

Estrutura, estabilidade e caminhos de dissociação dos íons $C_2H_4O_2^+$ e $C_2H_4O_2^{2+}$: aplicações para a química de ambientes astrofísicos

Felipe Fantuzzi¹ (IC)*, Leonardo Baptista² (PQ), Sergio Pilling³ (PQ), Heloisa M. Boechat-Roberty⁴ (PQ), Alexandre B. Rocha¹ (PQ). E-mail: felipe.fantuzzi@gmail.com

¹Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

²Departamento de Química e Ambiental, Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Resende, Brasil.

³Instituto de Pesquisa & Desenvolvimento, Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, Brasil.

⁴Observatório do Valongo, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

Palavras Chave: astroquímica, estrutura molecular, estabilidade termodinâmica, caminhos de dissociação

Introdução

Os íons moleculares exercem um papel fundamental em reações astrofísicas, tanto na fase gasosa quanto na fase condensada. A síntese de moléculas orgânicas complexas em ambientes interestelares passa por etapas que envolvem reações do tipo ion-molécula, cujos coeficientes de velocidade podem ser duas ordens de grandeza superiores aos de reações do tipo neutro-neutro¹. Por outro lado, diversos íons podem ser gerados a partir de processos de ionização de moléculas comuns do meio interestelar, levando a um gradual enriquecimento dos canais de reação do ambiente astrofísico.

As moléculas de ácido acético, formiato de metila e glicolaldeído, todas de fórmula $C_2H_4O_2$, formam a primeira tríade de isômeros detectada em nuvens interestelares. O campo de radiação que permeia esses ambientes pode levar a processos de ionização e dissociação dessas moléculas, que passariam a enriquecê-lo com diversos íons moleculares² - tanto os íons $C_2H_4O_2^+$ e $C_2H_4O_2^{2+}$ quanto seus diversos produtos de dissociação.

O objetivo deste trabalho é estudar, utilizando métodos de química teórica, a estrutura e estabilidade termodinâmica dos diversos isômeros dos íons $C_2H_4O_2^+$ e $C_2H_4O_2^{2+}$ e verificar a viabilidade de seus possíveis caminhos de dissociação. Todos os cálculos foram feitos no nível B3LYP/cc-pVDZ, utilizando o programa JAGUAR 7.5.

Resultados e Discussão

Ao todo, foram encontradas 93 estruturas de mínimo para os isômeros dos íons $C_2H_4O_2^{x+}$: 55 relacionadas ao cátion e 38 ao dicátion. A Figura 1 mostra a estrutura mais estável do cátion (A) e do dicátion (B). Estruturas análogas ao ácido acético e ao formiato de metila foram encontradas apenas para a espécie monopositiva, porém com ΔG , relativo ao isômero de menor energia, de 15,9 e 44,6 kcal/mol, respectivamente.

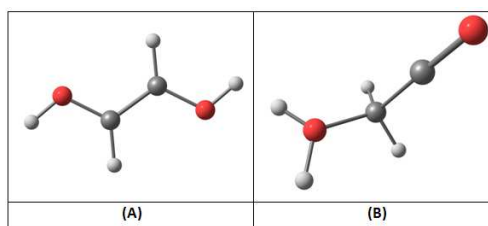


Figura 1. Estrutura mais estável dos íons $C_2H_4O_2^+$ (A) e $C_2H_4O_2^{2+}$ (B).

Os ΔG s de reação para diversos caminhos de dissociação também foram calculados. Os mais favoráveis levaram à formação dos íons CH_2CO^+ , CH_3OH^+ , $COOH^+$, H_3CO^+ e HCO^+ . Todos estão entre os íons mais formados em experimentos de fotodissociação em pelo menos um dos isômeros de $C_2H_4O_2$, tanto no UV quanto nos raios-X.

A produção de fragmentos positivos a partir dos íons gerados pela dissociação do $C_2H_4O_2^+$ também foi estudada. Os resultados sugerem que parte da produção dos íons HCO^+ e H_3CO^+ em experimentos de fotodissociação, especialmente nos raios-X, pode ser atribuída a este tipo de processo.

Conclusões

Diversas estruturas para os isômeros dos íons $C_2H_4O_2^+$ e $C_2H_4O_2^{2+}$ foram encontradas. Suas estruturas mais estáveis são bem diferentes do ácido acético, isômero neutro mais estável.

Os caminhos de dissociação mais favoráveis levam à formação dos íons mais produzidos em experimentos de fotodissociação. Há uma boa correlação, portanto, dos resultados experimentais e dos cálculos realizados neste trabalho.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer à FAPERJ e ao CNPq pelo apoio financeiro.

¹Su, T. et al. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **1978**, 28, 285.

²Pilling S. et al. *A&A.* **2006**, 449, 1289.