicos. A maior parte da massa de grãos parece ser devido a dois tipos de sólidos em quantidades aproximadamente iguais: (1) material carbonáceo e (2) mineral de silicato amorfo (DRAINE, 2002).

Os materiais carbonáceos são aqueles que apresentam predominantemente carbono, incluindo diamante, grafite, carbono amorfo hidrogenado, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e alifáticos (DRAINE, 2002). Os materiais carbonáceos contribuem para uma proporção significativa do inventário de poeira interestelar. Acredita-se que as reações nessas superfícies de grãos desempenham papéis importantes nas redes químicas interestelares. De particular importância, são as reações envolvendo átomos de hidrogênio e os caminhos para a formação das mais abundantes espécies moleculares (THROWER *et al.*, 2014).

Abundâncias cósmicas ditam que os íons metálicos dominantes nos silicatos são Mg, Fe ou ambos. Existem duas classes químicas gerais de silicatos cristalinos: Mg-Fe piroxênios Mg<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>SiO<sub>3</sub> (incluindo enstatita Mg<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> e ferrosilita Fe<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) e olivinas Mg<sub>2x</sub>Fe<sub>2-2x</sub>SiO<sub>4</sub> (incluindo forsterita Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> e faialite Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) (DRAINE, 2002). É consenso que os grãos de poeira de silicato são formados principalmente nos fluxos estelares de estrelas moribundas, parecendo ser parcialmente cristalino e muito rico em Mg e, em menor grau (mas isso é muito debatido) nas supernovas (DE LOOZE *et al.*, 2017).

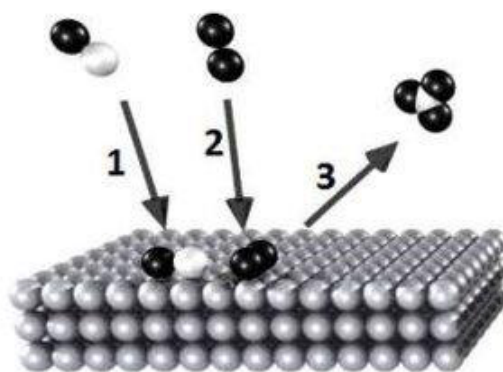
Muitas moléculas podem se formar nos grãos. Alguns podem se formar dentro dos mantos, ficam presas e eventualmente escapam para o gás por evaporação do manto devido ao aquecimento ou após a ruptura total ou parcial do grão por colisões grão-grão. Outras são formadas na superfícies do grão e tem alguma mobilidade que lhes permite participar de reações químicas. Elas podem ser evaporadas no gás circundante ou foto dessorvidas após a adsorção de um fóton UV pelo grão (DRAINE, 2002).

Em geral, as reações de superfície podem adotar três mecanismos possíveis: I)

Langmuir-Hinshelwood, que envolve a adsorção das espécies reagentes, seguida de difusão e reação na superfície; (II) Eley-Rideal em que uma espécie em fase gasosa reage diretamente com espécies que foram adsorvidas; (III) Harris-Kasemo em que uma espécie pousa na superfície com excesso de energia translacional, reagindo finalmente com as outras espécies previamente adsorvidas (MORISSET *et al.*, 2003).

O mecanismo Langmuir-Hinshelwood (LH) é geralmente considerado o processo dominante no ISM devido à formação de adsorbatos de longa duração na superfície (Morisset *et al.*, 2003). O mecanismo pode ser representado pela Figura 6.

**Figura 6.** Mecanismo representativo de Langmuir-Hinshelwood, onde ambos os reagentes, (1) e (2), adsorvem na superfície antes da reação bimolecular ocorrer formando (3).



Fonte: VANDENBROUCKE (2015)

Atualmente, assume-se que COMs como o glicolaldeído são principalmente sintetizados nas superfícies dos grãos durante a chamada fase do aquecimento, quando vários radicais aprisionados nos mantos de grãos adquirem mobilidade e se recombinaem em grandes moléculas. Vários mecanismos de síntese de GLA em superfícies de grãos foram propostas: elas envolvem a recombinação de radicais (GARROD *et al.*, 2008), radiação UV ou bombardeamento de elétrons (WOODS *et al.*, 2012; MAITY *et al.*, 2014; FEDOSEEV *et al.*, 2015; BUTCHER *et al.*, 2015; CHUANG *et al.*, 2017).

Beltran *et al.* (2009) destacaram a importância potencial do radical HCO na formação do glicolaldeído. Foi sugerido que as reações entre HCO e metanol (ou derivados de metanol) ou formaldeído podem ocorrer rapidamente nas superfícies dos grãos em núcleos quentes, cujas rotas em fase gasosa seriam muito ineficientes. A simplicidade da via de reação, que é impulsionada pela rápida hidrogenação e pela reação de pequenos radicais de superfície, significa que a formação de glicolaldeído pode ser eficiente quando as densidades são altas. Apenas pequenas quantidades de CO precisariam ser processadas em grãos.

Charnley & Rodgers (2005) sugeriram que moléculas se acumulam nas superfícies dos grãos através da agregação de átomos. Em um primeiro momento, átomos como C, N ou O podem se agregar significativamente, em seguida, quando a maioria dos átomos pesados terá congelado, a hidrogenação das moléculas dominará. Tal esquema poderia não só levar à formação de glicolaldeído, mas também a outras moléculas grandes, como ácido acético e aminometanol.

WOODS *et al.* (2012) investigaram a formação do glicolaldeído em um núcleo de nuvem em colapso a 10 K, comparando cinco mecanismos anteriormente citados (SORRELL, 2001; BENNET & KAISER (2007); HALFEN *et al.*, 2006; BELTRÁN *et al.*, 2009; CHARNLEY & RODGERS, 2005). Das rotas de formação observadas apenas duas se mostraram eficientes em temperaturas baixas para produzir GLA suficiente para corresponder as estimativas observacionais; a primeira com o mecanismo culminando em  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCO}$  sendo favorecido (SORRELL, 2001), e a segunda, do ponto de vista da química da reação, a rota  $\text{H}_3\text{CO} + \text{HCO}$  aparenta ser mais promissora (BELTRÁN *et al.*, 2009). Entretanto, os mecanismos propostos não apresentam coeficientes de taxa de reações, além do que o estudo se restringiu à simples hidrogenação das espécies que são congeladas em superfícies de grãos.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1. Reações em fase gasosa

As rotas definidas como alvo de estudo nesta dissertação de mestrado são:



Para investigar as etapas de reação em fase gasosa, foi utilizado o programa GAUSSIAN09 (FRISCH *et al.* 2016) pontos estacionários foram localizados por procedimentos de otimização de geometria em nível de Teoria de Funcional de Densidade, adotando o funcional M06-2X e a base aug-cc-pVTZ (este nível de teoria será, daqui para frente, representado por M06-2X/aug-cc-pVTZ), para as espécies químicas participantes das rotas de formação CO, CH<sub>3</sub>OH, H<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>CO, HCO, CH<sub>2</sub>OH, OH, CH<sub>2</sub>CHO, H<sub>2</sub>CO, HCOH e HOCH<sub>2</sub>CHO.

O uso de um funcional de alta não localidade como o M06-2X se torna estratégico para o presente estudo, tendo em vista que este apresenta o dobro de quantidade de troca não local e é parametrizado apenas para não-metals, sendo útil para a termoquímica do grupo principal, cinética, interações não-covalentes e energias de excitação eletrônica para os estados de valência e Rydberg como demonstrado em diversas publicações presentes na literatura (DE JESUS *et al.*, 2021; CARLOS *et al.*, 2021; SAMMARITANO *et al.*, 2020).

Além disso, cálculos de frequências vibracionais no mesmo nível teórico foram realizados, para que seja possível caracterizar os pontos estacionários (considerando que mínimos locais e global mostram apenas frequências vibracionais reais, enquanto pontos de sela apresentam uma frequência imaginária, correspondente ao movimento através da coordenada de reação).

As diferenças de energia de reação e barreiras de energia foram calculadas com base nas Equações 2 e 3, respectivamente:

$$\Delta E^\ddagger = \Sigma(E_{prod} + E_{zprod}) - \Sigma(E_r + E_{zr}) \quad \text{Eq. 2}$$

$$V^\ddagger = E_{ts} + E_{zts} - \Sigma(E_r + E_{zr}) \quad \text{Eq. 3}$$



onde  $\Sigma(E_{prod} + E_{zprod})$  representa a soma das energias eletrônicas dos produtos corrigidas pelas energias de ponto zero vibracional,  $\Sigma(E_r + E_{zr})$  representa a soma das energias eletrônicas dos reagentes corrigidas pelas energias de ponto zero vibracional e  $(E_{ts} + E_{zts})$  representa a energia eletrônica do ponto de sela corrigida pela energia de ponto zero vibracional.

Uma vez que energias relativas e barreiras são calculadas com inclusão das energias de ponto zero, o nível de teoria no qual estes dados foram obtidos será denotado por M06-2X/aug-cc-pVTZ+ZPE.

Para complementar o conjunto de resultados, cálculos de ponto único em nível CCSD(T) adotando a base aug-cc-pVTZ também foram realizados para todos os pontos estacionários, cujas geometrias foram otimizadas e frequências foram obtidas em nível M06-2X/aug-cc-pVTZ, sendo, por fim, denotado por CCSD(T)//M06-2X/aug-cc-pVTZ+ZPE.

Visando uma melhor varredura dos caminhos conformacionais, cálculos de scan rígido foram realizados no mesmo nível computacional. Os pontos estacionários detectados na curva de scan, passaram pelo procedimento demonstrado acima para verificar a possibilidade de se tratar de ponto de mínimo, e para os pontos de sela, cálculos de estado de transição (TS) foram executados.

O caminho de reação, por sua vez, é considerado o caminho de menor energia quando este conecta reagentes aos produtos. Para tanto, foram realizados cálculos utilizando o método IRC (*Intrinsic Reaction Path*) para cada etapa em que um ponto de sela foi encontrado. Quando os caminhos de reação não mostram um ponto de sela, ou seja, caminhos de reação sem barreira, aproximações por potenciais de Morse modificados serão adotados para sua descrição.

Coefficientes de velocidade foram calculados com o programa KCVT, desenvolvido em nosso laboratório, adotando o método de estado de transição variacional canônico (VIEIRA *et al.*, 2021), em uma faixa de temperatura entre 10 e 500 K. Para as reações com barreira foram realizadas a correção de tunelamento proposta por Wigner.

## 4.2. Reações em superfície

Um gelo astroquímico é representado por um sólido molecular ou um grão que se apresenta recoberto por uma manta, no qual processos físicos diversos podem ocorrer, como: (1) dessorção de moléculas da superfície para a fase gasosa; (2) sublimação do gelo; (3)

dessorção dissociativa, formando radicais e intermediários reativos. Destes processos, desencadeiam-se (4) reações em fase gasosa ou (5) processos de adsorção de intermediários na superfície e (6) reações químicas na superfície. Estas possibilidades foram exploradas por métodos teóricos.

Para o estudo dos processos em superfície de gelos astroquímicos, cálculos teóricos foram realizados usando a Teoria do Funcional de Densidade assumindo condições periódicas de contorno e bases de ondas planas. A aproximação de gradiente generalizado (GGA) foi considerada, adotando o funcional PBE com pseudopotencial ultrasoft de Vanderbilt (USPP). A fim de levar em consideração o efeito de interações de dispersão, a correção semi-empírica DFT-D3 foi considerada.

Os cálculos foram realizados no espaço de rede recíproca, expandido em um conjunto de ondas planas e assumindo um valor de corte para a energia cinética. Uma amostragem de pontos  $k$ , segundo o esquema de Monkhorst-Pack, foi realizada visando a melhor descrição das células unitárias. Otimizações dos parâmetros da célula e as posições dos átomos na célula unitária de cristal foram realizadas usando o algoritmo Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS), observando os critérios de convergência: força ( $0,001 \text{ Ry a.u.}^{-1}$ ) e energia total ( $10^{-4} \text{ Ry}$ ).

Os cálculos foram executados tal como implementados no programa Quantum ESPRESSO 6.4 (GIANNOZZI *et al.*, 2009). Uma vez atingido um modelo de sólido molecular satisfatório, partiu-se ao estudo da adsorção de espécies químicas na superfície. Este fenômeno é anterior à reação e deve ser plenamente caracterizado. O cálculo de energia de adsorção, foi executado de forma similar ao procedimento computacional descrito acima, levando ainda em consideração que uma expansão na superfície escolhida foi considerada para acomodar a molécula de adsorbato, onde diferentes modos de adsorção foram explorados.

A energia de adsorção da espécie “X” na superfície ( $E_{ads}$ ) é definida por:

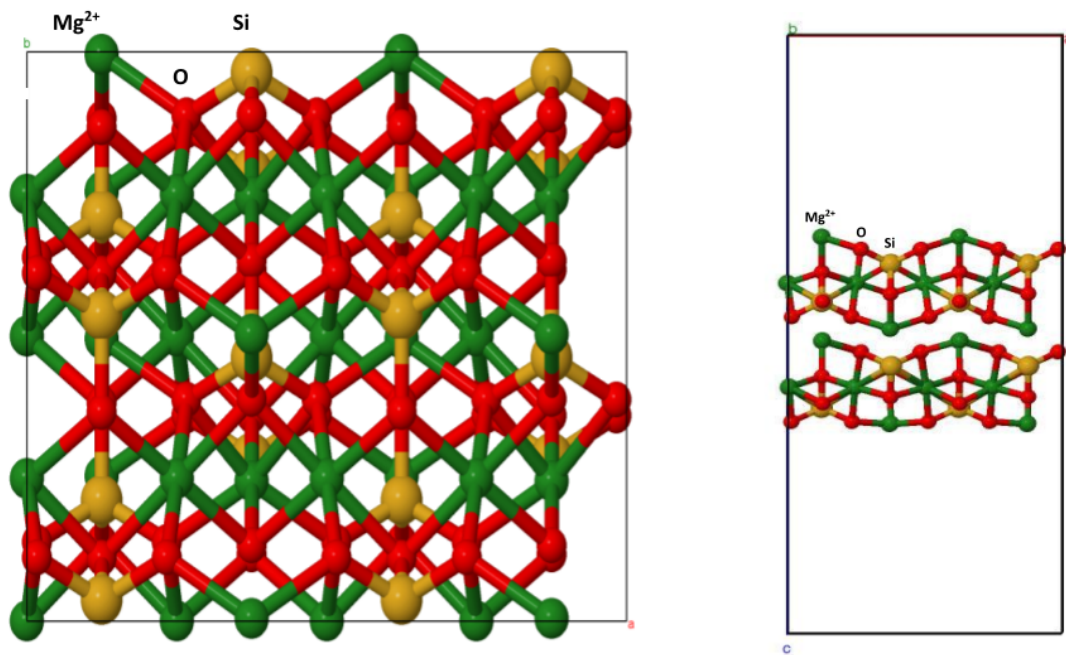
$$E_{ads} = E_{X,sup} - E_{X,gás} - E_{slab} \quad \text{Eq. 4}$$

onde  $E_{X,sup}$  se refere à energia total de “X” adsorvido na superfície,  $E_{X,gás}$  é a energia de “X” em fase gasosa (ou isolado) e  $E_{slab}$  é a energia de superfície ideal, sem recobrimento.

O slab periódico foi montado considerando o plano (010) da superfície ortorrômbica da forsterita, modelo adotado por MOLPECERES (2019). A energia de corte convergida foi

de 90 Ry (**Anexo A**) e pontos k (3 x 3 x 1) (**Anexo B**). Assim, o modelo de superfície é representado por um slab com 112 átomos (Figura 7) e camada de vácuo de 20 Å na direção Z. Os parâmetros de rede da célula unitária são  $a = 11,958 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,498 \text{ \AA}$  e  $c = 29,642 \text{ \AA}$  e ângulos  $\alpha = 89,283^\circ$ ,  $\beta = 90,0^\circ$  e  $\gamma = 90,0^\circ$ . O parâmetro c foi definido com comprimento suficiente para evitar interações entre as superfícies periódicas. Os átomos mais externos na superfície do nosso modelo são os cátions  $\text{Mg}^{2+}$  e O.

**Figura 7.** Vista frontal (à esquerda) e lateral (à direita) da estrutura cristalina (010) da fosterita.



**Fonte:** Elaborado pelo autor (2023)

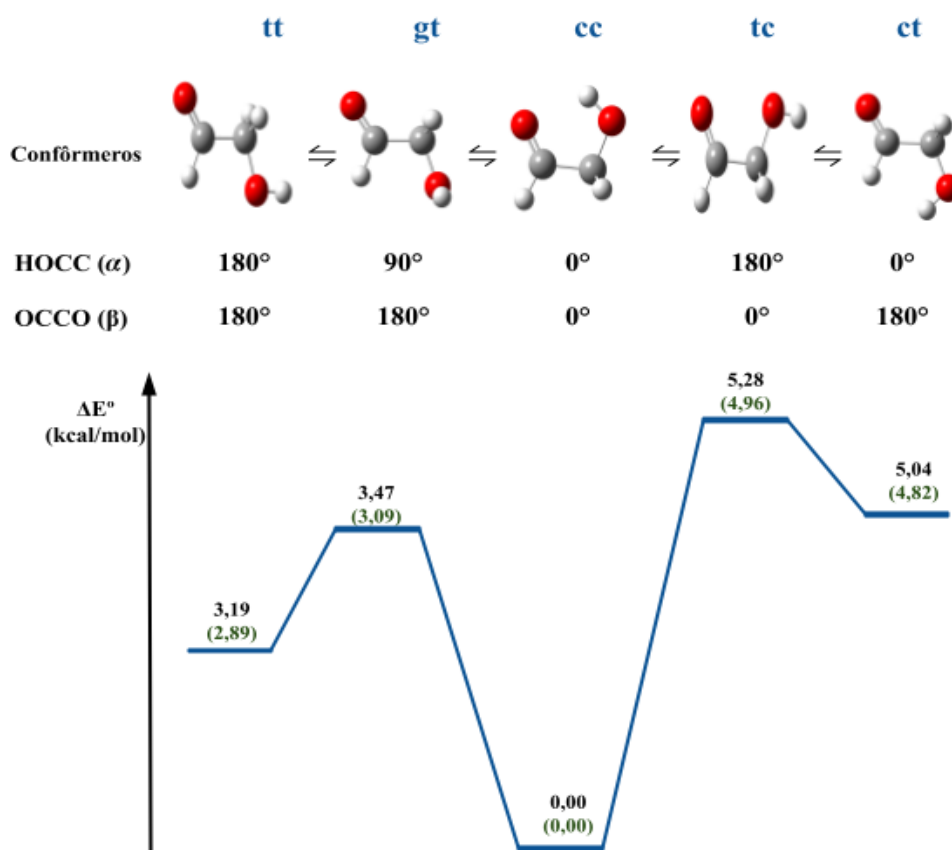
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Análise Conformacional

#### 5.1.1. Glicolaldeído

No primeiro momento, as possibilidades conformacionais do glicolaldeído foram investigadas. Para tal, os ângulos diedro HOCC ( $\alpha$ ) e OCCO ( $\beta$ ) foram modificados em variações de  $0^\circ$ ,  $90^\circ$  e  $180^\circ$  em conformêros *cis* (*c*), *trans* (*t*) e *gauche* (*g*). Para fins didáticos, as nomenclaturas a seguir, apresentam a primeira letra fazendo referência ao ângulo  $\alpha$  e a segunda ao ângulo  $\beta$ . Tais estruturas foram submetidas a cálculos de otimização e frequência no nível CCSD(T)//M06-2X/aug-cc-pVTZ+ZPE cujas energias relativas estão descritas na Figura 8 (Energias absolutas estão disponibilizadas no **Anexo C**).

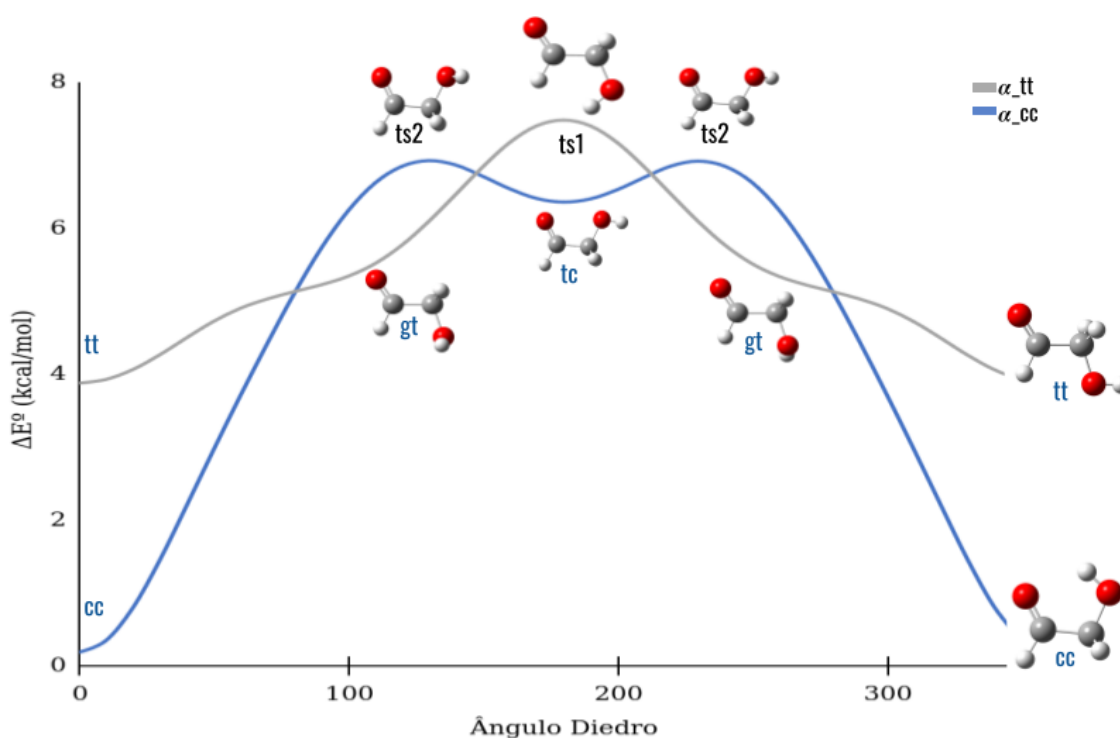
**Figura 8.** Gráfico de energia relativa (kcal/mol) dos conformêros do glicolaldeído obtidas como pontos de mínimo em nível M06-2X/aug-cc-pVTZ são reportadas e as correções em CCSD(T)/aug-cc-pVTZ são descritas em parênteses.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

Com os resultados é possível observar que o conformero *cc* é o de menor energia. Para confirmar esses dados, foi realizado cálculos de scan rígido no mesmo nível de teoria por meio de rotações no ângulo diedro  $\alpha$  nas conformações *cis* e *trans* (*cc* e *tt*) (Figura 9) e rotacionando o ângulo diedro  $\beta$  nas conformações *cc* e *tc* (Figura 10). A análise conformacional do GLA foi finalizada com cálculos de estado de transição para os pontos de sela encontrados e cálculos com correções CCSD(T)/aug-cc-pVTZ para os pontos estacionários.

**Figura 9:** Caminhos de Interconversão do glicolaldeído por meio de rotações nos ângulos diedro HOCC ( $\alpha$ ), nas conformações *cis* (*cc*) e *trans* (*tt*) obtidos em nível M06-2X/aug-cc-pVTZ+ZPE. Os nomes destacados em azul representam os pontos de mínimo localizados.



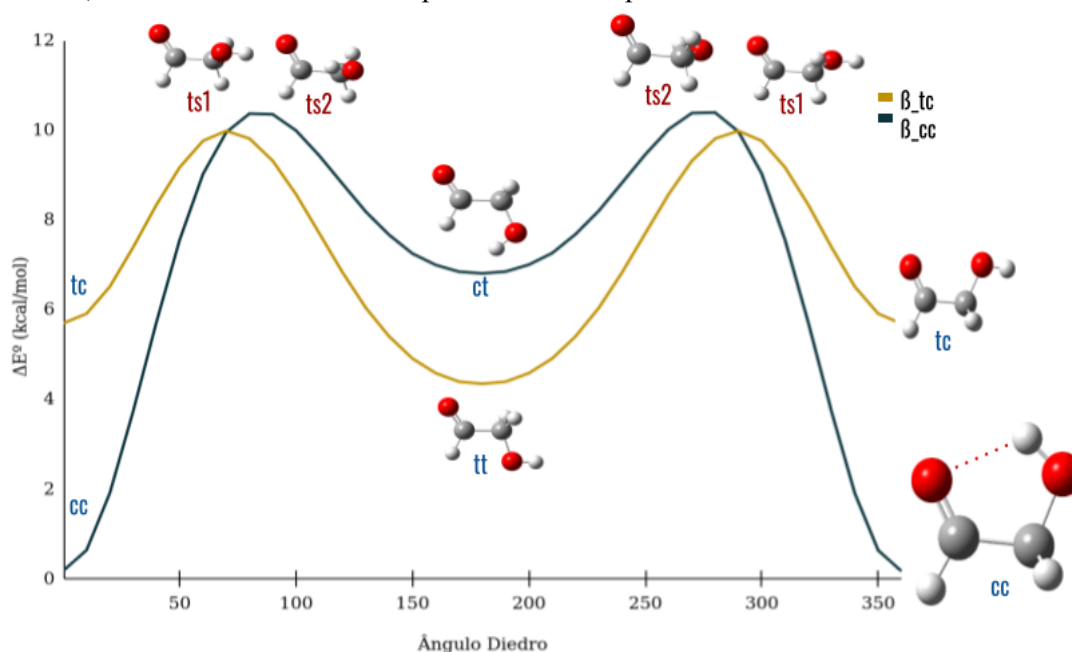
Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

A análise da Figura 9 mostra que a rotação do hidrogênio da hidroxila no ângulo diedro  $\alpha$  leva a dois pontos de mínimo na conformação *cis* (*cc* e *tc*) e a dois pontos de mínimo na conformação *trans* (*tt* e *gt*), destacados em azul. Em relação às rotações em  $\beta$  (Figura 10), foi possível detectar um novo ponto de mínimo (*ct*), totalizando assim, cinco pontos de mínimo da conformação do GLA, cujas energias relativas foram apresentadas anteriormente na Figura 8.

Analisando os resultados obtidos é possível concluir que o conformero *cc* é o mínimo global. Apesar de existir uma generalização sobre uma maior estabilidade das moléculas *trans* em detrimento dos seus isômeros *cis*, devido ao afastamento entre os grupamentos iguais que tendem a se repelir mais fortemente, o glicolaldeído apresenta maior estabilidade com sua geometria *cis*, pois este conformero na fase gasosa apresenta uma interação de ligação de

hidrogênio intramolecular do tipo anel entre o *oxigênio* da carbonila e o átomo de *hidrogênio* da hidroxila. Essa conclusão corrobora a discussão de Wang (2017), cuja análise espectroscópica confirma que o GLA neutro existe predominantemente como isômero *cis* na fase gasosa no ISM.

**Figura 10:** Caminhos de Interconversão do glicolaldeído por meio de rotações nos ângulos diedro OCCO ( $\beta$ ), com o hidrogênio para fora do plano de carbonos (*tc*) e para dentro (*cc*) obtidos em nível M06-2X/aug-cc-pVTZ+ZPE. Os nomes destacados em azul representam os pontos de mínimo localizados, e os nomes em vermelho representam falsos pontos de sela.

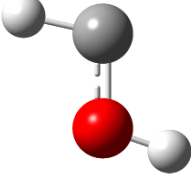
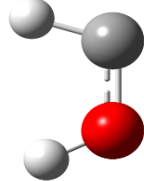


Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

### 5.1.2 Hidroximetileno

Considerando as rotas de reações de glicolaldeído estudadas, confôrmeros do hidroximetileno também foram localizados no mesmo nível de cálculo, sendo definida a conformação *trans* como a mais estável por uma diferença de 4,74 kcal/mol a nível CCSD(T)//M06-2X/aug-cc-pVTZ+ZPE como mostra a Tabela 1. Tal confôrmero *trans* também foi adotado por autores que o utilizaram em reações de formação de precursores de açúcares como o glicolaldeído e gliceraldeído (ECKHARDT *et al.*, 2018; RIVILLA *et al.*, 2022).

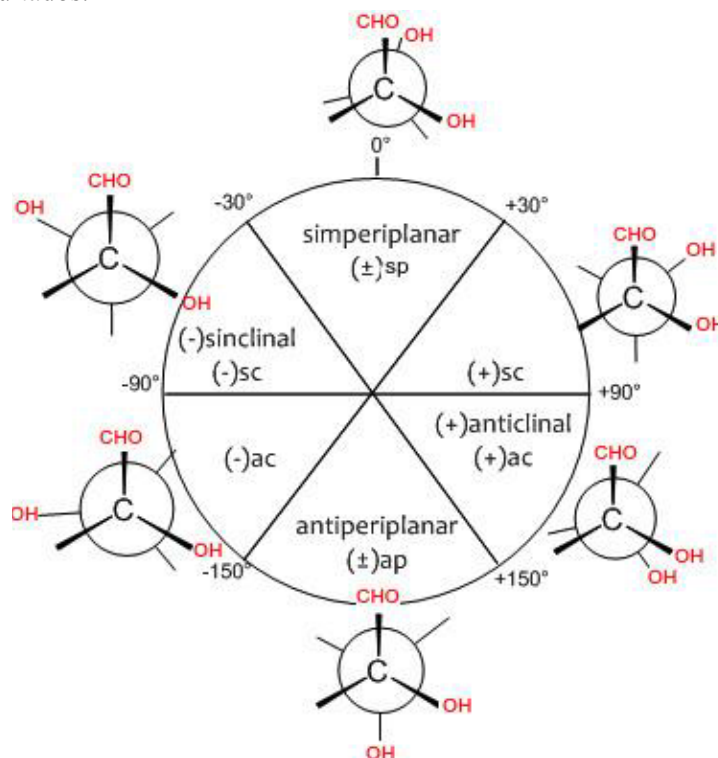
**Tabela 1.** Conformações do hidroximetileno e suas energias totais (em hartree) e relativas (em kcal/mol) em nível M06-2X/aug-cc-pVTZ+ZPE. Energias relativas obtidas em nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ são informadas entre parênteses.

	180°	0°
		
Nomenclatura	<b>trans</b>	<b>cis</b>
$E_{M06-2X}$ (Hartree)	-114,418021 <b>(-114,260910)</b>	-114,410117 <b>(-114,253357)</b>
$E_{M06-2X+ZPE}$ (Hartree)	-114,390903 <b>(-114,233792)</b>	-114,383722 <b>(-114,226962)</b>
$E_{rel+M06-2X}$ (kcal/mol)	<b>0,000</b> <b>(0,000)</b>	<b>4,506</b> <b>(4,740)</b>

### 5.1.3 Gliceraldeído

A análise conformacional do gliceraldeído - GLI (HOCH<sub>2</sub>CH(OH)CHO) foi realizada inicialmente visando seis conformações distintas por meio de estruturas que se diferenciam pela interação estérica entre os grupos da molécula, proposta por Klyne-Prelog em 1960. Seguindo o modelo proposto, os termos *periplanar* e *clinal* são introduzidos para indicar “aproximadamente planar” e “inclinado”; e os termos *sin* e *anti* são utilizados para indicar  $\theta < 90^\circ$  e  $\theta > 90^\circ$ . Os sinais positivo e negativo são utilizados para diferenciar as conformações enantioméricas, sendo positivo no sentido horário e negativo no sentido anti-horário (KLYNE & PRELOG, 1960). Para o estudo do gliceraldeído, as nomenclaturas de Klyne-Prelog serão adotadas para cada conformero estudado. O ângulo de torção será o  $\theta_{C_1C_2C_3O_3}$ , representado pela rotação da hidroxila na parte de trás da projeção de Newman na Figura 11, e C<sub>1</sub> corresponde ao carbono da carbonila (CHO).

**Figura 11.** Análise conformacional de seis estruturas do gliceraldeído descritas por meio das nomenclaturas Klyne-Prelog. O ângulo de torção é  $\theta_{C_1C_2C_3O_3}$ . Para uma melhor visualização, os hidrogênios foram ocultados.



**Fonte:** Elaborado pelo autor (2023)

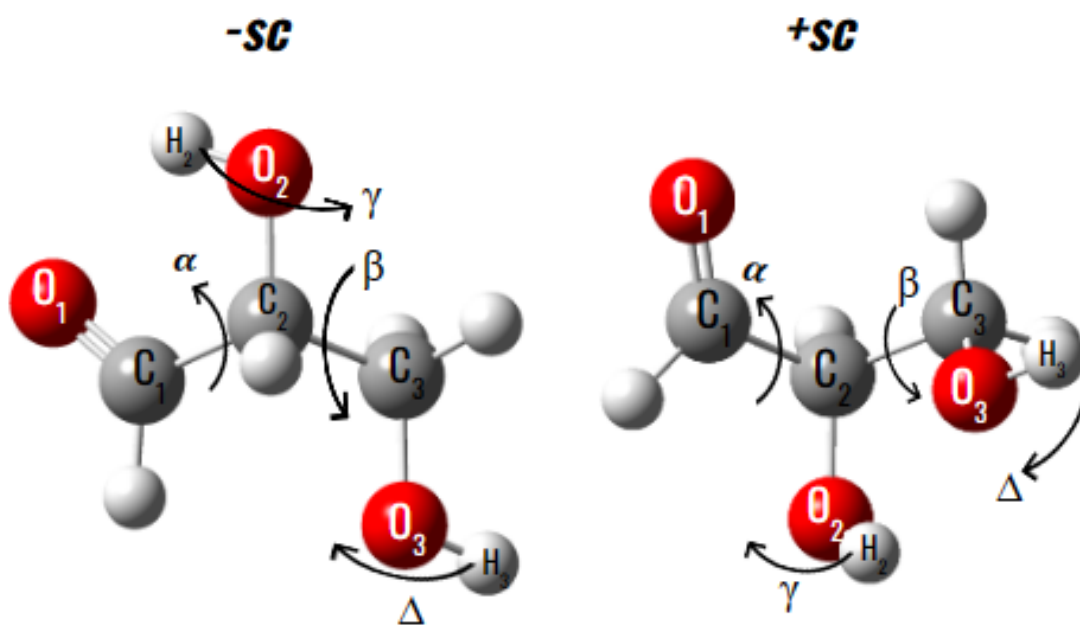
Os resultados da análise conformacional dos cálculos de otimização de geometrias e frequência vibracionais em nível M06-2X/aug-cc-pVTZ+ZPE do gliceraldeído convergiram para mínimos apenas nas conformações  $+sc$ ,  $ap$  e  $-sc$  com os ângulos  $\theta_{C_1C_2C_3O_3}$  apresentados na Tabela 2. As conformações  $sp$ ,  $+ac$  e  $-ac$ , estruturas que formam ângulos iniciais de  $0^\circ$ ,  $120^\circ$  e  $-120^\circ$  com os grupo CHO e OH, convergiram para geometrias de menor impedimento estérico, atingindo as conformações em  $+sc$ ,  $+sc$  e  $ap$ , respectivamente, sendo assim omitidas na Tabela 2. As duas estruturas de menor energia ( $-sc$  e  $+sc$ ) estão apresentadas na Figura 12 com destaque para os ângulos diedros  $OC_1C_2O$  ( $\alpha$ ),  $OC_2C_3O$  ( $\beta$ ),  $C_1C_2O_2H_2$  ( $\gamma$ ) e  $C_2C_3O_3H_3$  ( $\Delta$ ) que serão analisados a seguir.



**Tabela 2.** Conformações do gliceraldeído e suas energias totais (em hartree) e relativas (em kcal/mol) em nível M06-2X/aug-cc-pVTZ+ZPE. Energias relativas obtidas em nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ são informadas entre parênteses.

Nomenclatura	(+)sc	ap	(-)sc
$\theta_{C_1C_2C_3O_3}$	70,06°	178,75°	-63,84°
$E_{M06-2X}$ (Hartree)	-343,579471 <b>(-343,103244)</b>	-343,579141 <b>(-343,102873)</b>	-343,581063 <b>(-343,104758)</b>
$E_{M06-2X+ZPE}$ (Hartree)	-343,483854 <b>(-343,007627)</b>	-343,483684 <b>(-343,007416)</b>	-343,485031 <b>(-343,008727)</b>
$E_{rel+M06-2X}$ (kcal/mol)	<b>0,739</b> <b>(0,690)</b>	<b>0,846</b> <b>(0,822)</b>	<b>0,000</b> <b>(0,000)</b>

**Figura 12.** Destaque dos ângulos diedros  $OC_1C_2O(\alpha)$ ,  $OC_2C_3O(\beta)$ ,  $C_1C_2O_2H_2(\gamma)$  e  $C_2C_3O_3H_3(\Delta)$  para as conformações de menor energia relativa -sc e +sc.



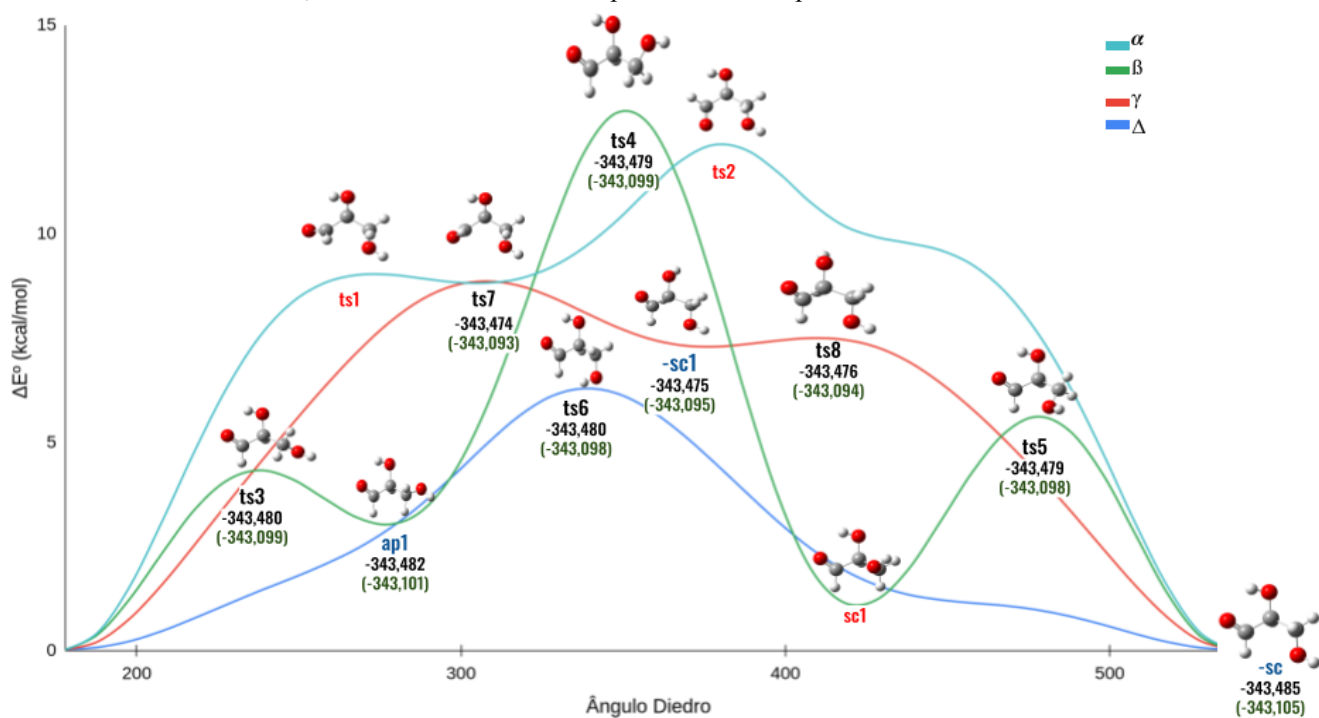
Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

As conformações apresentadas na Figura 12 foram utilizadas nos cálculos de scan rígido, no mesmo nível teórico, para realizar varreduras de 360° nos ângulos  $\alpha$  e  $\beta$ , visando a rotação dos grupos nas extremidades, e nos ângulos  $\gamma$  e  $\Delta$  para rotações dos hidrogênios livres das hidroxilas do carbono  $C_2$  e  $C_3$ , respectivamente. Os caminhos de interconversão para os quatro ângulos analisados de -sc e +sc estão descritos nos gráficos das Figuras 13 e 14. Para confirmar os resultados, cálculos de otimização e frequência e estado de transição (TS), além de correções

CCSD(T)/aug-cc-pVTZ foram realizados para os pontos estacionários, cujos valores estão destacados em parênteses.

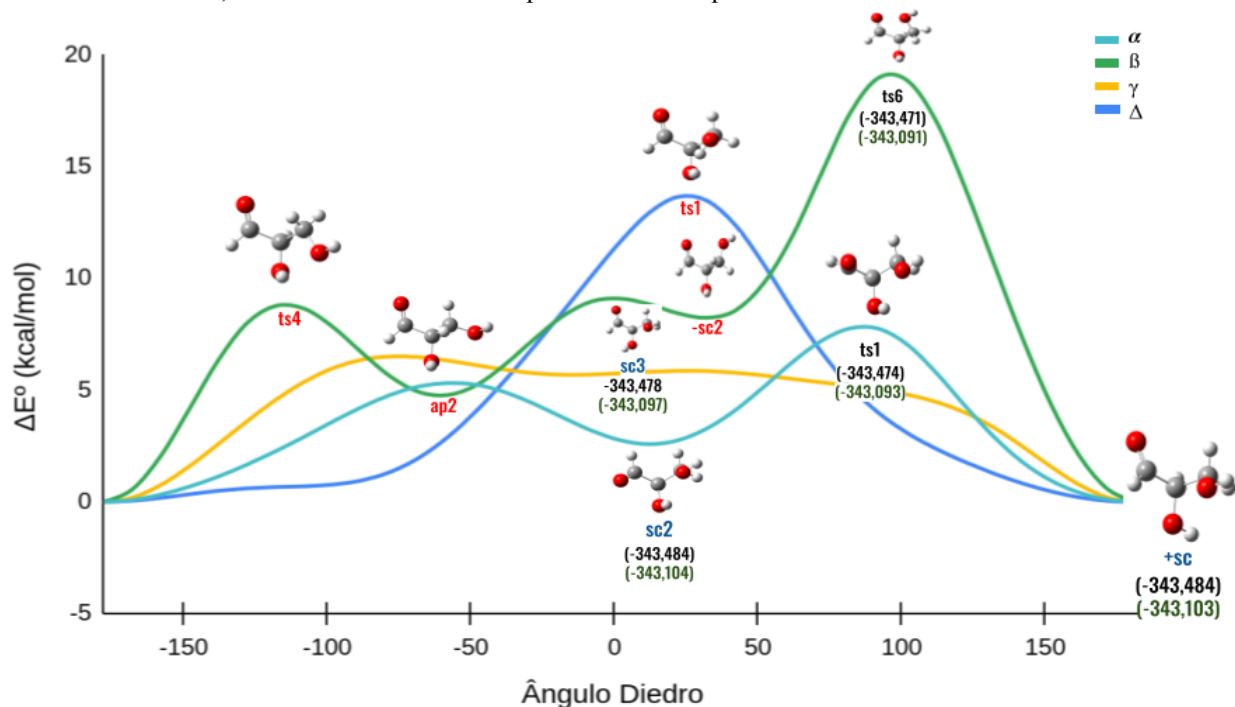
Os caminhos de interconversão mostrados nas Figuras 13 e 14 identificaram três pontos de mínimo em *-sc* e quatro em *+sc*. Considerando a possibilidade de haver estruturas de menor energia ao fazer a varredura dos hidrogênios das hidroxilas de C<sub>2</sub> ( $\gamma$ ) e C<sub>3</sub> ( $\Delta$ ), cálculos de scan rígido foram realizados para cada ponto de mínimo detectado. A metodologia de cálculo utilizada foi a mesma e os resultados para os mínimos de *-sc* e *+sc* estão descritos nas Figuras 15 e 16.

**Figura 13:** Caminhos de Interconversão de *-sc* para os quatro ângulos diedro, rotacionando os grupos das extremidades de C<sub>1</sub> ( $\alpha$ ) e C<sub>3</sub> ( $\beta$ ), e os hidrogênios livres das hidroxilas de C<sub>2</sub> ( $\gamma$ ) e C<sub>3</sub> ( $\Delta$ ); obtidos por cálculos de scan rígido em nível M06-2X/aug-cc-pVTZ+ZPE. Barreiras e diferenças de energia obtidas em nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ são informados entre parênteses. Os nomes destacados em azul representam os pontos de mínimos localizados, e os nomes em vermelho representam falsos pontos de sela.



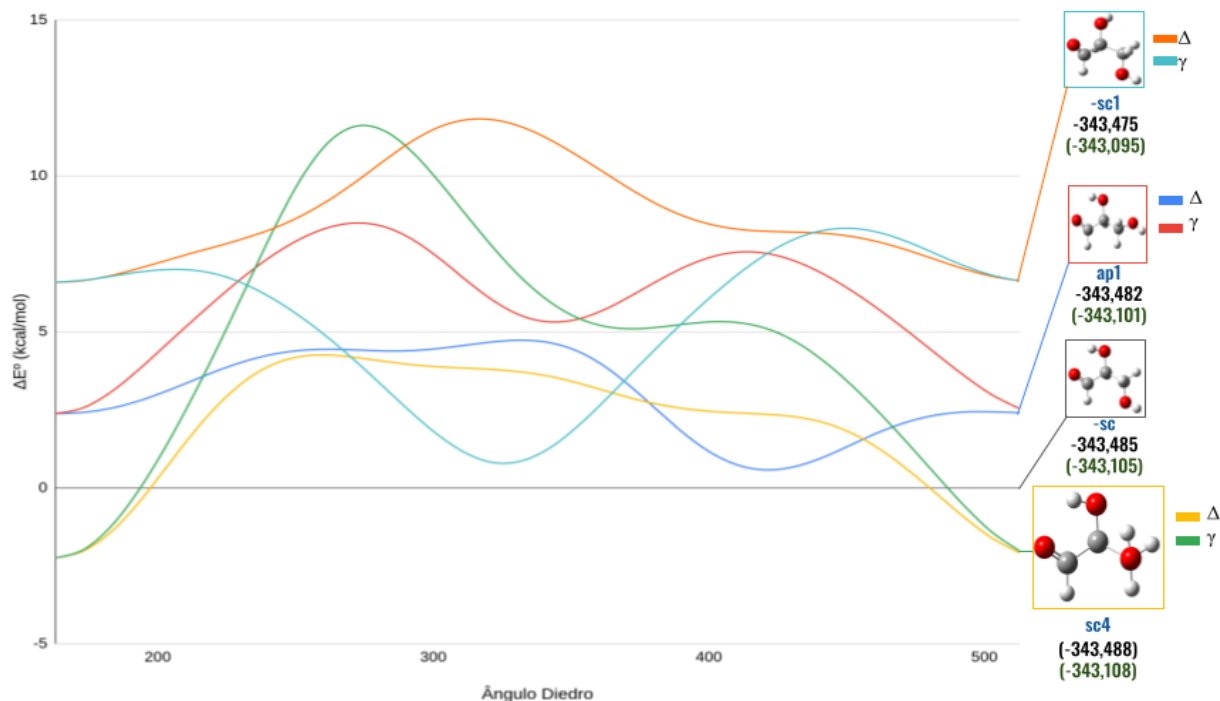
Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

**Figura 14** Caminhos de Interconversão de  $+sc$  para os quatro ângulos diedro, rotacionando os grupos das extremidades de C1 ( $\alpha$ ) e C3 ( $\beta$ ), e os hidrogênios livres das hidroxilas de C2 ( $\gamma$ ) e C3 ( $\Delta$ ); obtidos por cálculos de scan rígido em nível M06-2X/aug-cc-pVTZ+ZPE. Barreiras e diferenças de energia obtidas em nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ são informados entre parênteses. Os nomes destacados em azul representam os pontos mínimos localizados, e os nomes em vermelho representam falsos pontos de sela.



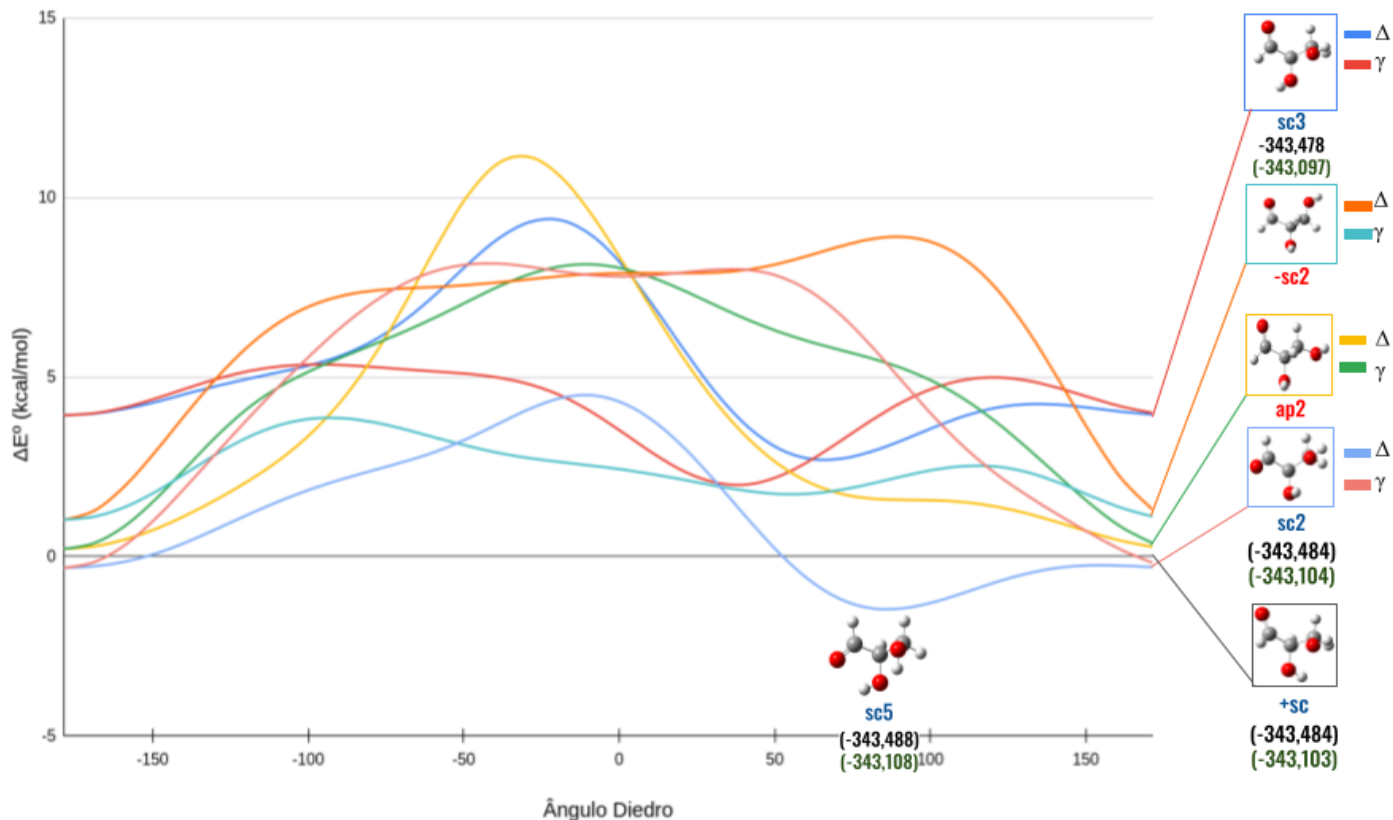
Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

**Figura 15.** Caminhos de Interconversão de  $-sc$  para os mínimos detectados por meio de rotações nos hidrogênios das hidroxilas de C<sub>2</sub> ( $\gamma$ ) e C<sub>3</sub> ( $\Delta$ ), obtidos por cálculos de scan rígido em nível M06-2X/aug-cc-pVTZ+ZPE. Barreiras e diferenças de energia obtidas em nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ são informados entre parênteses. Os nomes destacados em azul representam os pontos mínimos localizados, e os nomes em vermelho representam falsos pontos de sela.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

**Figura 16.** Caminhos de Interconversão de  $+sc$  para os mínimos detectados por meio de rotações nos hidrogênios das hidroxilas de  $C_2$  ( $\gamma$ ) e  $C_3$  ( $\Delta$ ), obtidos por cálculos de scan rígido em nível M06-2X/aug-cc-pVTZ+ZPE. Barreiras e diferenças de energia obtidas em nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ são informados entre parênteses. Os nomes destacados em azul representam os pontos mínimos detectados, e os nomes em vermelho representam falsos pontos de sela.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

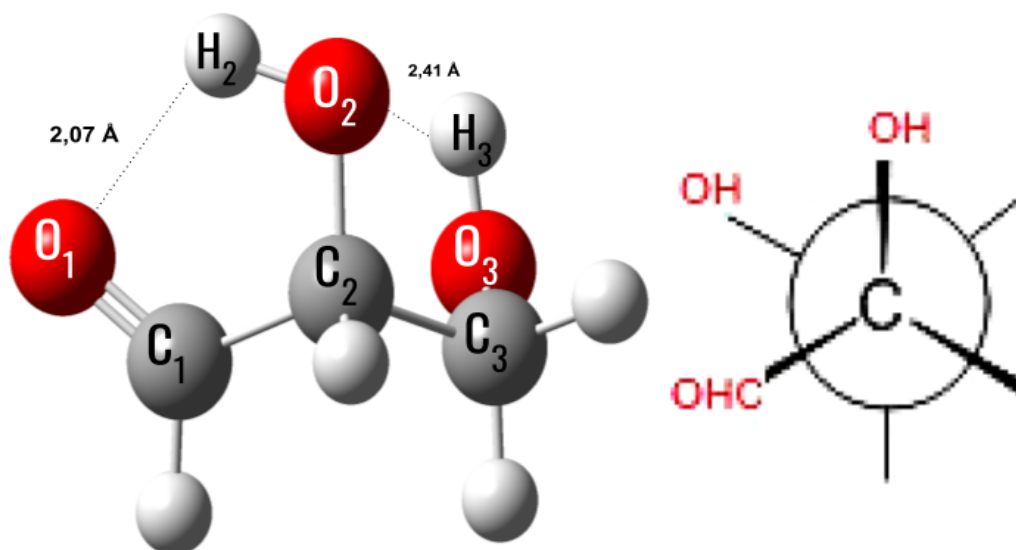
A análise das Figuras 15 e 16 nos revelam a detecção de mínimos de menor energia relativa do que  $-sc$  e  $+sc$ , sendo eles  $sc4$  e  $sc5$ , que se referem aos estereoisômeros S e R, respectivamente, e demonstram a mesma energia (Tabela 3). Um dos poucos estudos teóricos conformacionais do GLI em fase gás identificado na literatura foi proposto por Kikuchi em 2000 utilizando o método Hartree–Fock GB (HFGB) com base 3-21G, cujos resultados apresentaram a mesma conformação de  $sc5$  de mínimo global (nomeada de I) com um valor de energia total de  $-341,674$  Hartree. O **Anexo D** apresenta a comparação entre os parâmetros geométricos da estrutura de mínimo global  $sc4$ ,  $sc5$  e os valores do mínimo global I proposto por Kikuchi (2000). A comparação entre os parâmetros geométricos obtidos nos revela que  $sc4$  é a imagem especular de  $sc5$ .

**Tabela 3.** Comparação energética entre as conformações de menor energia do GLA e suas energias totais (em hartree) e relativas (em kcal/mol) em nível M06-2X/aug-cc-pVTZ+ZPE. Energias relativas obtidas em nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ são informadas entre parênteses.

Nomenclatura	-sc	+sc	sc4	sc5
$E_{M06-2X}$ (Hartree)	-343,581063 (-343,581063)	-343,579471 (-343,103244)	-343,584644 (-343,108309)	-343,584643 (-343,108311)
$E_{M06-2X+ZPE}$ (Hartree)	-343,485031 (-343,008727)	-343,483854 (-343,007627)	-343,488339 (-343,012003)	-343,488339 (-343,012007)
$E_{rel+M06-2X}$ (kcal/mol)	2,076 (2,059)	2,815 (2,749)	0,000 (0,002)	0,000 (0,000)

Estes resultados corroboram com o estudo experimental realizado por Pecul e colaboradores (2002) por meio de espectroscopia Raman Vibracional (VROA), que também revelou a estrutura *sc5* como mínimo global, indicando duas ligações de hidrogênio: uma entre o hidrogênio da hidroxila  $H_2$  e o oxigênio  $O_1$  da carbonila, e a segunda, de maior comprimento, entre o  $H_3$  e oxigênio  $O_2$  (Figura 17).

**Figura 17.** Mínimo global do gliceraldeído na conformação *sc5*. Para melhor visualização, os hidrogênios foram ocupados na Projecção de Newman.



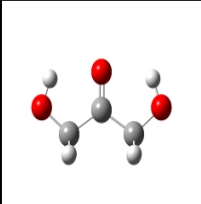
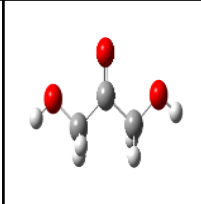
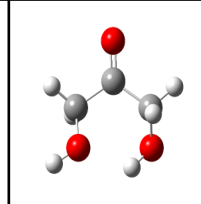
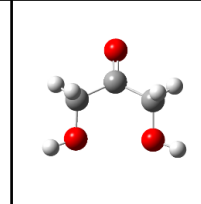
Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

#### 5.1.4 di-Hidroxiacetona

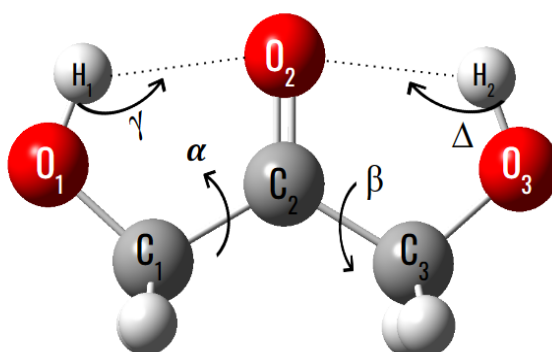
A di-Hidroxiacetona foi investigada inicialmente em sete conformações (Tabela 4). As conformações 3, 4 e 7 (propostas inicialmente com os hidrogênios dos grupos OH fora do plano molecular) convergiram para estruturas de menor energia onde as hidroxilas e seus respectivos

hidrogênios se encontram dentro do plano molecular, sendo omitidas na Tabela 4. A estrutura de menor energia está demonstrada na Figura 18.

**Tabela 4.** Conformações da di-hidroxiacetona e suas energias totais (em hartree) e relativas (em kcal/mol) em nível M06-2X/aug-cc-pVTZ+ZPE. Energias relativas obtidas em nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ são informadas entre parênteses.

				
Nomenclatura	<b>conf_1</b>	<b>conf_2</b>	<b>conf_5</b>	<b>conf_6</b>
$E_{M06-2X}$ (Hartree)	-343,589704 <b>(-343,111651)</b>	-343,570915 <b>(-343,093898)</b>	-343,581588 <b>(-343,104453)</b>	-343,566848 <b>(-343,090350)</b>
$E_{M06-2X+ZPE}$ (Hartree)	-343,493980 <b>(-343,015928)</b>	-343,476073 <b>(-342,999056)</b>	-343,485589 <b>(-343,008455)</b>	-343,471607 <b>(-342,995109)</b>
$E_{rel+M06-2X}$ (kcal/mol)	<b>0,000</b> <b>(0,000)</b>	<b>11,237</b> <b>(10,587)</b>	<b>5,265</b> <b>(4,689)</b>	<b>14,039</b> <b>(13,064)</b>

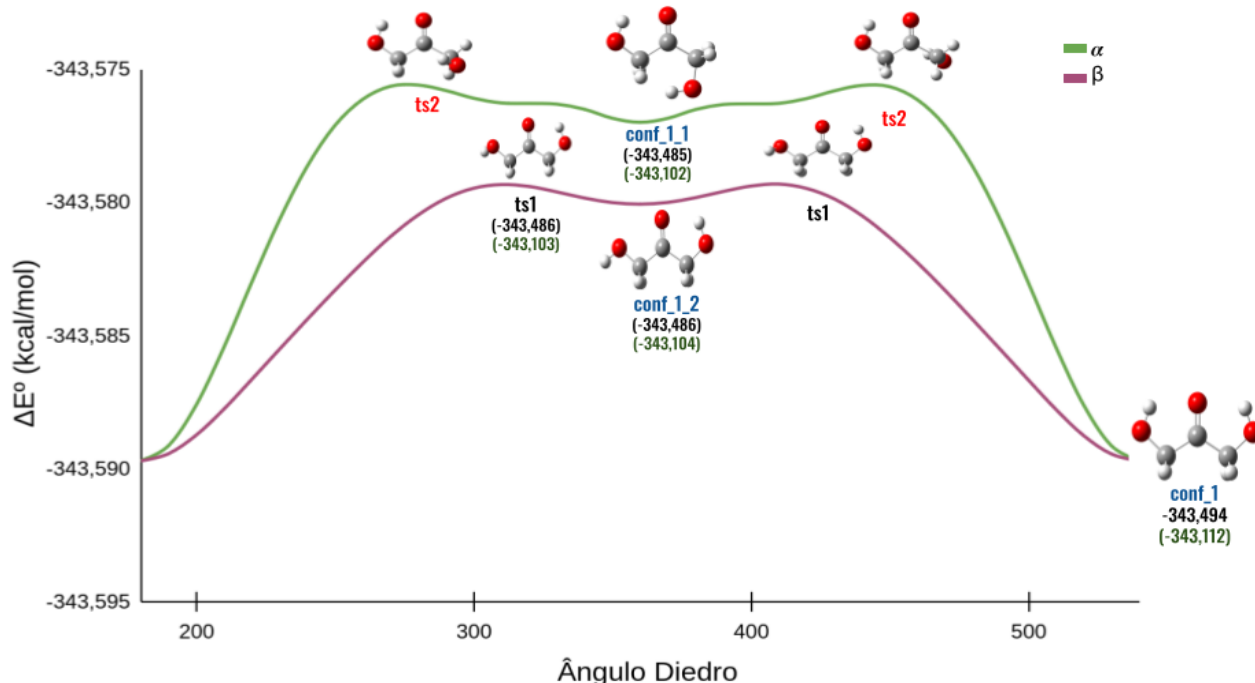
**Figura 18.** Conformação de menor energia da di-hidroxiacetona



Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

Os resultados dos cálculos de otimização e frequência em nível CCSD(T)//M06-2X/aug-cc-pVTZ+ZPE, revelaram *conf\_1* como a estrutura de menor energia com uma diferença energética significativa das demais conformações. Logo, esta conformação foi submetida a cálculos de scan rígido com rotações de 360° nas hidroxilas ( $\alpha$ ) e nos hidrogênios livres ( $\gamma$ ). Note que *conf\_1* se trata de uma molécula simétrica, logo será necessário apenas rotações nos dois ângulos de torção da estrutura. Os resultados obtidos podem ser visualizados nas Figuras 19, onde cálculos de estado de transição (TS) também foram realizados assim como as correções em nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ para os pontos estacionários.

**Figura 19.** Caminhos de Interconversão da di-hidroxiacetona na conformação *conf\_1*, por meio de rotações na hidroxila ( $\alpha$ ) e nos hidrogênios livres ( $\gamma$ ), obtidos por cálculos de scan rígido em nível M06-2X/aug-cc-pVTZ+ZPE. Barreiras e diferenças de energia obtidas em nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ são informadas entre parênteses. Os nomes destacados em azul representam os pontos de mínimos detectados, e os nomes em vermelho representam falsos pontos de sela.



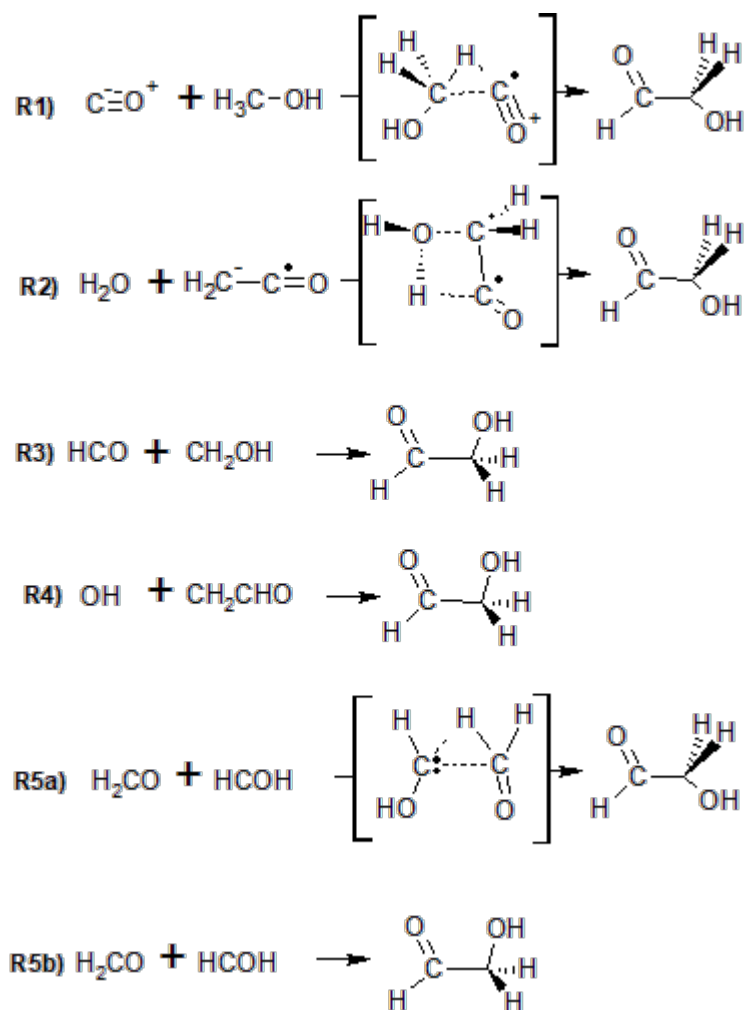
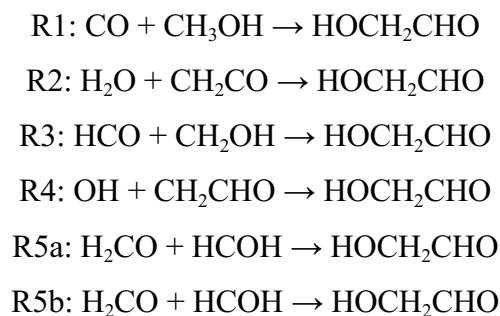
Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

Observe que a conformação de menor energia permanece sendo a *conf\_1*. Esses resultados, corroboram com o estudo teórico e experimental realizado por Dorofeeva e colaboradores em 2007. A análise com difração eletrônica gasosa (GED) combinado com microondas (MW) em conjunto com o estudo teórico em nível B3LYP/cc-pVTZ, levaram a mesma conformação de *conf\_1*, com duas ligações de hidrogênio, correspondendo a 70% do total quando comparada aos demais isômeros.

## 5.2. Reações de Síntese em fase gasosa:

### 5.2.1 Reações de Síntese de Glicolaldeído:

A partir dos resultados da análise conformacional apresentada anteriormente, foram propostos seis caminhos reacionais (listados a seguir) para a síntese do GLA em fase gasosa. As rotas de formação foram estudadas e os estados de transição das reações com barreira são apresentados na Figura 20. Observe que R3, R4 e R5b são caminhos reversos da dissociação unimolecular do glicolaldeído, ou seja, caminhos de recombinação radicalar, portanto não se espera a localização de pontos de sela.



As cinco rotas de formação R1-R5 foram estudadas e os estados de transição das reações com barreira são apresentados na Figura 20. Observe que R3, R4 e R5b são caminhos reversos da dissociação unimolecular do glicolaldeído, ou seja, caminhos de recombinação radicalar, portanto não se espera a localização de pontos de sela.





**Tabela 5.** Diferenças de energia ( $\Delta E^\circ$ , kcal/mol) e barreiras ( $V^\ddagger$ , kcal/mol) de reação obtidas em nível CCSD(T)//M06-2X/aug-cc-pVTZ+ZPE

	Reação	$\Delta E^\circ$ (kcal/mol)	$V^\ddagger$ (kcal/mol)
R1	$\text{CO} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{gt-HOCH}_2\text{CHO}$	3,76	86,1
R2	$\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{CO} \rightarrow \text{gt-HOCH}_2\text{CHO}$	-2,25	77,1
R3	$\text{HCO} + \text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{cc-HOCH}_2\text{CHO}$	-78,93	-
R4	$\text{OH} + \text{CH}_2\text{CHO} \rightarrow \text{cc-HOCH}_2\text{CHO}$	-85,25	-
R5a	$\text{H}_2\text{CO} + \text{HCOH} \rightarrow \text{gt-HOCH}_2\text{CHO}$	-70,15	10,1
R5b	$\text{H}_2\text{CO} + \text{HCOH} \rightarrow \text{cc-HOCH}_2\text{CHO}$	-73,16	-

Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

Os resultados da Tabela 5 sugerem que as etapas R3, R4 e R5a são os canais mais prováveis para a formação do glicolaldeído, uma vez que as reações são altamente exotérmicas e sem barreiras ou com barreiras muito pequenas, além disso, todos levam a formação do conformero de menor energia do glicolaldeído (*cc*). Parâmetros termodinâmicos, tais como variações de Entalpia ( $\Delta H_r$ ), Entropia ( $\Delta S_r$ ) e Energia Livre de Gibbs ( $\Delta G_r$ ) foram analisados de acordo com variações de temperatura na faixa de 10 a 500 K cujos resultados estão listados na Tabela 6. Para melhor análise dos dados, as reações sem barreira estão destacadas em azul.

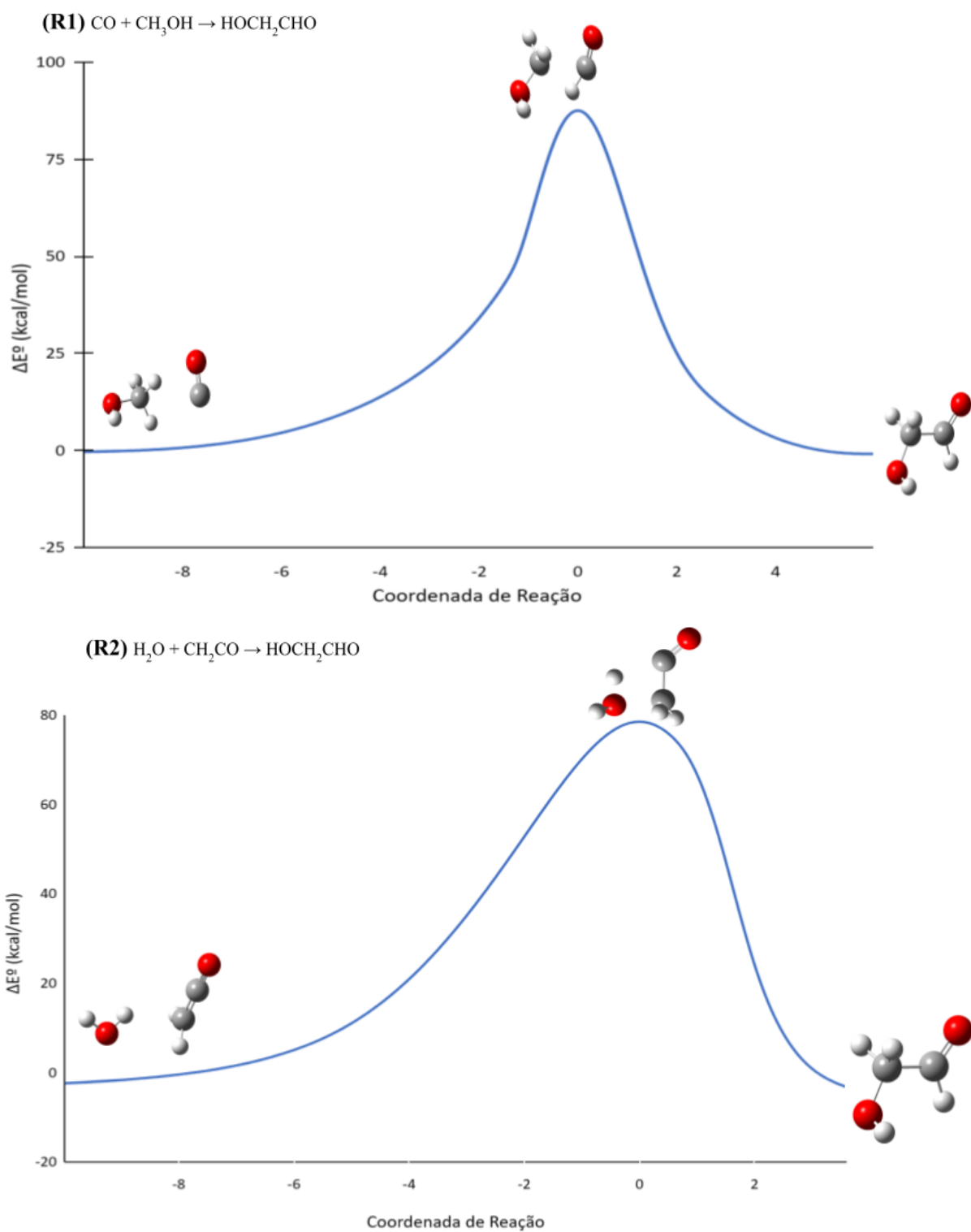
A análise comparativa dos dados na Tabela 6 revela que todas as reações estudadas são exotérmicas em toda a faixa de temperaturas, com exceção de R1 e com destaque para R3 e R4, que se mostram os canais mais exotérmicos. Avaliando, os parâmetros termodinâmicos nota-se que a diferença de entropia de R1 e R2, negativa em toda faixa de temperatura como esperado, não contribui para a espontaneidade destas reações. Portanto, com baixo valor de  $\Delta H_r$ , estas reações não são caminhos reacionais espontâneos. Entretanto, R3, R4 e R5a apresentam valores de  $\Delta H_r$  suficientemente negativos para que mesmo com o  $\Delta S_r$  negativo,  $\Delta G_r$  se mostra negativo em toda a faixa de temperaturas estudada. Além disso, R5a apresenta baixa barreira energética e é uma via espontânea, logo, favorecida tanto por aspectos termodinâmicos quanto cinéticos. O favorecimento cinético é ainda maior para os caminhos de reação sem barreira (destacados em azul na Tabela 8), que também se mostram vias reacionais espontâneas em toda faixa de temperaturas estudadas.

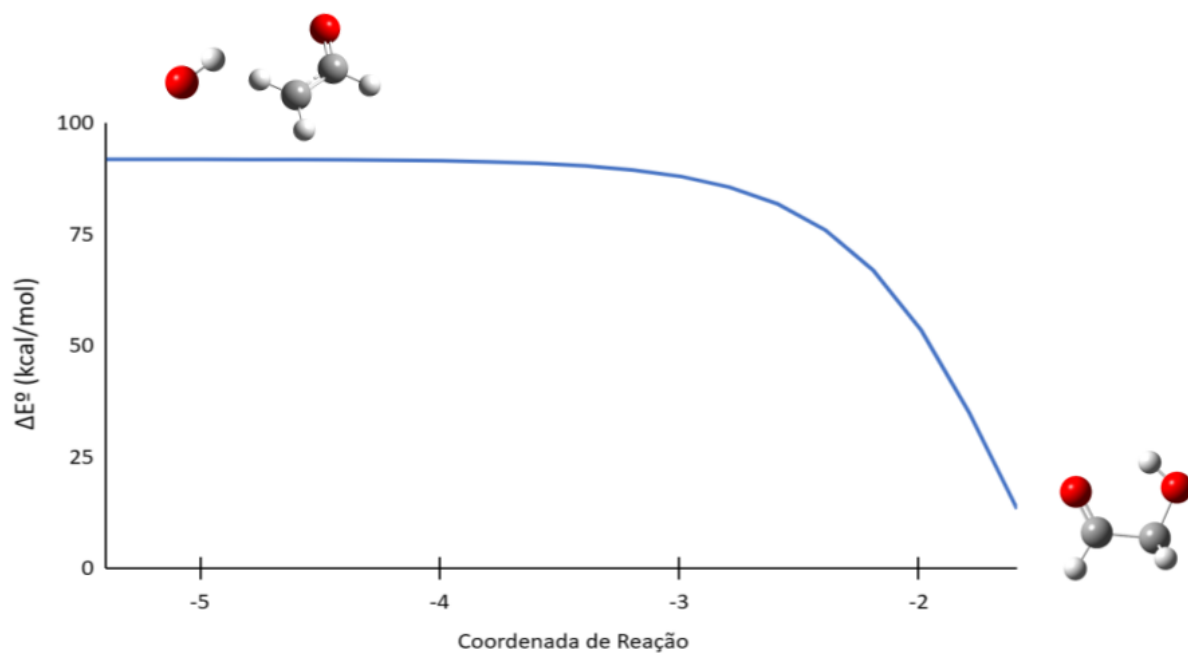
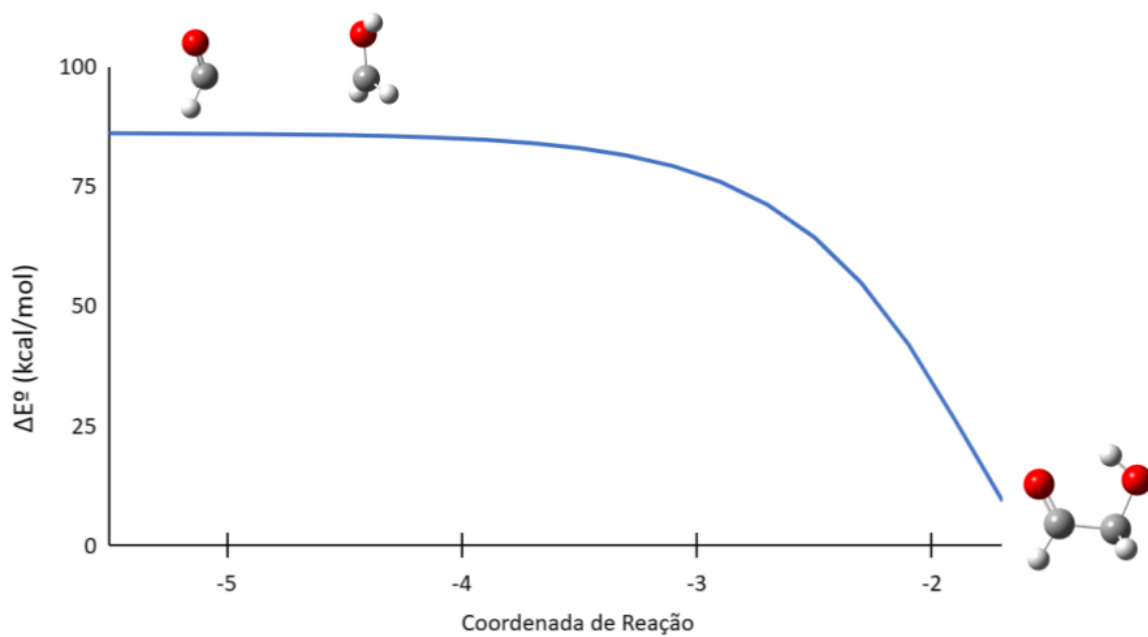
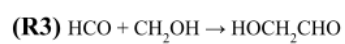
Para uma melhor análise, cálculos de caminho de reação com barreira foram executados pelo método IRC e caminhos de reação sem barreira foram obtidos pela aproximação do potencial de Morse. Os caminhos de reação relacionando a energia relativa (kcal/mol) e a coordenada de reação estão apresentados na Figura 21 para as rotas R1 - R5 (a e b).

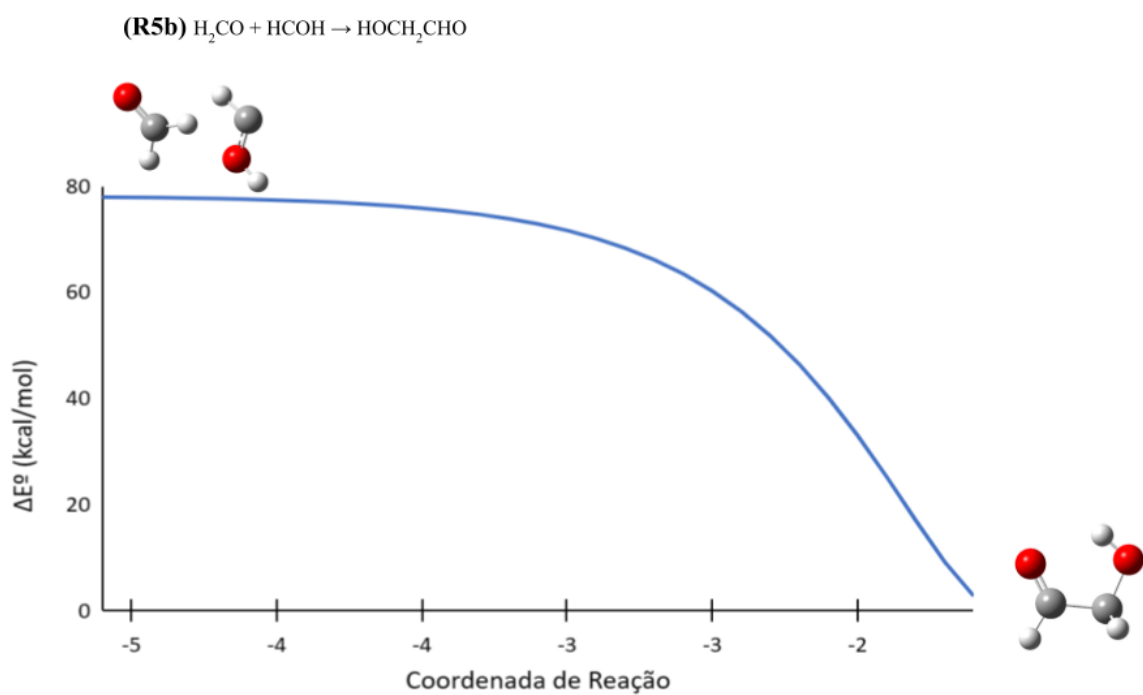
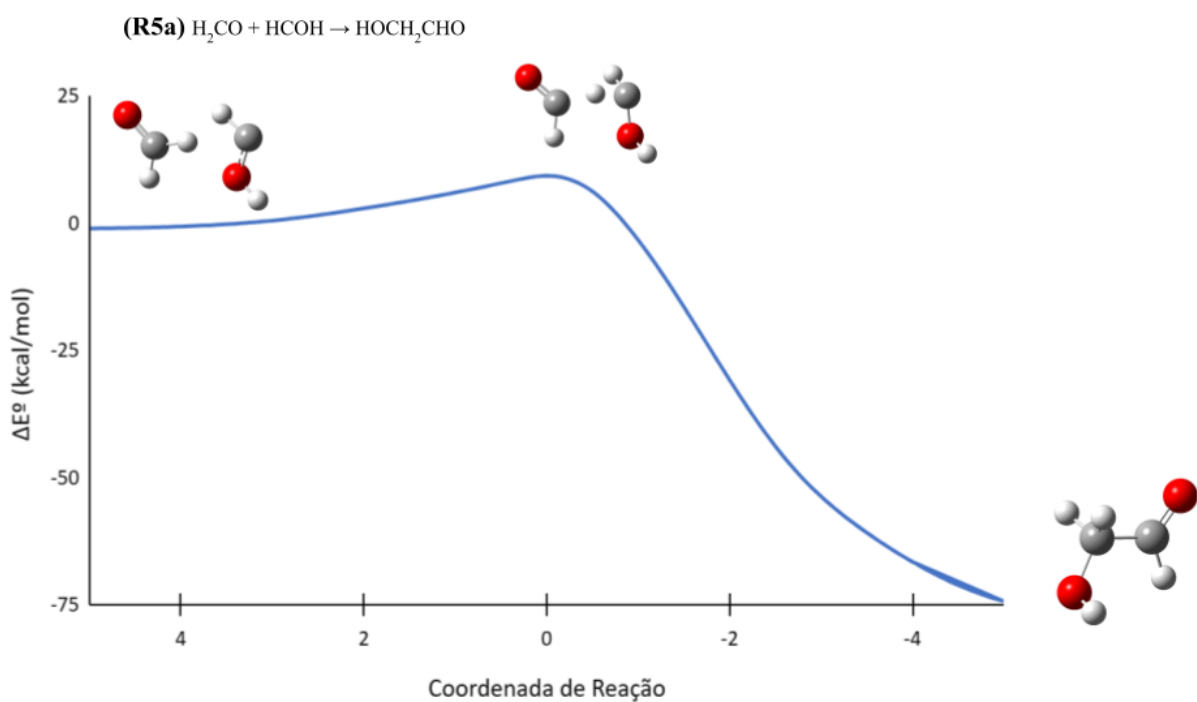
**Tabela 6.** Parâmetros termodinâmicos de Variação de Entalpia ( $\Delta H_r$ ), Entropia ( $\Delta S_r$ ) e Energia Livre de Gibbs ( $\Delta G_r$ ) em kcal/mol para as reações estudadas obtidas em nível CCSD(T)/M06-2X/aug-cc-pVTZ+ZPE. Reações sem barreira (R3, R4 e R5b) estão destacadas em azul.

	<b>R1</b>			<b>R2</b>			<b>R3</b>		
<b>Temp (K)</b>	$\Delta H_r$	$\Delta S_r$	$\Delta G_r$	$\Delta H_r$	$\Delta S_r$	$\Delta G_r$	$\Delta H_r$	$\Delta S_r$	$\Delta G_r$
<b>10,0</b>							-79,01	-20,50	-78,81
<b>50,0</b>							-79,33	-33,27	-77,66
<b>100,0</b>	3,19	-30,65	6,26	-2,90	-29,15	0,01	-79,69	-38,37	-75,86
<b>150,0</b>	2,99	-32,31	7,84	-3,15	-31,15	1,52	-80,00	-40,88	-73,87
<b>200,0</b>	2,84	-33,20	9,48	-3,37	-32,42	3,11	-80,27	-42,42	-71,78
<b>250,0</b>	2,73	-33,69	11,15	-3,57	-33,33	4,76	-80,50	-43,45	-69,64
<b>300,0</b>	2,66	-33,93	12,84	-3,76	-34,00	6,44	-80,69	-44,16	-67,44
<b>350,0</b>	2,63	-34,02	14,54	-3,91	-34,48	8,16	-80,85	-44,64	-65,22
<b>400,0</b>	2,64	-34,02	16,24	-4,04	-34,81	9,89	-80,97	-44,96	-62,98
<b>450,0</b>	2,67	-33,95	17,94	-4,13	-35,02	11,63	-81,05	-45,17	-60,73
<b>500,0</b>	2,72	-33,84	19,64	-4,18	-35,14	13,39	-81,11	-45,28	-58,47
	<b>R4</b>			<b>R5a</b>			<b>R5b</b>		
<b>Temp (K)</b>	$\Delta H_r$	$\Delta S_r$	$\Delta G_r$	$\Delta H_r$	$\Delta S_r$	$\Delta G_r$	$\Delta H_r$	$\Delta S_r$	$\Delta G_r$
<b>10,0</b>	-85,32	-16,86	-85,15	-70,23	-18,21	-70,05	-73,24	-18,15	-73,06
<b>50,0</b>	-85,60	-28,03	-84,20	-70,52	-30,00	-69,02	-73,56	-30,92	-72,01
<b>100,0</b>	-85,91	-32,43	-82,67	-70,81	-34,07	-67,40	-73,92	-35,98	-70,32
<b>150,0</b>	-86,17	-34,51	-80,99	-71,03	-35,87	-65,65	-74,20	-38,29	-68,46
<b>200,0</b>	-86,39	-35,79	-79,23	-71,17	-36,73	-63,83	-74,41	-39,48	-66,51
<b>250,0</b>	-86,59	-36,70	-77,42	-71,26	-37,12	-61,98	-74,55	-40,10	-64,52
<b>300,0</b>	-86,78	-37,36	-75,57	-71,30	-37,26	-60,12	-74,63	-40,40	-62,51
<b>350,0</b>	-86,94	-37,86	-73,69	-71,29	-37,24	-58,26	-74,66	-40,50	-60,48
<b>400,0</b>	-87,07	-38,23	-71,78	-71,25	-37,14	-56,40	-74,65	-40,48	-58,46
<b>450,0</b>	-87,19	-38,50	-69,86	-71,19	-36,98	-54,54	-74,61	-40,39	-56,44
<b>500,0</b>	-87,28	-38,69	-67,93	-71,10	-36,80	-52,70	-74,55	-40,26	-54,42

**Figura 21.** Caminhos de reação obtidos em nível CCSD(T)//M06-2X/aug-cc-pVTZ+ZPE para as reações R1, R2, R3, R4, R5a e R5b.







**Fonte:** Elaborado pelo autor (2023)

A análise gráfica da Figura 21 nos revela que as barreiras de R1 e R2 apresentam altos valores de energia, de 86,1 kcal/mol e 77,1 kcal/mol, quando comparadas ao valor 10,1 kcal/mol da barreira da R5a. Para corroborar com a investigação termodinâmica, o estudo cinético será discutido a seguir.

### 5.2.1.1 Estudo Cinético da Síntese do Glicolaldeído

A equação de Arrhenius modificada do tipo  $k(T) = AT^n \exp(-Ea/RT)$  foi adotada neste trabalho para expressar os coeficientes de velocidade em função da temperatura para todas as reações tendo em vista que: a) as reações sem barreira comportam-se não linearmente; b) a alta correlação entre coeficientes de velocidade e temperatura é igualmente obtida para as reações com barreira usando a expressão modificada e a tradicional e c) é necessário uniformizar as expressões para fins comparativos.

Os gráficos que relacionam  $\ln k \times 1/T$  para todos os caminhos reacionais estudados estão apresentados na Figura 22 em uma faixa de temperatura de 10 - 500K. Para as reações com barreira, correções do tunelamento de Wigner (+W) foram adicionadas no cálculo da constante de velocidade. As equações de Arrhenius para cada reação estudada estão listadas abaixo.

$$k_{R1+W}(T) = 1,80 \times 10^{-15} T^{0,7} \exp(-85,29/RT)$$

$$k_{R2+W}(T) = 1,19 \times 10^{-14} T^{-0,14} \exp(-76,57/RT)$$

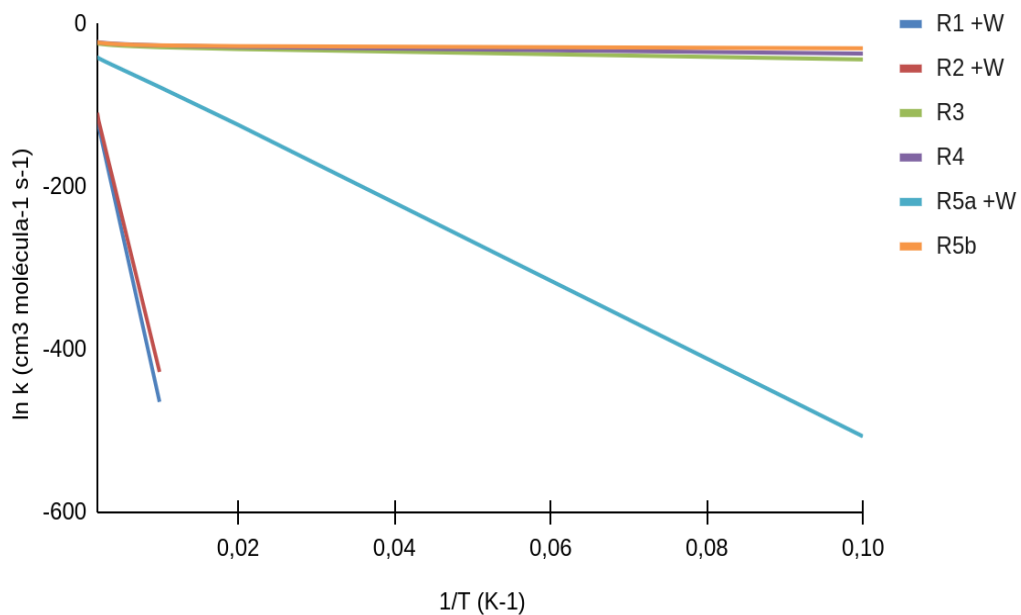
$$k_{R3}(T) = 3,70 \times 10^{-17} T^{2,18} \exp(-0,23/RT)$$

$$k_{R4}(T) = 6,78 \times 10^{-16} T^{2,08} \exp(-0,11/RT)$$

$$k_{R5a+W}(T) = 2,68 \times 10^{-10} T^{-1,65} \exp(-10,02/RT)$$

$$k_{R5b}(T) = 8,71 \times 10^{-17} T^{2,17} \exp(0,03/RT).$$

**Figura 22.** Gráfico de Arrhenius para as reações estudadas na faixa de 10 a 500K.



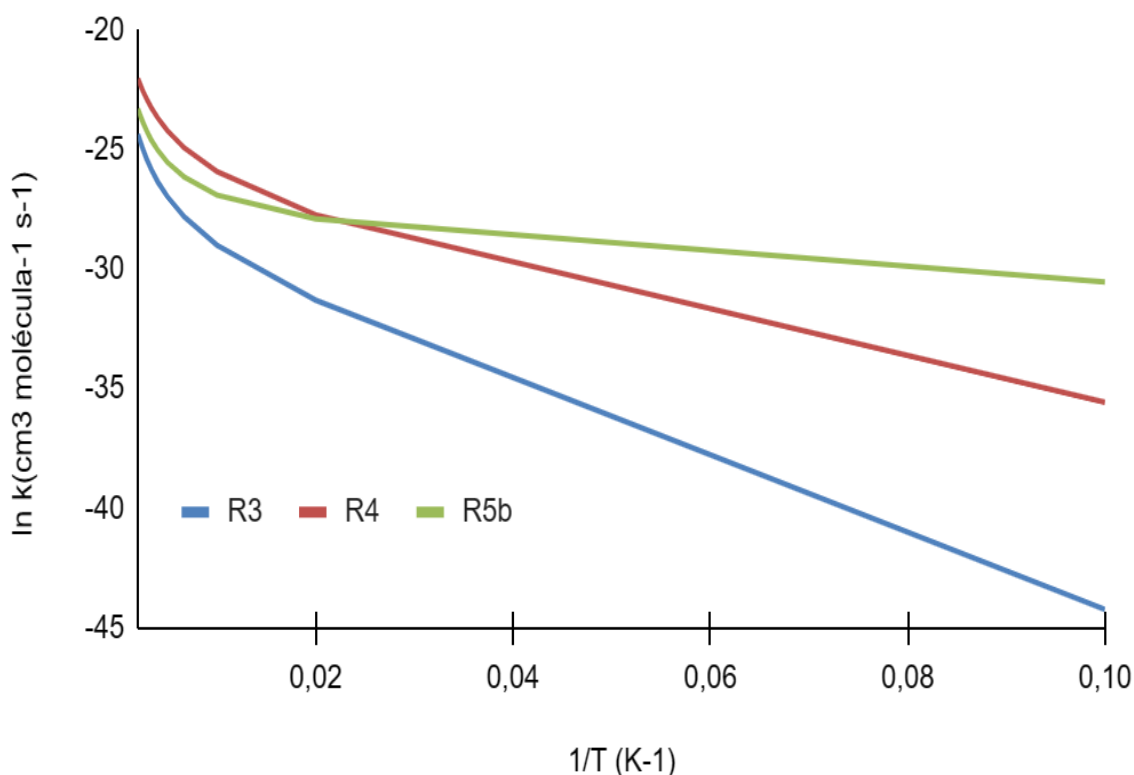
**Fonte:** Elaborado pelo autor (2023)

A análise do gráfico da Figura 22 apresenta uma diferença significativa nos coeficientes de velocidade das reações sem barreira para com as reações com barreira energética, indicando as rotas R3, R4 e R5b como os caminhos reacionais mais prováveis para a formação do glicolaldeído em todas as temperaturas estudadas. Coeficientes de velocidade para R1 e R2 são extremamente baixos em valores de temperatura menores que 100 K, sendo omitidos neste conjunto de resultados.

Um comparativo entre as reações com barreira nos permite identificar uma alta energia de ativação para R1 ( $E_a = 85,29$  kcal/mol) e R2 ( $E_a = 76,57$  kcal/mol) porém a rota R5a não acompanha essa tendência com uma energia de ativação de apenas 10,02 kcal/mol, nos quais sua velocidade aumenta com o aumento da temperatura.

A Figura 23 traz uma ampliação do gráfico da Figura 22, para melhor análise dos dados referentes às reações sem barreira (R3, R4 e R5b). A rota R4 apresenta o maior coeficiente de velocidade em alta temperatura (500K), porém este diminuiu com a temperatura relativamente mais que os outros coeficientes de velocidade, tal que em temperaturas inferiores a 100 K, a rota R5b mostra-se o caminho reacional mais rápido. O estudo termodinâmico e cinético permitiu verificar a rota carbonil-eno (R5b) como a via mais provável para a formação de glicolaldeído em ambiente astroquímico.

**Figura 23.** Gráfico de Arrhenius para as reações R3, R4 e R5b estudadas na faixa de 10 a 500K.



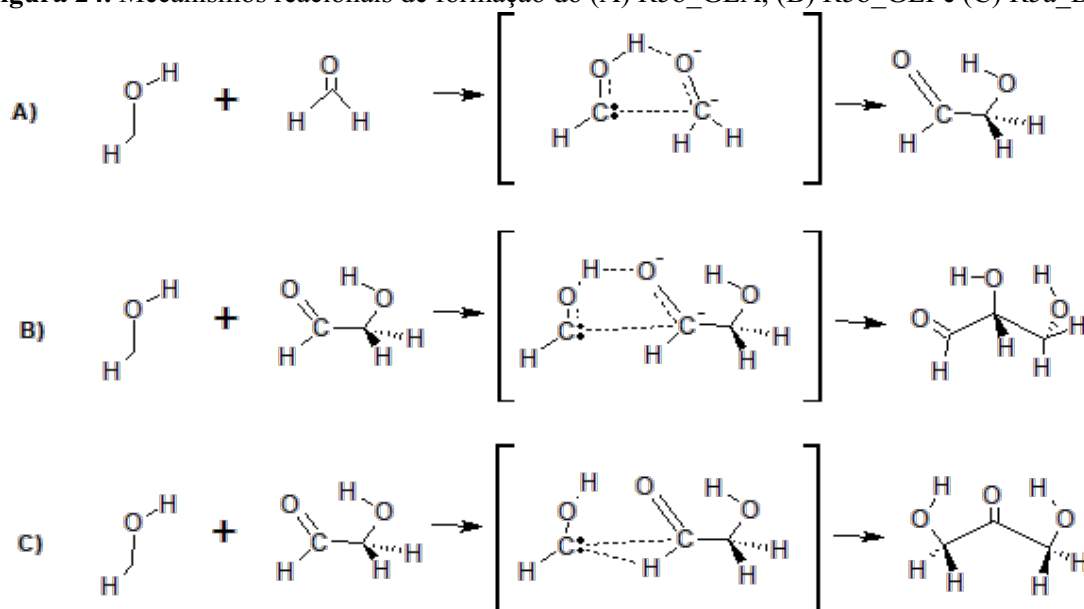
Fonte: Elaborado pelo autor (2023)



### 5.2.2 Reações de Síntese de Gliceraldeído e di-Hidroxiacetona:

As reações de síntese que levam a açúcares mais complexos como glicolaldeído (GLA), gliceraldeído (GLI) e di-hidroxiacetona (DI) estão descritas na Figura 24. Em (A) temos o caminho reacional estudado da seção anterior que leva à formação do glicolaldeído por meio da reação do *trans*-hidroximetileno com o formaldeído pela via R5b. Nas demais rotas, temos a formação das trioses, por meio da reação do *trans*-HCOH com o glicolaldeído para a formação do gliceraldeído (B) pelo mecanismo R5b, e da di-hidroxiacetona (C) pelo mecanismo R5a, em fase gás. Apesar dos esforços, não foi possível localizar pontos de sela para R5a da di-hidroxiacetona, levantando a suposição de que essa reação procede sem barreira, tal como R5b para GLA e GLI.

**Figura 24.** Mecanismos reacionais de formação do (A) R5b\_GLA, (B) R5b\_GLI e (C) R5a\_DI.



**Fonte:** Elaborado pelo autor (2023)

O estudo cinético apresentado abaixo, traz um gráfico comparativo dos coeficientes de velocidade de R5b\_GLA, R5b\_GLI e R5a\_DI (Figura 25), em conjunto com as respectivas equações de Arrhenius.

A análise gráfica nos revela que a formação do GLA é cineticamente favorecida em todas as faixas de temperatura (10 - 500K), seguida de GLI e DI. Todas as três reações aqui estudadas apresentam maior constante de velocidade em altas temperaturas (~ 500 K) do que em baixas temperaturas.

A preferência energética de GLI para com DI pode ser explicada devido a dois fatores; sendo o primeiro devido à maior estabilidade energética do GLI quando comparado ao DI como demonstrado anteriormente (Figura 4), e o segundo devido a rota utilizada para a formação da DI

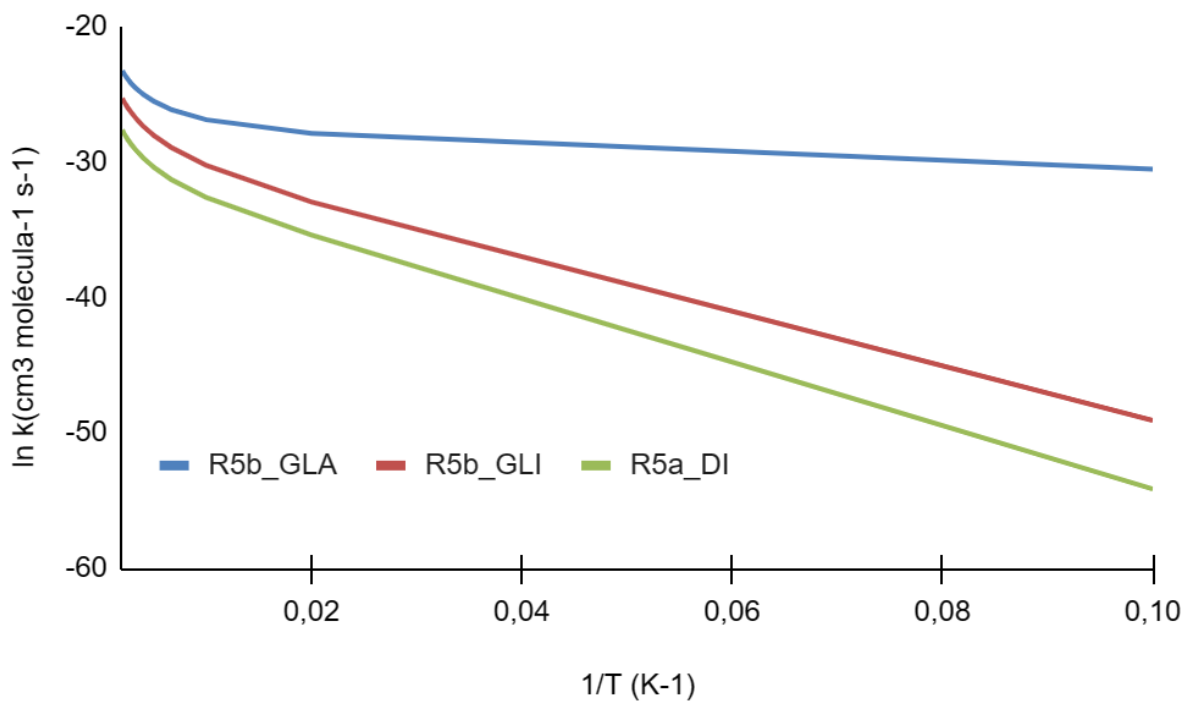
ser a única que utiliza um caminho reacional com barreira de R5a estudada anteriormente.

$$k_{R5b}(T) = 8,71 \times 10^{-17} T^{2,17} \exp(0,03/RT).$$

$$k_{R5b-GLI}(T) = 1,60 \times 10^{-17} T^{2,18} \exp(-0,31/RT)$$

$$k_{R5a-DI}(T) = 5,77 \times 10^{-18} T^{1,97} \exp(-0,38/RT)$$

**Figura 25.** Gráfico de Arrhenius para as reações de formação de (A) R5b\_GLA, (B) R5b\_GLI e (C) R5a\_DI estudadas na faixa de 10 a 500K.



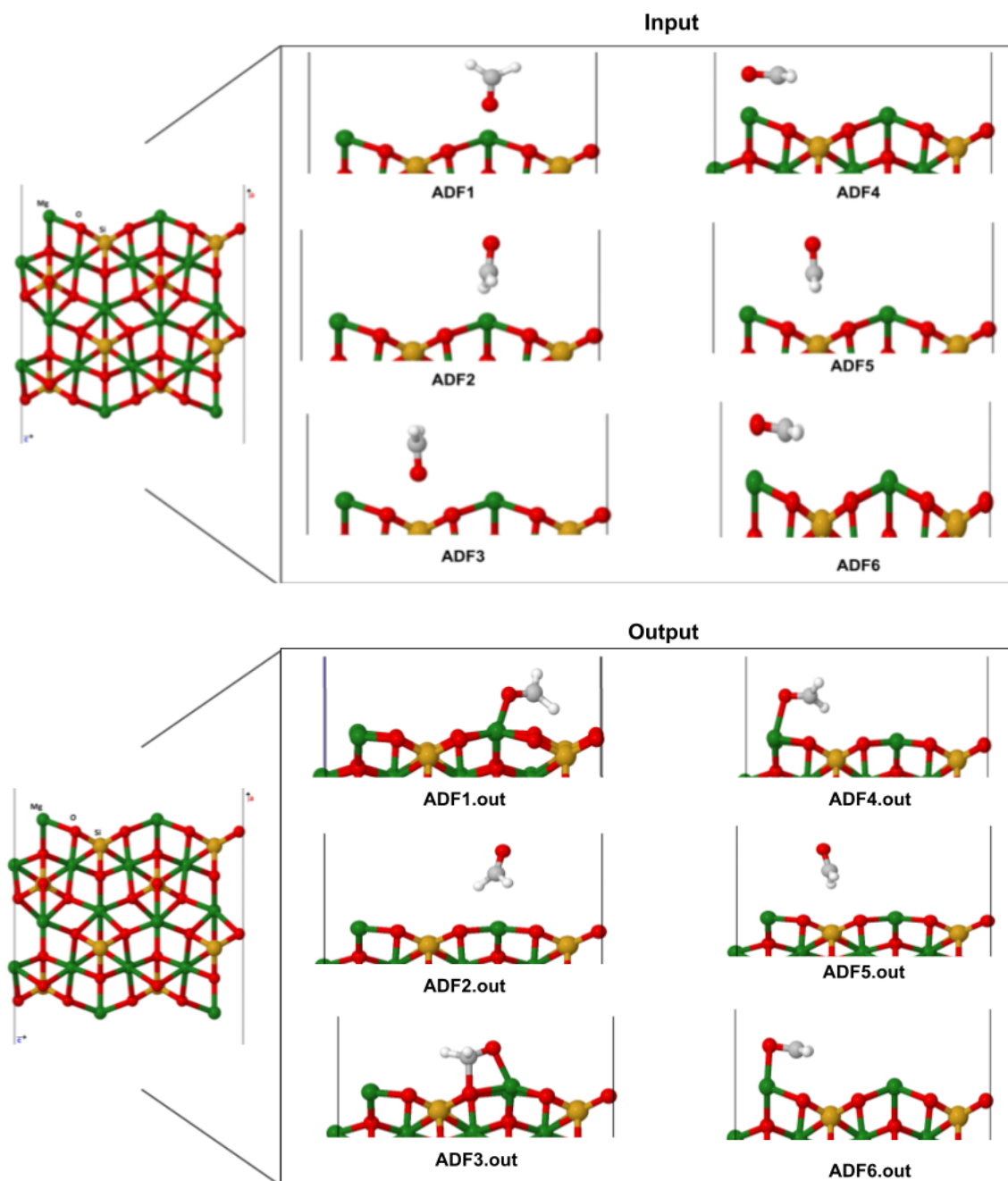
Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

### 5.3. Reações de Síntese do glicolaldeído em superfície:

Atingido o modelo de superfície satisfatório, partiu-se para o estudo de adsorção das espécies químicas. O estudo realizado em fase gasosa, apresentado anteriormente demonstrou, com base nos dados apresentados, uma alta probabilidade de formação do glicolaldeído pelo caminho reacional R5. Logo, com o intuito de verificar a viabilidade desta rota de formação em superfícies de olivinas, o estudo foi iniciado com os reagentes formaldeído e hidroximetileno. Para tal, realizou-se uma série de seis possíveis arranjos do formaldeído em superfície (Figura 26). Cada arranjo foi priorizado visando interações diferentes dos átomos do adsorbato com diferentes átomos da superfície. Por exemplo: o *oxigênio* do formaldeído interagindo diretamente com  $Mg^{2+}$  da superfície (ADF1) ou com o *silício* (ADF3), verticalmente ou horizontalmente (ADF4 e ADF6). Para o hidroximetileno, oito arranjos possíveis foram analisados (Figura 27) visando também interações na vertical e horizontal (ADH7 e ADH8), seja com a hidroxila do hidroximetileno voltada para a superfície (ADH1, ADH2 e ADH3) interagindo com diferentes átomos da superfície, ou com o *carbono* voltado a superfície (ADH4, ADH5 e ADH6).

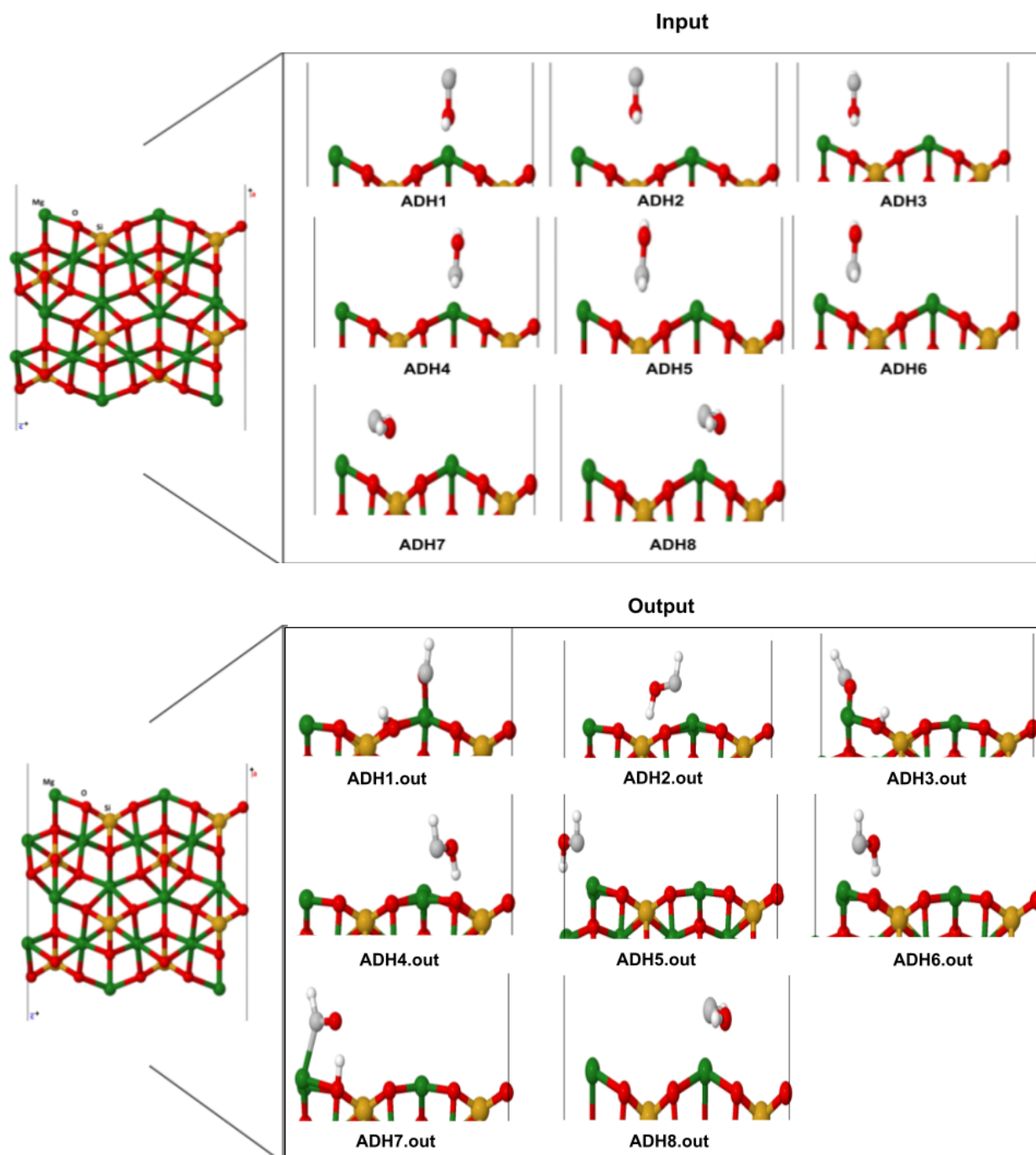
Cálculos de relaxação foram realizados para os dois reagentes isolados na superfície. Cálculos de energia de adsorção foram realizados conforme a Eq. 4, e a energia do modo de adsorção relativa à o modo de adsorção de menor energia foi determinado, os resultados para cada reagente estão descritos nas Tabelas 7 e 8.

**Figura 26.** Inputs e outputs dos diferentes tipos de interação do formaldeído com a superfície.



**Fonte:** Elaborado pelo autor (2023)

Figura 27. Inputs e outputs dos diferentes tipos de interação do hidroximetileno com a superfície



**Tabela 7.** Energias de adsorção (kcal/mol) e Energias relativas (kcal/mol) para cada tipo de interação estudado do formaldeído em superfície de forsterita

	Eads (kcal/mol)	E rel (kcal/mol)
<b>ADF1</b>	<b>-110,869</b>	<b>0,000</b>
ADF2	-86,694	24,175
ADF3	-104,311	6,558
ADF4	-101,750	9,119
ADF5	-89,184	21,684
ADF6	-110,750	0,119

**Tabela 8.** Energias de adsorção (kcal/mol) e Energias relativas (kcal/mol) para cada tipo de interação estudado do hidroximetileno em superfície de forsterita

	Eads (kcal/mol)	E rel (kcal/mol)
ADH1	-135,655	0,440
ADH2	-129,352	6,743
<b>ADH3</b>	<b>-136,095</b>	<b>0,000</b>
ADH4	-132,215	3,880
ADH5	-132,242	3,853
ADH6	-132,281	3,814
ADH7	-131,453	4,642
ADH8	-131,460	4,635

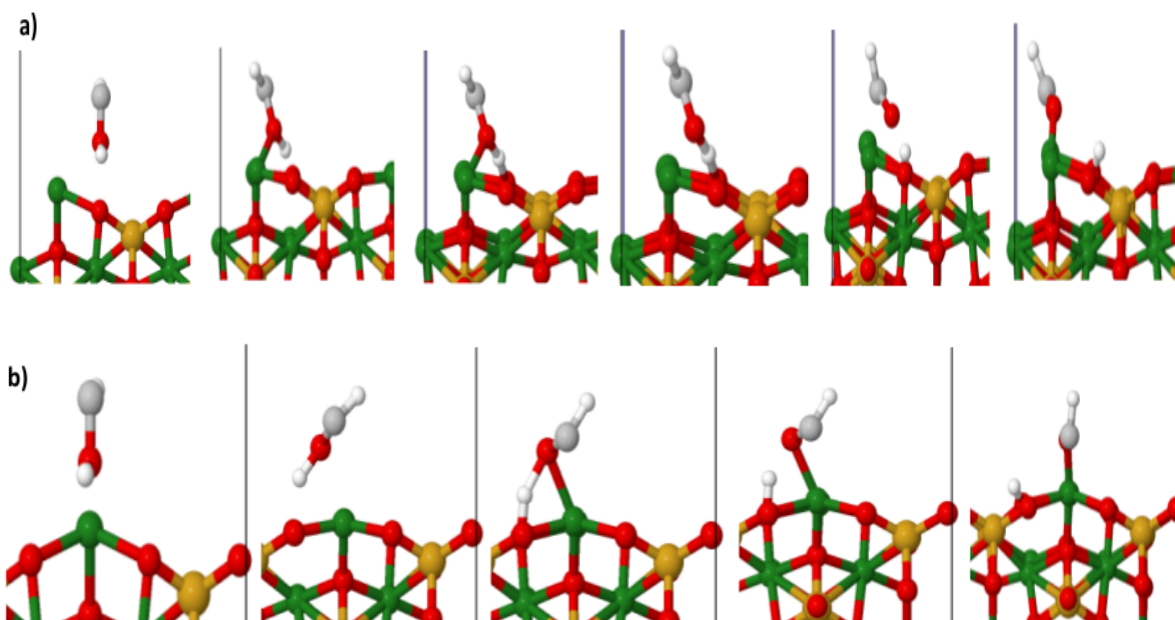
A análise dos dados da Tabela 7 revela que o tipo de interação que ocorre em ADF1, é entre o *oxigênio* do formaldeído e o átomo de magnésio da superfície de silicato. Este modo apresenta menor energia de adsorção quando comparado aos demais. Essa via de interação já era esperada, devido à atração eletrostática entre o cátion  $Mg^{2+}$  e o ânion  $O^{2-}$  do hidroximetileno. Quando comparamos essa interação com as interações provocadas pelo dipolo-induzido de  $CH_2$  devido a aproximação com  $Mg^{2+}$  (ADF2), verificamos uma diferença em torno de 20 kcal/mol mostrando a baixa probabilidade deste tipo de adsorção ocorrer com a superfície da forsterita.

As interações de ADF1 e ADF6 apresentaram diferenças mínimas de energia por conta do tipo de interação inicial do formaldeído com a superfície, sendo o primeiro na vertical e o segundo na horizontal. Apesar da diferença mínima de energia podemos sugerir a preferência que o formaldeído tem em interagir com a superfície formando um ângulo de  $180^\circ$ .

A análise dos dados da Tabela 8 revela que a interação mais provável ocorre em ADH3, onde a *hidroxila* do hidroximetileno se liga ao Mg perdendo o *hidrogênio* da hidroxila para o *oxigênio* da superfície da forsterita em uma adsorção dissociativa tipo  $HCOH(g) \rightarrow HCO^* + H^*$ , onde o símbolo \* indica adsorção na superfície. Em ADH1 se observa um modo de

adsorção semelhante, porém mudanças sutis na geometria levam à uma diferença energética em torno de 0,44 kcal/mol. As Figuras 28a e 28b mostram os passos do cálculo de relaxação (ADH3 e ADH1, respectivamente).

**Figura 28.** Comparação entre os modos de adsorção em (a) ADH3 e (b) ADH1. Da esquerda para a direita observam-se os passos dos cálculos de relaxação..



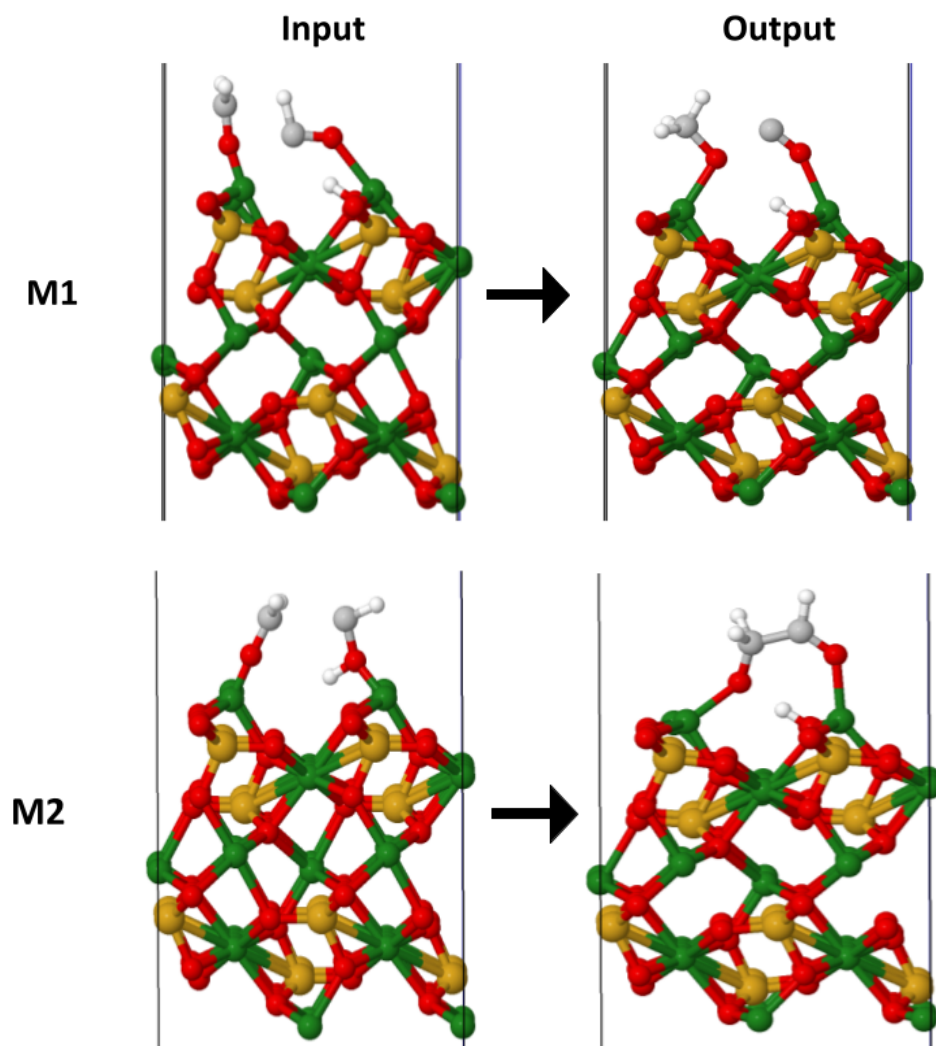
Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

As interações dissociativas do hidroximetileno acontecem em todos os tipos de adsorção analisados em que a hidroxila está voltada verticalmente à superfície do silicato (ADH1, ADH3 e ADH8). Com o intuito de atingir o objetivo central do nosso estudo que envolve reações na superfície do silicato, a prioridade se torna processos de quimissorção em ambos os reagentes analisados.

Tendo em vista a identificação dos melhores sítios de adsorção dos reagentes, iniciou-se uma investigação com cálculos de relaxação com dois reagentes interagindo simultaneamente com a superfície de silicato no ISM. Para tal, seis modos de adsorção foram investigados, estes se diferenciam pela aproximação de cada reagente na superfície, que envolvem aproximar as moléculas o suficiente da superfície ( $\leq 2,5\text{\AA}$ ) visando promover processos de quimissorção (adsorbato quimicamente ligados à superfície) ou distantes ( $\geq 2,5\text{\AA}$ ) visando promover processos de fisissorção. Os cálculos foram iniciados considerando os modos de adsorção M1 - M5 descritos abaixo, podendo ser visualizados na Figura 29, e as fórmulas químicas de cada rota podem ser visualizadas na Tabela 9.

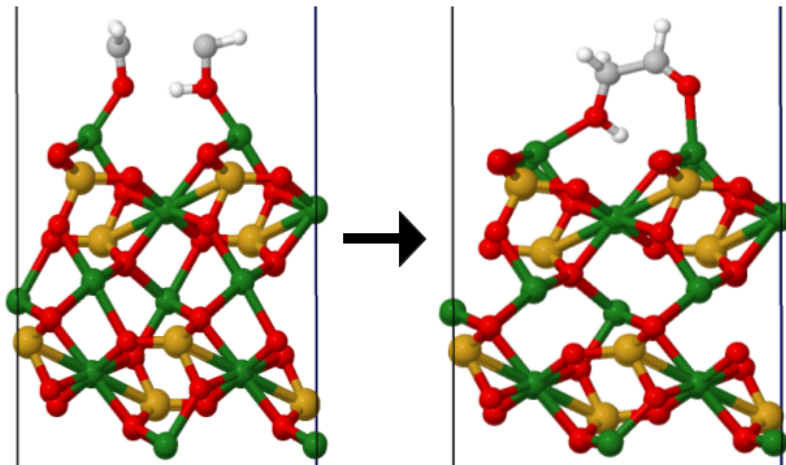
- M1:** Modelo de adsorção com o ADH3 e o formaldeído quimissorvido em superfície  
**M2:** Modelo de adsorção com o ADF1 e o hidroximetileno quimissorvido em superfície  
**M3:** Modelo de adsorção com os dois reagentes quimissorvidos em superfície  
**M4:** Modelo de adsorção com ADF1 e o hidroximetileno fissisorvido em superfície  
**M5:** Modelo de adsorção com os dois reagentes fissisorvidos em superfície

**Figura 29.** Cálculos de relaxação para cada modo analisado (M1-M5)

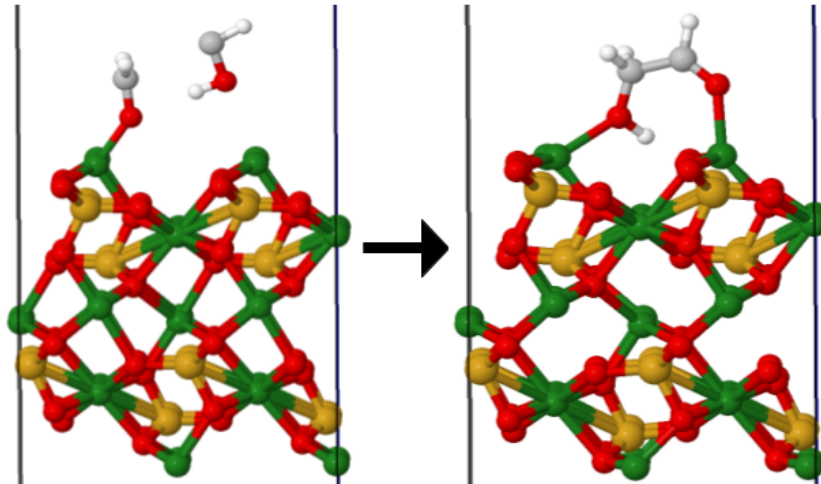




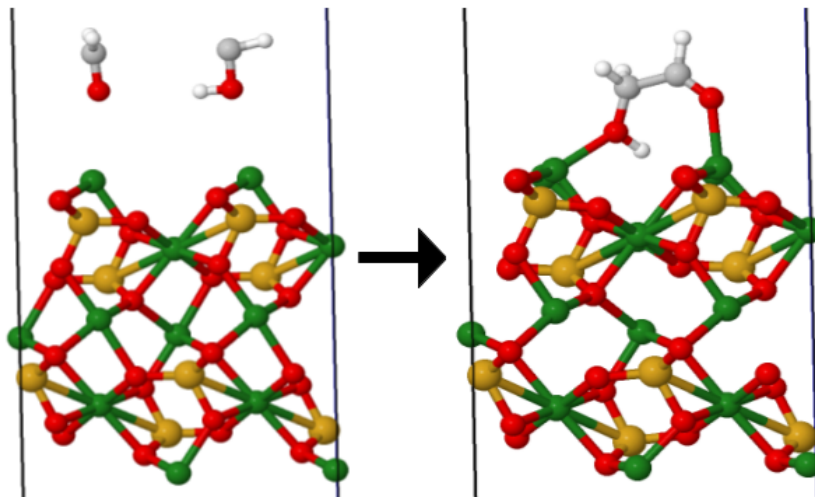
M3



M4



M5



Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

**Tabela 9.** Modos de adsorção obtidos

M1	$H_3CO^* + CO^* + H^*$
M2	$*OCH_2CHO^* + H^*$
M3	$HOCH_2CHO^*$
M4	$HOCH_2CHO^*$
M5	$HOCH_2CHO^*$

**Fonte:** Elaborado pelo autor (2023)

Em M1, os cálculos sugerem uma imagem na qual tem-se as espécies  $H_3CO$ ,  $CO$  e  $H$  adsorvidas em superfície. Este ponto estacionário conta com os fragmentos  $H_3CO$  e  $CO$  ligados à superfície por interações entre os átomos de oxigênio e átomos de magnésio. se mostra estabilizado por 173,66 kcal/mol, em relação à  $H_2CO(g) + trans-HOCH(g)$ .

M2 converge para um ponto estacionário que mostra as espécies  $*OCH_2CHO^*$  e  $H^*$ , estabilizado por 206,04 kcal/mol. A espécie  $*OCH_2CHO^*$  mostra ligações dos átomos de oxigênio aos átomos de magnésio, enquanto em  $H^*$ , o átomo *hidrogênio* está ligado ao átomo de *oxigênio* da forsterita..

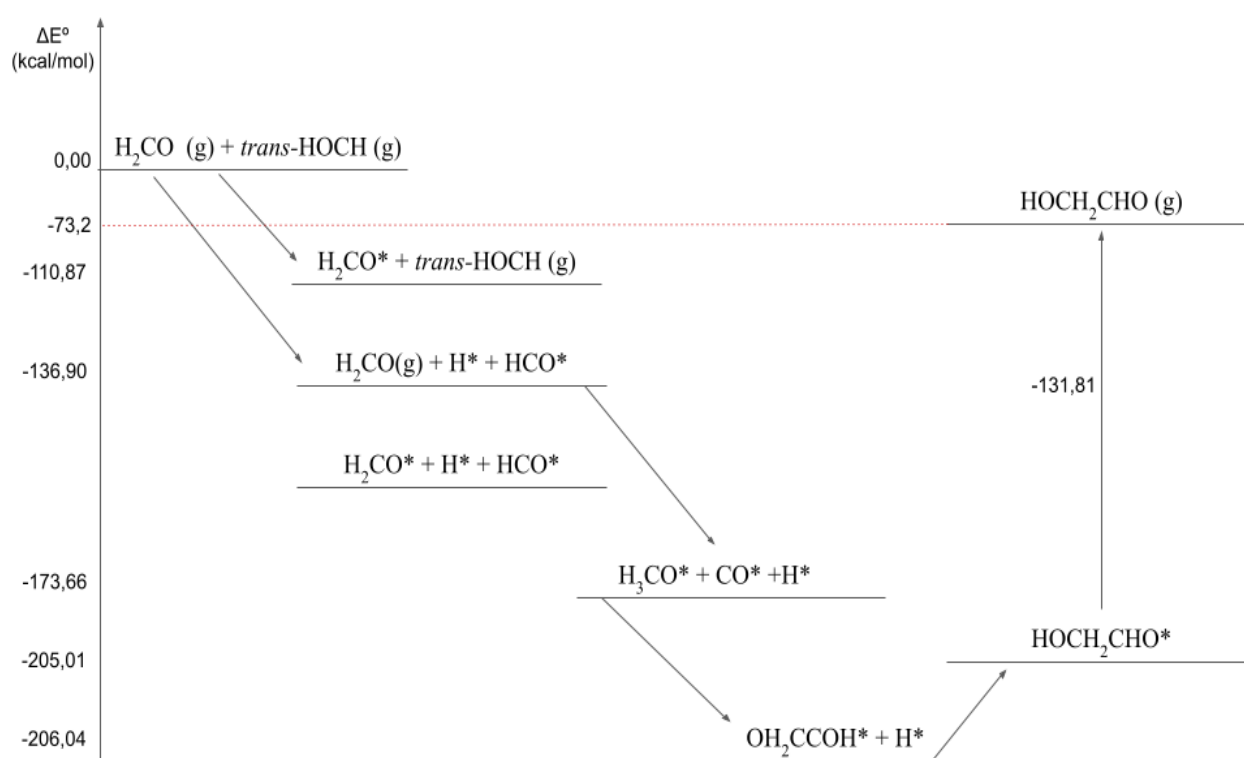
Em M3, M4 e M5, os cálculos convergem para o glicolaldeído adsorvido,  $HOCH_2CHO^*$ , mostrando interações entre os átomos de oxigênio e magnésio. As energias de M3, M4 e M5, relativas à  $H_2CO(g) + trans-HOCH(g)$  são semelhantes e iguais a -205,01, -204,99 e -205,03 kcal/mol, respectivamente, sugerindo a formação do mesmo estado final.

A reunião destes pontos é feita no diagrama de energia apresentado na Figura 30. Nesta Figura, mostra-se a hipótese de uma reação em superfície. Considerando a possibilidade de adsorção competitiva entre as espécies  $H_2CO$  e *trans*- $HOCH$ , a adsorção da última se manifesta com menor energia relativa à  $H_2CO(g) + trans-HOCH(g)$ . Dessa forma a primeira etapa deverá ser iniciada com adsorção do formaldeído na superfície  $H_2CO(g) + trans-HOCH(g) \rightarrow H_2CO^* + trans-HOCH(g)$  ou por meio da adsorção dissociativa direta de *trans*- $HOCH$ , onde esta deverá prevalecer,  $H_2CO(g) + trans-HOCH(g) \rightarrow H_2CO(g) + H^* + HCO^*$ .

A adsorção de  $H_2CO(g)$  deverá ser acompanhada pela transferência de hidrogênio do  $HCO^*$  para o átomo de carbono de formaldeído, formando  $H_3CO^*$ ,  $CO^*$  e  $H^*$  ( $H_2CO(g) + H^* + HCO^* \rightarrow H_3CO^* + CO^* + H^*$ ,  $\Delta E = -36,76$  kcal/mol), ou formação de ligação CC, formando  $*OCH_2CHO^* + H^*$  ( $H_2CO(g) + H^* + HCO^* \rightarrow *OCH_2CHO^* + H^*$ ,  $\Delta E = -69,14$  kcal/mol). Pode-se ainda mencionar a possibilidade de reação entre  $H_3CO^*$  e  $CO^*$  através da migração do átomo de hidrogênio do fragmento  $CH_3$  de volta para o  $CO$ , com concomitante formação de ligação CC ( $H_3CO^* + CO^* + H^* \rightarrow *OCH_2CHO^* + H^*$ ,  $\Delta E = -32,38$  kcal/mol). A formação de

HOCH<sub>2</sub>CHO\* ocorre na última etapa (\*OCH<sub>2</sub>CHO\* + H\* → HOCH<sub>2</sub>CHO\*, ΔE = 1,01 kcal/mol), com leve aumento na energia relativa. A comparação das rotas em superfície e em fase gasosa, e suas energias relativas, permite supor que a energia de adsorção do glicolaldeído é cerca de -131 kcal/mol, intensa e deve permitir a esta espécie tempo de residência na superfície suficiente para que nova reação com HCO\* ocorra, levando ao crescimento do composto e ao aumento da complexidade molecular, justificando a ocorrência de açúcares em grãos e sólidos astrofísicos.

**Figura 30.** Diagrama de energia para a formação de glicolaldeído em fase gás (g) e superfície (\*)



Fonte: Elaborado pelo autor (2023)

## 6 CONCLUSÕES

O presente trabalho objetivou o estudo de rotas de formação dos precursores de açúcares: glicolaldeído (GLA), gliceraldeído (GLI) e di-hidroxiacetona (DI) em ambiente astroquímico na faixa de 10 a 500K. Para o estudo em fase gás cinco rotas foram propostas (R1-R5). A rota R5 ( $\text{H}_2\text{CO} + \text{HCOH} \rightarrow \text{HOCH}_2\text{CHO}$ ) apresenta duas vias para a formação do GLA, sendo a primeira por meio da abstração do *hidrogênio* de O-H de *trans*-HCOH pelo *oxigênio* da carbonila (R5a) com baixa barreira energética de 10,1 kcal/mol; e a segunda via pela abstração do *hidrogênio* de C-H do *trans*-HCOH pelo *carbono* da carbonila (R5b) em uma reação sem barreira. Coeficientes de velocidade sugerem que os caminhos sem barreira R3, R4 e R5b são as vias mais prováveis de formação do glicolaldeído.

Para altas temperaturas o mecanismo R4 ( $\text{OH} + \text{CH}_2\text{CHO} \rightarrow \text{HOCH}_2\text{CHO}$ ) apresenta maior velocidade reacional que diminui proporcionalmente com o abaixamento da temperatura. Por volta de 100K, R5b apresenta maior constante de velocidade, sendo o caminho mais provável de formação de glicolaldeído em baixas temperaturas.

Os mecanismos reacionais de R5a e R5b utilizados para a formação da di-hidroxiacetona e gliceraldeído, respectivamente, demonstraram cinética favorável para a formação de GLA em toda a faixa de temperaturas, seguido do GLI e DI. É possível observar a tendência da constante de velocidade em decair com o abaixamento da temperatura para todas as três rotas estudadas.

Para o estudo em superfície de silicato a rota R5a levou a formação de GLA que se apresenta fortemente adsorvido com energia de adsorção de -131 kcal/mol. O presente estudo, traz a análise de novas rotas de formação de precursores de açúcares em fase gás e superfície, em ambiente astroquímico; demonstrando a possibilidade de crescimento de açúcares por meio de reações com o *trans*-hidroximetileno, além do uso de superfícies de silicato cristalino no meio interestelar como catalisadores para a síntese de moléculas de especial interesse prebiótico.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APPONI, A. J. et al. Investigating the limits of chemical complexity in Sagittarius B2 (N): a rigorous attempt to confirm 1, 3-dihydroxyacetone. **The Astrophysical Journal**, v. 643, n. 1, p. L29, 2006.

BACMANN, A. et al. Detection of complex organic molecules in a prestellar core: a new challenge for astrochemical models. **Astronomy & Astrophysics**, v. 541, p. L12, 2012.

BALUCANI, Nadia; CECCARELLI, Cecilia; TAQUET, Vianney. Formation of complex organic molecules in cold objects: the role of gas-phase reactions. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society: Letters**, v. 449, n. 1, p. L16-L20, 2015.

BASANT, Ali Hassan. Chemistry of interstellar medium & nebulae and their relationship to elements formation. **Nature and Science** 2012.10(1).87-112.

BELTRÁN, María Teresa et al. First detection of glycolaldehyde outside the galactic center. **The Astrophysical Journal**, v. 690, n. 2, p. L93, 2008.

BELTRÁN, Maria T. et al. The discovery of glycolaldehyde in a star forming region. **Proceedings of the International Astronomical Union**, v. 5, n. H15, p. 701-702, 2009.

BENNETT, Chris J.; KAISER, Ralf I. On the formation of glycolaldehyde (HCOCH<sub>2</sub>OH) and methyl formate (HCOOCH<sub>3</sub>) in interstellar ice analogs. **The Astrophysical Journal**, v. 661, n. 2, p. 899, 2007.

BONFAND, M. et al. The complex chemistry of hot cores in Sgr B2 (N): influence of cosmic-ray ionization and thermal history. **Astronomy & Astrophysics**, v. 628, p. A27, 2019.

BRESLOW, Ronald; HAYNIE, Robert; MIRRA, Joseph. The synthesis of diphenylcyclopropenone. **Journal of the American Chemical Society**, v. 81, n. 1, p. 247-248, 1959.

BUTSCHER, T. et al. Formation mechanism of glycolaldehyde and ethylene glycol in astrophysical ices from HCO• and• CH<sub>2</sub>OH recombination: an experimental study. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, v. 453, n. 2, p. 1587-1596, 2015.

CARLOS, Mariana Falcão Lopes Princisval et al. Avaliação teórica e experimental da atividade anticorrosiva de enaminoésteres frente ao aço-carbono em meio ácido. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 2, p. 17518-17533, 2021.

CHARNLEY, S. B.; RODGERS, S. D. Pathways to molecular complexity. **Proceedings of the International Astronomical Union**, v. 1, n. S231, p. 237-246, 2005.

CHUANG, K.-J. et al. Production of complex organic molecules: H-atom addition versus UV irradiation. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, v. 467, n. 3, p. 2552-2565, 2017.

CERNICCHARO, J. et al. Discovery of the methoxy radical, CH<sub>3</sub>O, toward B1: dust grain and gas-phase chemistry in cold dark clouds. **The Astrophysical journal letters**, v. 759, n. 2, p. L43, 2012.

COE, Steven. **Nebulae and how to observe them**. Springer Science & Business Media, 2007.

COE, S. R. Patrick Moore's Practical Astronomy Series. Springer-Verlag London Ltd. 2000 - **Science** - 376 pages

COLLINS, Peter M.; FERRIER, Robert J. **Monosaccharides: their chemistry and their roles in natural products**. 1996.

COUTENS, Audrey et al. Detection of glycolaldehyde toward the solar-type protostar NGC 1333 IRAS2A. **Astronomy & Astrophysics**, v. 576, p. A5, 2015.

DE LOOZE, Ilse et al. The dust mass in Cassiopeia A from a spatially resolved Herschel analysis. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, p. stw2837, 2016.

DE JESUS, Diego N. et al. Chemical mechanism for the decomposition of CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> and implications to interstellar glycine. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, v. 501, n. 1, p. 1202-1214, 2021.

DE SIMONE, M. et al. Glycolaldehyde in Perseus young solar analogs. **Astronomy & Astrophysics**, v. 599, p. A121, 2017.

DOROFEEVA, Olga V. et al. Molecular structure and conformational composition of 1, 3-dihydroxyacetone studied by combined analysis of gas-phase electron diffraction data, rotational constants, and results of theoretical calculations. Ideal gas thermodynamic properties of 1, 3-dihydroxyacetone. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 111, n. 28, p. 6434-6442, 2007.

DRAINE, Bruce T. Interstellar dust grains. **Annual Review of Astronomy and Astrophysics**, v. 41, n. 1, p. 241-289, 2003.

ECKHARDT, André K. et al. Gas-phase sugar formation using hydroxymethylene as the reactive formaldehyde isomer. **Nature Chemistry**, v. 10, n. 11, p. 1141-1147, 2018.

ETXALUZE, M. et al. Herschel observations of the Sagittarius B2 cores: Hydrides, warm CO, and cold dust. **Astronomy & Astrophysics**, v. 556, p. A137, 2013.

FEDOSEEV, Gleb et al. Experimental evidence for glycolaldehyde and ethylene glycol formation by surface hydrogenation of CO molecules under dense molecular cloud conditions. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, v. 448, n. 2, p. 1288-1297, 2015.

FENG, Rong; WESDEMIOTIS, Chrysostomos; MCLAFFERTY, Fred W. Gaseous negative ions from neutral molecules and positive ions: new information for neutralization-reionization

mass spectrometry. **Journal of the American Chemical Society**, v. 109, n. 21, p. 6521-6522, 1987.

FRISCH, M. J. et al. GAUSSIAN16. Revision C. 01. Gaussian Inc., Wallingford, CT, USA. 2016.

FURUKAWA, Yoshihiro et al. Extraterrestrial ribose and other sugars in primitive meteorites. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 116, n. 49, p. 24440-24445, 2019.

GOICOECHEA, Javier R.; RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, Nemesio J.; CERNICHAO, José. The Far-Infrared Spectrum of the Sagittarius B2 Region:\* Extended Molecular Absorption, Photodissociation, and Photoionization. **The Astrophysical Journal**, v. 600, n. 1, p. 214, 2004.

GARROD, Robin T.; WEAVER, Susanna L. Widicus; HERBST, Eric. Complex chemistry in star-forming regions: An expanded gas-grain warm-up chemical model. **The Astrophysical Journal**, v. 682, n. 1, p. 283, 2008.

HALFEN, D. T. et al. A systematic study of glycolaldehyde in Sagittarius B2 (N) at 2 and 3 mm: Criteria for detecting large interstellar molecules. **The Astrophysical Journal**, v. 639, n. 1, p. 237, 2006.

HERBST, Eric; VAN DISHOECK, Ewine F. Complex organic interstellar molecules. **Annual Review of Astronomy and Astrophysics**, v. 47, p. 427-480, 2009.

HOLLIS, Jan M.; LOVAS, Frank J.; JEWELL, Philip R. Interstellar glycolaldehyde: The first sugar. **The Astrophysical Journal**, v. 540, n. 2, p. L107, 2000.

HORN, Anne et al. The gas-phase formation of methyl formate in hot molecular cores. **The Astrophysical Journal**, v. 611, n. 1, p. 605, 2004.

HORVATH, J. E. Subsídios para uma discussão da formação das estrelas na sala de aula. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 43, p. e20210237, 2021.

IRIKURA, Karl K.; FRURIP, David J. Prediction and estimation of molecular thermodynamics. **Computational Thermochemistry**, 1998.

JABER, Ali A. et al. The census of complex organic molecules in the solar-type protostar IRAS16293-2422. **The Astrophysical Journal**, v. 791, n. 1, p. 29, 2014.

JENSEN, Frank. **Introduction to computational chemistry**. John wiley & sons, 2017.

JIMÉNEZ-SERRA, Izaskun et al. The spatial distribution of complex organic molecules in the L1544 pre-stellar core. **The Astrophysical Journal Letters**, v. 830, n. 1, p. L6, 2016.

JØRGENSEN, J. K. et al. The ALMA Protostellar Interferometric Line Survey (PILS)-first results from an unbiased submillimeter wavelength line survey of the Class 0 protostellar binary IRAS 16293-2422 with ALMA. **Astronomy & Astrophysics**, v. 595, p. A117, 2016.

KIKUCHI, Osamu. Ab initio GB study of conformational space of d-glyceraldehyde in aqueous solution. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 496, n. 1-3, p. 145-152, 2000.

KLYNE, W. t; PRELOG, V. Description of steric relationships across single bonds. **Experientia**, v. 16, p. 521-523, 1960.

KONG, Aristo et al. Sugars in space: a quantum chemical study on the barrierless formation of dihydroxyacetone in the interstellar medium. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 99, n. 3, p. 326-329, 2021.

LEFLOCH, Bertrand et al. L1157-B1, a factory of complex organic molecules in a solar-type star-forming region. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society: Letters**, v. 469, n. 1, p. L73-L77, 2017.

LATTELAIS, M. et al. A new weapon for the interstellar complex organic molecule hunt: the minimum energy principle. **Astronomy & Astrophysics**, v. 519, p. A30, 2010.

LARRALDE, Rosa; ROBERTSON, Michael P.; MILLER, Stanley L. Rates of decomposition of ribose and other sugars: implications for chemical evolution. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 92, n. 18, p. 8158-8160, 1995.

LAYSSAC, Y. et al. Detection of glyceraldehyde and glycerol in VUV processed interstellar ice analogues containing formaldehyde: A general formation route for sugars and polyols. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, v. 496, n. 4, p. 5292-5307, 2020.

LEFLOCH, Bertrand et al. L1157-B1, a factory of complex organic molecules in a solar-type star-forming region. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society: Letters**, v. 469, n. 1, p. L73-L77, 2017.

LEQUEUX, James. **The interstellar medium**. Springer Science & Business Media, 2004.

LEWARS, E. G. Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics, 2. ed, **Ontario**. CA: Springer, 2011.

MACIEL, W. J. Astrophysics of the Interstellar Medium. **Springer Science & Business Media**. 2013 - Science - 258 pages.

MAITY, Surajit; KAISER, Ralf I.; JONES, Brant M. Infrared and reflectron time-of-flight mass spectroscopic study on the synthesis of glycolaldehyde in methanol (CH<sub>3</sub>OH) and methanol-carbon monoxide (CH<sub>3</sub>OH-CO) ices exposed to ionization radiation. **Faraday Discussions**, v. 168, p. 485-516, 2014.

MARALDI, J. D. Observations de la comète qui a paru au mois d'août 1746. **Mémoires de l'Académie Royale des Sciences pour**, v. 1746, p. 56-62, 1751.



McGUIRE, B, A, 2021 Census of Interstellar, Circumstellar, Extragalactic, Protoplanetary Disk, and Exoplanetary Molecules, **The Astrophysical Journal Supplement Series**, v.259, n.2, March. 2022.

MOLPECERES, Germán et al. Silicate-mediated interstellar water formation: A theoretical study. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, v. 482, n. 4, p. 5389-5400, 2019.

MORISSET, S. et al. The dynamics of H<sub>2</sub> formation on a graphite surface at low temperature. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 5, n. 3, p. 506-513, 2003.

NUEVO, Michel; COOPER, George; SANDFORD, Scott A. Deoxyribose and deoxysugar derivatives from photoprocessed astrophysical ice analogues and comparison to meteorites. **Nature Communications**, v. 9, n. 1, p. 5276, 2018.

PECUL, Magdalena; RIZZO, Antonio; LESZCZYNSKI, Jerzy. Vibrational Raman and Raman optical activity spectra of D-lactic acid, D-lactate, and D-glyceraldehyde: Ab initio calculations. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 106, n. 46, p. 11008-11016, 2002.

PILLING, Sérgio. Fotoionização e Fotodissociação de Ácidos e Alcoóis em Regiões de Formação Estelar. 2006.

PIZZARELLO, Sandra et al. Large enantiomeric excesses in primitive meteorites and the diverse effects of water in cosmochemical evolution. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 109, n. 30, p. 11949-11954, 2012.

SAMMARITANO, Mariela Aguilera et al. Temperature dependence of rate coefficients for the gas phase reaction of OH with 3-chloropropene. A theoretical and experimental study. **Chemical Physics Letters**, v. 755, p. 137757, 2020.

SCHREINER, Peter R. et al. Capture of hydroxymethylene and its fast disappearance through tunnelling. **Nature**, v. 453, n. 7197, p. 906-909, 2008.

SHAPIRO, Rober. Prebiotic ribose synthesis: a critical analysis. **Origins of Life and Evolution of the Biosphere**. v. 18, n. 1, p. 71-85, 1988.

SKOUTERIS, Dimitrios et al. The genealogical tree of ethanol: gas-phase formation of glycolaldehyde, acetic acid, and formic acid. **The Astrophysical Journal**, v. 854, n. 2, p. 135, 2018.

SNYDER, L. E. **Interferometric observations of large biologically interesting interstellar and cometary molecules**. PNAS 103 (33) 12243-12248, 2006.

SORRELL, Wilfred H. Origin of amino acids and organic sugars in interstellar clouds. **The Astrophysical Journal**, v. 555, n. 2, p. L129, 2001.

TAQUET, V.; LÓPEZ-SEPULCRE, A.; CECCARELLI, C.; NERI, R.; KAHANE, C.; CHARNLEY, S. B. **Constraining the Abundances of Complex Organics in the Inner Regions of Solar-Type Protostars.** *ApJ* 804 81. 2015.

THROWER, John D. et al. Hydrogenation of PAH molecules through interaction with hydrogenated carbonaceous grains. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 8, p. 3381-3387, 2014.

TIELENS, Alexander GGM. **The physics and chemistry of the interstellar medium.** Cambridge University Press, 2005.

VALKOVIĆ, Vlado; OBHOĐAŠ, Jasmina. Origins of chiral life in interstellar molecular clouds. **The Astronomical Journal**, v. 163, n. 6, p. 270, 2022.

VANDENBROUCKE, Arne. **Abatement of volatile organic compounds by combined use of non-thermal plasma and heterogeneous catalysis.** 2015. Tese de Doutorado. Ghent University.

VASTEL, Charlotte et al. The origin of complex organic molecules in prestellar cores. **The Astrophysical Journal Letters**, v. 795, n. 1, p. L2, 2014.

VASYUNIN, A. I.; HERBST, Eric. Reactive desorption and radiative association as possible drivers of complex molecule formation in the cold interstellar medium. **The Astrophysical Journal**, v. 769, n. 1, p. 34, 2013.

VASYUNIN, Anton I. et al. Formation of complex molecules in prestellar cores: a multilayer approach. **The Astrophysical Journal**, v. 842, n. 1, p. 33, 2017.

VICHIETTI, Rafael Mario et al. Could HCN be responsible for the Formamide synthesis in Earth's primitive atmosphere?. **The Astrophysical Journal Supplement Series**, v. 245, n. 1, p. 11, 2019.

VERA, Mauro González et al. Theoretical and experimental study of the OH radical with 3-Bromopropene gas phase reaction rate coefficients temperature dependence. **Journal of Physical Organic Chemistry**, p. e4555.

WANG, Pengchao et al. Gas-phase conformational preference of the smallest saccharide (glycolaldehyde) and its hydrated complexes with bridged hydrogen bonding. **RSC advances**, v. 7, n. 11, p. 6242-6250, 2017.

WEAVER, Susanna L. Widicus; BLAKE, Geoffrey A. 1, 3-Dihydroxyacetone in sagittarius B2 (N-LMH): the first interstellar ketose. **The Astrophysical Journal**, v. 624, n. 1, p. L33, 2005.

WEBER, Arthur L. Prebiotic amino acid thioester synthesis: thiol-dependent amino acid synthesis from formose substrates (formaldehyde and glycolaldehyde) and ammonia. **Origins of Life and Evolution of the Biosphere**, v. 28, p. 259-270, 1998.

WOODS, Paul M. et al. On the formation of glycolaldehyde in dense molecular cores. **The Astrophysical Journal**, v. 750, n. 1, p. 19, 2012.

## ANEXOS

### ANEXO A - Tabela de convergência da energia de corte

Ecut (Ry)	Ettotal (Ry)	Diferença
10	-1.359,237147510	
20	-1.523,147957440	-163,910809930
30	-1.571,426459360	-48,278501920
40	-1.575,902359730	-4,475900370
50	-1.576,228723430	-0,326363700
60	-1.576,260642070	-0,031918640
70	-1.576,276070990	-0,015428920
80	-1.576,286340520	-0,010269530
<b>90</b>	<b>-1.576,289850660</b>	<b>-0,003510140</b>
100	-1.576,290750060	-0,000899400

### ANEXO B - Tabela de convergência de pontos K.

Pontos K	Ettotal (Ry)	Diferença
1.1.1	-1.576,213789350	
2.2.1	-1.576,288261410	-0,074472060
<b>3.3.1</b>	<b>-1.576,291314750</b>	<b>-0,003053340</b>
4.4.1	-1.576,291543270	-0,000228520

### ANEXO C - Estudo conformacional do Glicolaldeído

Nomenclatura	tt	gt	cc	tc	ct	ts1	ts2
$E_{M06-2X}$ (Hartree)	-229,039860	-229,039499	-229,045717	-229,036929	-229,036353	-229,036340	-229,036204
$E_{CCSD(T)}$ (Hartree)	-228,722670	-228,722430	-228,728046	-228,719765	-228,719028	0,060691	0,061107
$E_{M06-2X+ZPE}$ (Hartree)	-228,978553	-228,978118	-228,983645	-228,975232	-228,975611	-228,719036	-228,719016
$E_{CCSD(T)+ZPE}$ (Hartree)	-228,661363	-228,661050	-228,665974	-228,658069	-228,658286	-228,658345	-228,657909
$E_{rel+M06-2X}$ (kcal/mol)	3,19	3,47	0,00	5,28	5,04	-	-
$E_{rel+CCSD(T)}$ (kcal/mol)	2,89	3,09	0,00	4,96	4,82	-	-

**ANEXO D - Comparação dos parâmetros geométricos entre os mínimos globais *sc4* e *sc5* em nível M06-2X/aug-cc-pVTZ+ZPE e mínimo global I proposto por Kikuchi (2000) utilizando o método HFGB/3-21G.**

	<i>sc4</i>	<i>sc5</i>	I
Comprimento de Ligação (Å)			
C1-C2	1,511	1,510	1,514
C2-C3	1,522	1,522	1,521
C1-O1	1,200	1,200	1,189
C2-O2	1,401	1,401	1,391
C3-O3	1,406	1,406	1,394
O2-H2	0,968	0,968	0,948
O3-H3	0,963	0,963	0,945
Ângulos de Ligação			
C1-C2-C3	110,290	110,291	111,100
C1-C2-O2	110,311	110,303	110,300
C2-C3-O3	110,663	110,681	110,800
C2-O2-H2	107,142	107,146	108,600
C3-O3-H3	107,296	107,310	108,200
Ângulos Diedro			
O1C1C2O2 ( $\alpha$ )	6,026	-5,984	-9,300
O2C2C3O3 ( $\beta$ )	61,531	-61,461	-
C1C2O2H2 ( $\gamma$ )	-10,461	10,346	16,000
C2C3O3H3 ( $\Delta$ )	-54,313	54,275	57,700
Ligação de Hidrogênio (Å)			
O1 —H2	2,073	2,073	2,120
O2 —H3	2,409	2,408	2,431

**ANEXO E - Comparação dos parâmetros geométricos entre os mínimos globais da di-hidroxiacetona *conf\_1* em nível CCSD(T)//M06-2X/aug-cc-pVTZ+ZPE e os mínimo global I do estudo experimental utilizando GED + MW proposto por Dorofeeva *et al.* (2000). Valores em parênteses são 3 vezes o desvio padrão.**

	<b>conf_1</b>	<b>experimental</b>
<b>Comprimento de Ligação (Å)</b>		
C=O	1,208	1,211 (2)
C-C	1,509	1,514 (2)
C-O	1,394	1,392 (2)
C-H	1,096	1,102 (4)
O-H	0,966	0,974 (4)
<b>Ângulos de Ligação (°)</b>		
C-C=O	120,6	120,0 (2)
C-C-O	111,9	110,9 (2)
C-C-H	108,1	110,6 (7)
C-O-H	107,1	108,9 (7)
<b>Ângulos Diedro (°)</b>		
O=C-C3-H	122,1	121,7 (5)
O2C2C1O1 ( $\alpha$ )	0,19	0
C2C1O1H1 ( $\gamma$ )	0,38	0
<b>Ligações de Hidrogênio (Å)</b>		
C=O $\cdots$ H <sub>2</sub>	2,08	-