

Universidad de Valladolid

FACULTAD DE CIENCIAS

TRABAJO FIN DE MÁSTER

Máster en Técnicas Avanzadas en Química. Análisis y Control de Calidad Químicos.

ESTUDIO DE PROCESOS DE FORMACIÓN DE DERIVADOS DE BENCENO EN EL MEDIO INTERESTELAR

Autora: Alejandra Martínez Parra

Tutora: María Carmen Barrientos Benito

Año: 2023/2024

RESUMEN	4
1. INTRODUCCIÓN	6
2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO	
2.1. OBJETIVOS	
2.2. PLAN DE TRABAJO	
3. METODOLOGÍA	
3.1 TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD	
3.2 FUNCIONES DE BASE	
4. RESULTADOS	
4.1 DICIANOBENCENO	
4.1.1 ESTRUCTURA Y ESTABILIDAD	
4.1.2 MAGNITUDES ESPECTROSCÓPICAS	
4.1.3 PROCESOS DE FORMACIÓN	
4.2 DIVINILBENCENO	
4.2.1 ESTRUCTURA Y ESTABILIDAD	
4.2.2 MAGNITUDES ESPECTROSCÓPICAS	
4.2.3 PROCESOS DE FORMACIÓN	
4.3 DIETINILBENCENO	
4.3.1 ESTRUCTURA Y ESTABILIDAD	
4.3.2 MAGNITUDES ESPECTROSCÓPICAS	
4.3.3 PROCESOS DE FORMACIÓN	
5. CONCLUSIONES	
6. BIBLIGRAFÍA	
ÍNDICE DE FIGURAS	
ÍNDICE DE TABLAS	
ANEXOS	

ÍNDICE

RESUMEN

RESUMEN

En este Trabajo de Fin de Máster se ha llevado a cabo un estudio computacional de las moléculas de dicianobenceno, divinilbenceno y dietinilbenceno, analizando los tres isómeros estructurales de cada una de ellas. En este análisis se ha empleado la metodología de La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) y diferentes niveles de cálculo utilizando el software Gaussian 16.

En primer lugar, se han determinado las distancias de enlace y las energías relativas de los isómeros estructurales, proporcionando una visión detallada de la estabilidad relativa de cada configuración molecular. Posteriormente, se han obtenido los parámetros de rotación y vibración, así como los espectros de vibración.

Además, se han calculado las energías de formación de los isómeros, lo que ha permitido comprender los mecanismos de reacción y las condiciones necesarias para la formación de cada uno de ellos.

La información proporcionada en el presente estudio facilitará la posible caracterización experimental de estos sistemas mediante espectroscopía de rotación y vibración. Además, ayudará en la búsqueda de dichos isómeros estructurales en el Medio Interestelar.

ABSTRACT

In this work, a computational study of the molecules dicyanobenzene, divinylbenzene, and diethynylbenzene was carried out, analyzing the three structural isomers of each. This analysis employed the methodology of Density Functional Theory (DFT) and different levels of calculation using the Gaussian 16 software.

Firstly, the bond distances and relative energies of the structural isomers were determined, providing a detailed view of the relative stability of each molecular configuration. Subsequently, rotational and vibrational parameters, as well as vibration spectra, were obtained.

Additionally, the formation energies of the isomers were calculated, providing a better understanding of the reaction pathways and the conditions necessary for the formation of each isomer.

These data allow the study and possible experimental characterization of these systems through rotational and vibrational spectroscopy. Furthermore, they facilitate the search for these structural isomers in the Interstellar Medium.

1. INTRODUCCIÓN

La Vía Láctea, nuestra galaxia, se encuentra compuesta por alrededor de cien mil millones de estrellas, lo que representa aproximadamente el 90% de su masa total. El espacio que se encuentra entre las estrellas se conoce como espacio interestelar, y a cuyo contenido en masa se le denomina medio interestelar (ISM).¹

El ISM se encuentra formado en un 99% por gas de baja densidad y en un 1% por diminutos granos de polvo, con dimensiones del orden de diezmilésimas de milímetro, que se agrupan dando lugar a nubes moleculares, donde los átomos se combinan formando moléculas con complejidad diferente.²



Figura 1. Nebulosa en Orión. Créditos: Jesús Nieto Palomo.

Este gas está compuesto principalmente por hidrógeno (H) y helio (He), que se han mantenido desde el Big Bang. Aunque ha habido una pequeña disminución en la fracción de hidrógeno y un pequeño aumento en la fracción de helio, también se han añadido pequeñas cantidades de otros elementos, desde carbono hasta uranio, como resultado del retorno al medio interestelar de gas que ha sido procesado en estrellas y explosiones estelares.³

Por otro lado, los granos de polvo se encuentran compuestos principalmente de silicio, carbono y oxígeno, pudiendo formar silicatos⁴ y materiales de carbono.^{5,6} Además, se encuentran también compuestos por granos de hielo que son fundamentales para la formación de las nubes moleculares ya que en estas superficies pueden condensarse los átomos y moléculas creando mantos de hielo sobre los granos subyacentes.⁷ Estos mantos se encuentran compuestos principalmente por moléculas de agua (H₂O), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), metanol (CH₃OH) y amoniaco (NH₃), además de otras especies.⁸

El estudio de las nubes moleculares en la galaxia es esencial, ya que constituyen uno de los componentes principales del medio interestelar y son los lugares donde tiene lugar el proceso de formación estelar. Al investigar las nubes moleculares, se pueden comprender las condiciones iniciales que permiten la formación de nuevas estrellas a través de un proceso de colapso gravitatorio. Además, el gas molecular proporciona información sobre las primeras etapas de la evolución estelar.⁹ A lo largo de su ciclo de vida, las estrellas emiten vientos estelares cargados de materia que enriquecen el medio interestelar, y este material se acumula para formar núcleos que eventualmente darán origen a estas nuevas estrellas. De esta manera, la evolución de nuestra galaxia ha sido un proceso continuo que se ha desarrollado a lo largo de miles de millones de años.¹⁰

La astroquímica es el campo científico dedicado al estudio de las moléculas y las reacciones químicas que ocurren en el espacio exterior. Las moléculas se estudian mediante la detección de líneas espectrales de absorción o emisión, que surgen de las transiciones entre estados energéticos.¹¹ Por ejemplo, cuando una molécula pasa de un estado vibracional a otro, se libera un fotón de frecuencia infrarroja, mientras que, si se corresponde con un estado rotacional, libera un fotón de ondas radio.¹²

Los radiotelescopios son esenciales para detectar esta radiación que llega a la Tierra, permitiendo obtener el espectro molecular de las diversas especies que se encuentran en el espacio. Aunque su abundancia tiene que ser suficientemente grande como para ser detectada con la sensibilidad de la instrumentación actual. Estas condiciones constituyen una limitación importante al número de moléculas detectadas.¹¹

Por tanto, es necesaria la obtención de los espectros moleculares de manera experimental, y en caso de no ser posible puesto que se trata de moléculas inestables y de procesos difíciles de

reproducir en los laboratorios, es importante la predicción mediante cálculos mecanocuánticos.¹³

Hasta la fecha (abril 2024) se han identificado más de 300 moléculas¹⁴ en el espacio interestelar de distinta complejidad, desde moléculas de dos átomos como puede ser el caso de H₂, hasta moléculas con una gran cantidad de átomos como el caso del fullereno C₇₀. En la Tabla 1 se encuentran recogidos el número de moléculas conocidas en función de su número de átomos.

Número de Átomos	Número de Moléculas Conocidas
2	48
3	47
4	38
5	35
6	34
7	20
8	23
9	16
10	16
11	10
12	10
>12	14

Tabla 1. Número de moléculas registradas en el medio interestelar en función de su número de átomos.

Una gran cantidad de moléculas detectadas en el medio interestelar contienen carbono, uno de los elementos más fundamentales para la vida tal como la conocemos. Los átomos de carbono exhiben una capacidad única para formar enlaces entre sí, lo que permite la creación de moléculas complejas que son esenciales para la formación y el funcionamiento de los seres vivos. Estas moléculas, que incluyen proteínas, hidratos de carbono, grasas y otros compuestos orgánicos, desempeñan un papel crucial en una amplia gama de procesos biológicos.²

La investigación de especies moleculares que contienen anillos es de gran relevancia debido a su impacto en una variedad de procesos biológicos, así como en la degradación atmosférica y en la formación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs).¹⁵ Entre estas moléculas, el

benceno (C_6H_6) destaca por su papel característico en la formación de PAHs.¹² Por tanto, existe un interés significativo en el estudio de los bencenos sustituidos, ya que estos compuestos pueden servir como modelos para comprender los mecanismos de formación de PAHs y su relevancia en la química astrofísica.¹⁵

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos y las especies relacionadas han sido sugeridos como actores clave en la evolución astroquímica del medio interestelar, aunque el mecanismo de formación incluso de su componente más básico, la molécula aromática del benceno ha sido difícil de descifrar durante décadas.¹⁶ Los PAHs no siempre son fáciles de asignar en el ISM debido a su falta de momento dipolar eléctrico permanente, pero la detección indirecta es posible a partir de especies intermedias identificadas previamente. Por ello, es fundamental ampliar nuestro conocimiento sobre estas especies intermedias y las posibles reacciones de formación que generan PAHs y sus derivados.¹⁵

Recientemente han sido detectadas en el ISM la molécula de benzonitrilo¹⁷ y la molécula de etinilbenceno.¹⁵ Dentro de este contexto, en el presente Trabajo de Fin de Máster se ha realizado un estudio computacional de las siguientes moléculas derivadas de benceno y de sus isómeros estructurales: dicianobenceno, divinilbenceno y dietinilbenceno. Además, se ha llevado a cabo un análisis detallado de las reacciones de formación de las moléculas a partir del benzonitrilo, vinilbenceno y etinilbenceno. Creemos que la información proporcionada puede ser útil en la posible detección de alguna de las moléculas estudiadas en el medio interestelar.

2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

2.1. OBJETIVOS

Los objetivos planteados en el presente Trabajo de Fin de Máster son los siguientes:

- Predecir la estructura y estabilidad en fase gas de los isómeros estructurales de las moléculas de dicianobenceno, divinilbenceno y dietinilbenceno utilizando la metodología de la Teoría del Funcional de la Densidad.

- Predecir parámetros espectroscópicos: obtener parámetros de rotación y vibración y simular los espectros de vibración de los tres isómeros estructurales.

- Calcular las energías de formación de los isómeros y caracterizar la superficie de energía potencial.

2.2. PLAN DE TRABAJO

- Planteamiento y proposición del uso de diferentes metodologías computacionales de acuerdo con el tipo de sistemas a estudiar y la calidad de resultados que se quieren obtener.

- Optimización de la geometría para definir la estructura real que adopta cada isómero estructural seguida del cálculo de energía. Los valores numéricos de energía obtenidos se tratarán adecuadamente para comparar la estabilidad de las distintas conformaciones en fase gas.

- Análisis espectroscópico. Predicción teórica y análisis de los parámetros de vibración y rotación, así como la simulación de los espectros de vibración al mejor nivel de cálculo disponible para cada sistema.

- Cálculo y análisis de los procesos de formación. Predicción teórica y análisis de las energías de formación de cada isómero. Los valores obtenidos se emplearán para comprobar si los procesos de formación son favorables y para caracterizar la superficie de energía potencial.

3. METODOLOGÍA

Este Trabajo Fin de Máster centra sus cálculos en el empleo de la metodología mecanocuántica de cálculo de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).

3.1 TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD

En la mecánica cuántica, el estado de un sistema se describe mediante una función matemática conocida como función de onda, Ψ , que contiene toda la información sobre un sistema cuántico. Para una partícula en una dimensión (x,t), es una función compleja que depende de la posición x y del tiempo t.¹⁸

La ecuación de Schrödinger, que describe cómo evoluciona la función de onda en el tiempo, se expresa como:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi + V\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} \tag{1}$$

Debido a que el interés principal radica en estudiar ondas estacionarias, es más relevante la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$H\Psi(r) = E\Psi(r) \tag{2}$$

Donde $\Psi(r)$ representa la función de onda, H el operador Hamiltoniano y E la energía del sistema.¹⁹

La ecuación de Schrödinger es fundamental para describir el comportamiento cuántico de los sistemas físicos, proporcionando una descripción precisa de la evolución temporal y espacial de partículas cuánticas como los electrones. Sin embargo, en sistemas complejos con muchos electrones, resolver la ecuación de Schrödinger de manera exacta se vuelve extremadamente complicado debido a la gran cantidad de variables involucradas y las interacciones entre los electrones.

La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) es una metodología de cálculo basada en la aplicación de las ecuaciones de la Mecánica Cuántica que permite calcular la estructura electrónica y procesos químicos de los sistemas moleculares.²⁰ Su eficiencia computacional se debe a que la densidad electrónica se describe únicamente con tres coordenadas espaciales, independientemente del número de electrones en el sistema químico. Por lo tanto, DFT

facilita el cálculo de las estructuras y propiedades de moléculas, incluso con cientos de átomos.²¹

Esta metodología trabaja con la densidad electrónica ρ y se basa en los teoremas de Hohenberg y Kohn. Estos teoremas establecen que la densidad electrónica en el estado fundamental determina la función de onda electrónica y que la energía de una distribución electrónica se puede describir como un funcional de la densidad electrónica.

$$E = E(\rho) \tag{3}$$

Sin embargo, uno de los problemas principales es que este funcional es desconocido, y estos teoremas no proporcionan la forma exacta de este ni como determinarlo sin primero encontrar la función de onda molecular del estado fundamental.¹⁸

Este problema se abordó en 1965 mediante el método de Kohn y Sham, que indica cómo calcular la densidad electrónica y, a partir de esta, el funcional. Este enfoque define ecuaciones autoconsistentes que deben resolverse para obtener un conjunto de orbitales cuya densidad ρ coincide exactamente con la del sistema real. En estas ecuaciones, es necesario considerar la energía de intercambio-corrección (XC), una contribución pequeña pero esencial a la energía total, que debe ser expresada en términos de ρ .²² Sin embargo, los funcionales exactos para el intercambio y la correlación no se conocen, excepto para el gas de electrones libres. Aunque existen muchas aproximaciones que permiten el cálculo de propiedades moleculares con diversos niveles de precisión.

En este Trabajo se emplean los funcionales B3LYP y B2PLYP, al que se le introduce una dispersión empírica D3BJ.

B3LYP (Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr)²³ es un funcional híbrido que combina la correlación de Lee, Yang y Parr (LYP) con un término de intercambio híbrido propuesto por Becke.

B2PLYP (Double-Hybrid Density Functional)²⁴ es un funcional doble híbrido que incorpora tanto el intercambio y la correlación exactos como una mezcla de correcciones de segundo orden, mejorando así la precisión en la predicción de propiedades moleculares en comparación con B3LYP.

La dispersión D3BJ²⁵ es una corrección empírica utilizada en cálculos DFT para incluir los efectos de dispersión o interacciones de van der Waals. Esta corrección mejora la precisión de

las predicciones de energías de interacción y propiedades moleculares en sistemas donde las fuerzas de dispersión son significativas.

3.2 FUNCIONES DE BASE

Las funciones de base son elementos utilizados en la química computacional para describir los orbitales moleculares y la distribución electrónica en átomos y moléculas. En la metodología de cálculo de la DFT las funciones de base permiten aproximar las soluciones de la ecuación de Kohn-Sham y proporcionar una descripción precisa de las propiedades electrónicas y estructurales de los sistemas estudiados.²⁶

Hay dos tipos de funciones de base que se emplean frecuentemente en este tipo de cálculos:

- Función tipo Slater (STO)

Estas funciones se utilizan principalmente para describir moléculas pequeñas en cálculos teóricos y simulaciones. Presentan una forma exponencial que se asemeja a los orbitales atómicos del modelo del átomo de hidrógeno, lo que las hace adecuadas para representar la distribución de electrones en átomos y moléculas con precisión. La fórmula general es:

$$R(r) = r^{n-1}e^{-\zeta r} \tag{4}$$

donde n es el número cuántico principal y ζ (zeta) es el exponente orbital.²⁷

- Función tipo Gaussiana (GTO)

Estas funciones se emplean sobre todo para describir moléculas pequeñas en cálculos teóricos y simulaciones. Las funciones gaussianas tienen una forma matemática que facilita los cálculos integrales, siendo eficientes y precisas para representar la distribución electrónica en átomos y moléculas.

$$R(r) = r^{2n-2-l}e^{-\zeta r^2}$$
(5)

donde *l* es el número cuántico de momento angular

Las bases se pueden dividir en función de su tamaño en bases mínimas, bases de valencia desdoblada y bases grandes:

- Bases mínimas

Las bases mínimas son conjuntos de funciones base que corresponden a los orbitales atómicos necesarios para acomodar todos los electrones de un átomo. Para los elementos desde hidrógeno hasta argón, cada átomo tiene funciones de base que coinciden con sus orbitales atómicos habituales.

- Bases de valencia desdoblada

Los conjuntos de bases de valencia desdoblada (Split Valence Basis Sets) aumentan la precisión en la representación de los orbitales atómicos al añadir funciones adicionales. Los conjuntos de bases de valencia desdoblada dividen los orbitales atómicos en componentes más detallados, lo que incrementa la precisión de los cálculos, pero también el costo computacional.

Los conjuntos de bases de zeta múltiple se clasifican de la siguiente manera:

- Doble zeta: Utiliza dos funciones por cada orbital atómico ocupado, proporcionando una representación más detallada que las bases mínimas.

- Triple zeta: Utiliza tres funciones por cada orbital atómico ocupado, permitiendo una descripción aún más precisa de los orbitales y las interacciones electrónicas.

- Cuádruple zeta: Utiliza cuatro funciones por cada orbital atómico ocupado, lo que permite una representación extremadamente detallada de los efectos electrónicos.

- Bases grandes

Los conjuntos de bases grandes (Large Basis Sets) tienen la capacidad de proporcionar resultados más precisos ya que incluyen divisiones adicionales en la capa de valencia y funciones de polarización avanzadas (d, p, f, y a veces g). Un ejemplo de un conjunto de bases grande es la 6-311G(d,p), que tiene una valencia dividida en tres capas, cada una compuesta por múltiples funciones gaussianas, y funciones de polarización para átomos pesados y átomos ligeros. ²⁸

Aparte de su tamaño, en las funciones de base se emplean también funciones de polarización y difusas para mejorar la exactitud de los resultados.

- Funciones de polarización

Estas funciones describen los cambios de densidad electrónica de un átomo en un entorno molecular. Son especialmente importantes en situaciones donde existen enlaces polares, átomos hipervalentes o cuando se incluyen métodos con correlación electrónica. ²⁹ Por

ejemplo, los conjuntos de bases polarizadas añaden funciones p a los átomos de hidrógeno, d a los átomos de la segunda fila y f a los metales de transición.³⁰

- Funciones difusas

Las funciones difusas se emplean para la descripción de electrones que se encuentran más alejados del núcleo, como pueden ser los electrones de pares solitarios o aquellos que se encuentren en estados excitados. Son útiles para el estudio de aniones y moléculas excitadas, aunque se pueden aplicar también a hidrógeno y helio. Se indican con $+^{28}$ de forma que un único + significa que se han añadido funciones de polarización para átomos pesados y un doble ++ indica que además se han incluido funciones de polarización para el átomo de hidrógeno.

En este Trabajo de Fin de Máster se emplean dos bases de Pople:²⁶ 6-31G(d,p), 6-311G++(2d,2p) y una base de Dunning:³¹ aug-cc-pVTZ.

- 6-31G(d,p):

Es un conjunto de bases de calidad doble zeta en la capa de valencia con funciones de polarización. La notación "6-31G" indica que los orbitales internos se representan con una combinación de 6 funciones gaussianas y los orbitales de valencia con dos conjuntos: uno que es contracción de 3 funciones gaussianas y otro de 1 función gaussiana. Las funciones "d" y "p" indican que se incluyen funciones de polarización para átomos pesados (d) y para él átomo de hidrógeno (p).

- 6-311G++(2d,2p):

Es un conjunto de bases más extenso (triple zeta en la capa de valencia) con funciones difusas y de polarización adicionales. La notación "6-311G" indica que los orbitales internos se representan con una combinación de 6 funciones gaussianas y los orbitales de valencia se describen con 3 conjuntos de funciones gaussianas, uno de ellos es contracción de tres gaussianas primitivas y los otros dos incluyen una única función gaussiana primitiva. Los signos "++" indican la inclusión de funciones difusas tanto en átomos pesados como en hidrógenos y las funciones "2d" y "2p" representan dobles funciones de polarización para átomos pesados y para los átomos de hidrógeno.

- aug-cc-pVTZ:

Es un conjunto de bases de correlación consistente con funciones aumentadas y de calidad triple zeta en la capa de valencia. La parte "aug" indica que se han añadido funciones difusas para describir mejor electrones en regiones extendidas o estados excitados, "cc" (correlation-consistent) denota que las bases están diseñadas para cálculos que incluyen la correlación electrónica y "pVTZ" indica que la base es triple zeta en la capa de valencia y además se incluyen funciones de polarización.

4. RESULTADOS

En este Trabajo de Fin de Máster se ha realizado el estudio de tres moléculas (dicianobenceno, divinilbenceno y dietinilbenceno) y de sus isómeros estructurales. Los cálculos realizados para obtener los diferentes datos se han llevado a cabo utilizando el programa de cálculo Gaussian 16³² empleando 3 niveles de cálculo distintos, B3LYP/6-311G(d,p), B3LYP/6-311G++(2d,2p) y B2PLYPD3BJ/aug-cc-pVTZ.

4.1 DICIANOBENCENO

4.1.1 ESTRUCTURA Y ESTABILIDAD

Se optimizaron las estructuras y se calcularon las energías de los tres isómeros utilizando los tres niveles de cálculo mencionados previamente. En la siguiente figura se presentan las estructuras optimizadas para cada isómero obtenidas con el nivel de cálculo B2PLYPD3BJ/aug-cc-pVTZ.



Figura 2. Isómeros estructurales de la molécula de dicianobenceno optimizadas a nivel B2PLYPD3BJ/aug-cc-pVTZ. De izquierda a derecha: Isómero 1,2; Isómero 1,3; Isómero 1,4.

En la Figura 2 y en el resto de las representaciones moleculares, los átomos de color blanco se corresponden con átomos de hidrógeno, los de color naranja con átomos de carbono y los de color azul con átomos de nitrógeno.

En la tabla 2 se muestran las distancias de enlace más significativas para los tres isómeros del dicianobenceno obtenidas a nivel B2PLYPD3BJ/aug-cc-pVTZ.

Isómero	1,2-dicianobenceno	1,3-dicianobenceno	1,4-dicianobenceno
d (C1-C2)	1.407	1.395	1.399
d (C ₂ -C ₃)	1.396	1.395	1.385
d (C3-C4)	1.388	1.399	1.399
d (C4-C5)	1.392	1.388	1.399
d (C5-C6)	1.388	1.388	1.385
d (C6-C1)	1.396	1.399	1.399

 Tabla 2. Distancias de enlace en unidades de Ångstrom (Å) para los isómeros del dicianobenceno obtenidas a nivel

 B2PLYPD3BJ/aug-cc-pVTZ.

Se observa que las distancias de enlace entre los carbonos que se encuentran próximos a los grupos ciano son mayores que aquellas entre los carbonos que no están directamente implicados. Así, por ejemplo, en la molécula de 1,2-dicianobenceno las distancias $d(C_1-C_2)$, $d(C_2-C_3)$ y $d(C_6-C_1)$ son mayores que las distancias entre átomos de carbono no sustituidos. Esto es debido a que los grupos ciano tienen un efecto estérico significativo debido a su tamaño en comparación con los hidrógenos, lo que causa una expansión del anillo bencénico en las posiciones adyacentes a estos grupos.

En la Tabla 3 se muestran las energías relativas para los tres isómeros de posición del dicianobenceno obtenidos a distintos niveles de teoría. Los valores de la tabla incluyen las energías de vibración en el punto cero (ZPE) calculadas al mismo nivel de la optimización geométrica excepto las energías obtenidas a nivel B2PLYPD3BJ/aug-cc-pVTZ que incluyen la corrección del punto cero calculada a nivel B3LYP/6-311G++(2d,2p).

Metodología	B3LYP/6-	B3LYP/6-	B2PLYPD3BJ/aug-cc-
	31G(d,p)	311G++(2d,2p)	pVTZ*
Isómero 1,2	1.60	2.20	1.64
Isómero 1,3	0.39	0.40	0.39
Isómero 1,4	0	0	0

Tabla 3. Energías relativas en kcal/mol para los isómeros del dicianobenceno.

En todos los niveles de cálculo empleados se obtiene que el isómero 1,4-dicianobenceno es el más estable, por lo que se toma este como referencia para calcular las energías relativas de los otros dos isómeros. Sin embargo, cabe destacar que el isómero meta se sitúa tan solo a 0.4 kcal/mol del isómero más estable. Finalmente, el isómero menos estable es el 1,2-dicianobenceno.

El radical ciano es un grupo atractor de electrones que actúa como desactivante moderado del proceso de Sustitución Electrofílica Aromática S_EAr porque su moderado efecto inductivo electrón-atrayente provoca una disminución de la densidad electrónica del anillo aromático y hace que el anillo sea menos nucleofílico que el anillo del benceno. El grupo ciano actúa como meta-director.

Este orden de estabilidad puede ser debido a que el isómero 1,4 tiene los grupos ciano en posición para el uno respecto al otro en el anillo, lo que permite que la distribución electrónica sea más uniforme y que haya una menor repulsión entre los grupos ciano.

Por otro lado, el grupo ciano al ser un grupo meta-director, hay una mayor estabilidad del isómero 1,3 con respecto del isómero 1,2. Además, este último isómero tiene los grupos ciano más próximos, por lo que la repulsión entre ellos será mayor.

4.1.2 MAGNITUDES ESPECTROSCÓPICAS

En este apartado se lleva a cabo un análisis de magnitudes espectroscópicas de vibración y rotación que permiten caracterizar las estructuras estudiadas mediante espectroscopía de infrarrojo o microondas. Estos parámetros se han predicho utilizando el nivel de cálculo B3LYP/6-311G++(2d,2p).

4.1.2.1 Estudio de vibración

En la Figura 3 se muestran los espectros de vibración de los isómeros 1,2-dicianobenceno, 1,3-dicianobenceno y 1,4-dicianobenceno.



Figura 3. Espectros de vibración de los isómeros 1,2-dicianobenceno, 1,3-dicianobenceno y 1,4-dicianobenceno obtenidos a nivel B3LYP/6-311G++(2d,2p).

Como se puede observar los tres isómeros de posición presentan espectros de IR claramente diferenciados. En el espectro del 1,2 dicianobenceno destaca una intensa banda centrada a 781 cm⁻¹ debida a la torsión del anillo bencénico. En el caso del 1,3 dicianobenceno la banda más intensa corresponde al modo de tensión C-N, aunque también se observa una banda de intensidad similar a 698 cm⁻¹ correspondiente a la torsión del anillo bencénico. Por último, en el isómero de tipo para, la banda de mayor intensidad se sitúa a 2327 cm⁻¹ es debida a la torsión del anillo bencénico.

En las Tablas A1-A3 del Anexo se muestran las frecuencias de vibración armónicas y las intensidades de IR de los tres isómeros estructurales del dicianobenceno. En la Tabla 4 se encuentran reflejadas las frecuencias de vibración más intensas de cada uno de los isómeros junto con su asignación.

Isómero	v/cm ⁻¹	Intensidad	Descripción
1,2-dicianobenceno	781	58	Torsión anillo bencénico
	698	29	Torsión anillo bencénico
1,3-dicianobenceno	2327 32	32	Stretching simétrico triple
		52	enlace-C≡N
	867	50	Torsión anillo bencénico
1,4-dicianobenceno	2227	40	Stretching asimétrico triple
	2321	42	enlace C≡N

Tabla 4. Frecuencias de vibración más intensas para los isómeros de la molécula de dicianobenceno a nivel B3LYP/6-311G++(2d,2p).

4.1.2.2 Estudio de rotación

A continuación, en la Tabla 5 se muestran los parámetros de rotación (constantes de rotación y constantes cuárticas de distorsión centrífuga) y el momento dipolar de los isómeros de la molécula de dicianobenceno.

Tabla 5. Parámetros de rotación y momento dipolar de la molécula de dicianobenceno a nivel B3LYP/6-311G++(2d,2p).

Isómero	1,2-dicianobenceno	1,3-dicianobenceno	1,4-dicianobenceno
A ^a (MHz)	1977.7	2735.3	5664.9
B ^a (MHz)	1369.2	909.2	712.5
C ^a (MHz)	805.9	682.4	632.9
D ^b J (kHz)	0.66	0.04	0
D ^b JK (kHz)	-1.48	2.39	1.06
D ^b K (kHz)	-2.13	-0.39	0.13
d ^b J (kHz)	-0.26	0.02	0
d ^b K (kHz)	-1.46	0.06	0.11
μ / D	7.3	4.6	0
μ _a / D	7.3	0	0
μ₀ / D	0	4.6	0
μ _c / D	0	0	0

^a constantes de rotación de equilibrio ^b constantes cuárticas de distorsión centrífuga

Como se puede observar los tres isómeros de posición presentan parámetros de rotación claramente diferenciables. Además, conviene señalar que la molécula de 1,4 dicianobenceno no posee momento dipolar por lo que no podrá ser caracterizada mediante espectroscopía de microondas.

4.1.3 PROCESOS DE FORMACIÓN

En este apartado se han estudiado las reacciones de formación de los tres isómeros del dicianobenceno a partir del benzonitrilo mediante la incorporación de un grupo ciano en el anillo bencénico. Cabe recordar que tanto la molécula de benzonitrilo¹⁷ como el radical CN³³ han sido detectados en el ISM.

$$C_6H_5CN + CN \rightarrow C_6H_4(CN)_2 + H$$

Las energías de las especies implicadas en la reacción han sido obtenidas a los tres niveles de cálculo utilizados B3LYP/6-31G(d,p), B3LYP/6-311G++(2d,2p) y B2PLYPD3BJ/aug-ccpVTZ. En la Tabla 6 se encuentran recogidas las energías de formación (incluyendo la energía de vibración en el punto cero) para los tres isómeros.

Tabla 6. Energías de formación de los isómeros del dicianobenceno en kcal/mol a los tres niveles de cálculo.

Isómero	1,2	1,3	1,4
B3LYP/6-31G(d,p)	-18.54	-20.14	-20.53
B3LYP/6-311G++(2d,2p)	-17.76	-19.57	-19.97
B2PLYPD3BJ/aug-cc-pVTZ	-21.58	-22.83	-23.22

Las energías de formación son negativas para los tres isómeros, lo que significa que las reacciones de formación de los tres isómeros de posición son exotérmicas. Cabe indicar que debido a las condiciones de bajas temperaturas y presiones del ISM las únicas reacciones viables son las reacciones exotérmicas y sin barrera de activación. Por lo tanto, desde el punto de vista termodinámico es posible la formación interestelar de los tres isómeros de dicianobenceno a partir de la reacción de benzonitrilo y el radical nitrilo.

Por este motivo se ha caracterizado la superficie de energía potencial con el objeto de analizar si la reacción presenta barreras de activación.

La reacción entre el benzonitrilo y el radical nitrilo transcurre a través de la formación de un complejo intermedio (INT) de alta estabilidad. Este intermedio evoluciona hacia los productos pasando por un estado de transición (TS):

$$\begin{array}{c} TS\\ C_6H_5CN+CN \rightarrow INT \rightarrow C_6H_4(CN)_2+H \end{array}$$

Los intermedios de reacción (INT) y estados de transición (TS) obtenidos se encuentran en las Figuras 4 y 5.



Figura 4. Intermedios de reacción de los isómeros de la molécula de dicianobenceno optimizadas a nivel B3LYP/6-31G(d,p). De izquierda a derecha: INT isómero 1,2; INT isómero 1,3; INT isómero 1,4.

Los intermedios de reacción se forman a través de la aproximación del radical nitrilo al carbono C_2 , C_3 o C_4 , del benzonitrilo dependiendo del isómero que se vaya a formar.



Figura 5. Estados de transición de los isómeros de la molécula de dicianobenceno optimizadas a nivel B3LYP/6-31G(d,p). De izquierda a derecha: TS isómero 1,2; TS isómero 1,3; TS isómero 1,4.

Los estados de transición muestran una frecuencia imaginaria correspondiente al modo de vibración de salida del átomo de hidrógeno que se encuentra en la posición del átomo de carbono en el cual se produce la sustitución.

En la Tabla 7 se encuentran las energías relativas (incluyendo la energía de vibración en el punto cero) respecto a los reactivos de cada intermedio y estado de transición obtenidas a nivel de cálculo B3LYP/6-31G(d,p).

Tabla 7. Energías de formación de los intermedios y estados de transición para cada isómero en kcal/mol a nivel de cálculo B3LYP/6-31G(d,p).

Isómero	Intermedio	Estado de transición
1,2-dicianobenceno	-39.99	-11.40
1,3-dicianobenceno	-37.50	-12.10
1,4-dicianobenceno	-41.74	-13.37

Obtenidos los valores de energía de los reactivos, intermedios, estados de transición y productos, se ha construido el perfil de reacción que se muestra en la Figura 6.



Figura 6. Superficie de Energía Potencial (SEP) para la reacción de formación de dicianobenceno obtenida a nivel B3LYP/6-31G(d,p) (los valores incluyen la ZPE).

El isómero 1,4-dicianobenceno es el más estable termodinámicamente, además como se puede observar, tanto su intermedio de reacción como su correspondiente estado de transición son los de menor energía. Por otro lado, se observa que todos los estados de transición se encuentran, en energía, por debajo de los reactivos. Por tanto, los tres procesos de formación de dicianobenceno transcurren sin barrera de activación y consecuentemente serán viables bajo las condiciones de baja temperatura y presión del medio interestelar.

El isómero 1,3-dicianobenceno es el que presenta la menor diferencia de energía entre el intermedio y el estado de transición. Por tanto, es el que tiene una menor barrera energética y se corresponde con el isómero que se obtiene mediante control cinético.

La formación de los isómeros se encuentra influenciada por control cinético y control termodinámico. El isómero 1,3-dicianobenceno se formará más rápidamente en condiciones de baja temperatura y tiempos de reacción cortos, mientras que el 1,4-dicianobenceno se formará en condiciones de alta temperatura y tiempos de reacción largos.

4.2 DIVINILBENCENO

4.2.1 ESTRUCTURA Y ESTABILIDAD

Se optimizaron las estructuras y se calcularon las energías de los tres isómeros utilizando los tres niveles de cálculo mencionados previamente. A continuación, en la Figura 5, se presentan las estructuras optimizadas para cada isómero obtenidas con el nivel de cálculo B2PLYPD3BJ/aug-cc-pVTZ:



Figura 7. Isómeros estructurales de la molécula de divinilbenceno optimizadas a nivel B2PLYPD3BJ/aug-cc-pVTZ. De izquierda a derecha: Isómero 1,2; Isómero 1,3; Isómero 1,4.

En la Tabla 8 se muestran las distancias de enlace más significativas para los tres isómeros del divinilbenceno obtenidas a nivel B2PLYPD3BJ/aug-cc-pVTZ.

Isómero	1,2-divinilbenceno	1,3-divinilbenceno	1,4-divinilbenceno
d (C1-C2)	1.411	1.398	1.404
d (C2-C3)	1.400	1.398	1.381
d (C3-C4)	1.387	1.399	1.404
d (C4-C5)	1.392	1.389	1.397
d (C5-C6)	1.387	1.389	1.388
d (C ₆ -C ₁)	1.400	1.399	1.397

 Tabla 8. Distancias de enlace en unidades de Ångstrom (Å) para los isómeros del divinilbenceno obtenidas a nivel

 B2PLYPD3BJ/aug-cc-pVTZ.

Se puede ver que las distancias de enlace entre los carbonos cercanos a los grupos vinil son mayores en comparación con las distancias entre átomos de carbono que no están sustituidos. Tomando de ejemplo la molécula de 1,3-divinilbenceno, se observa que las longitudes de enlace $d(C_4-C_5)$, $d(C_5-C_6)$ son menores que el resto de las distancias. Esto ocurre porque los

grupos vinil, debido a su mayor tamaño en relación con los átomos de hidrógeno, generan una expansión del anillo bencénico en las posiciones adyacentes a estos grupos.

En la Tabla 9 se presentan las energías relativas de los tres isómeros de la molécula de divinilbenceno, determinadas mediante los tres niveles de cálculo teóricos utilizados en el presente estudio. Los valores incluyen las energías de vibración en el punto cero (ZPE) calculadas al mismo nivel de optimización geométrica, con la excepción de las energías obtenidas a nivel B2PLYPD3BJ/aug-cc-pVTZ, las cuales incorporan la corrección del punto cero calculada a nivel B3LYP/6-311G++(2d,2p).

Metodología	B3LYP/6-	B3LYP/6-	B2PLYPD3BJ/aug-cc-
	31G(d,p)	311G++(2d,2p)	pVTZ*
Isómero 1,2	3.14	4.14	1.88
Isómero 1,3	0.50	0.52	0.41
Isómero 1,4	0	0	0

Tabla 9. Energías relativas en kcal/mol para los isómeros del divinilbenceno.

En todos los niveles de cálculo utilizados el isómero 1,4-divinilbenceno es el más estable. Por esta razón, se utiliza como referencia para calcular las energías relativas de los otros dos isómeros, aunque es destacable que el isómero 1,3-divinilbenceno se encuentra próximo en energía del más estable. Finalmente, el isómero 1,2-divinilbenceno es el menos estable de los tres.

El grupo vinilo es un grupo dador de electrones que actúa como activante del proceso de Sustitución Electrofílica Aromática (S_EAr) gracias a su efecto inductivo, actuando como ortopara director.

Por tanto, la naturaleza del grupo vinilo puede explicar este orden de estabilidad. El isómero 1,4-divinilbenceno es el isómero más estable debido a la distribución de los grupos vinilo en la molécula. Por otro lado, el isómero 1,2-divinilbenceno tiene los grupos muy próximos entre sí, lo que genera una gran repulsión electrónica. Por esta razón, el 1,3-divinilbenceno es más estable que el 1,2-divinilbenceno.

4.2.2 MAGNITUDES ESPECTROSCÓPICAS

Para los isómeros del divinilbenceno, se ha llevado a cabo un análisis de magnitudes espectroscópicas de vibración y rotación que permite caracterizar las estructuras estudiadas

mediante espectroscopía de infrarrojo o microondas. Estos parámetros se han predicho utilizando el nivel de cálculo B3LYP/6-311G++(2d,2p).

4.2.2.1 Estudio de vibración

En la Figura 8 se muestran los espectros de vibración de los isómeros 1,2-divinilbenceno, 1,3divinilbenceno y 1,4-divinilbenceno.



Figura 8. Espectros de vibración de los isómeros 1,2-divinilbenceno, 1,3-divinilbenceno, 1,4-divinilbenceno obtenidos a nivel B3LYP/6-311G++(2d,2p).

Los espectros de IR para cada isómero presentan bandas diferentes. En el caso del espectro del 1,3-divinilbenceno se observa una banda intensa a 938 cm⁻¹ debida a la torsión de los en laces C-H de los grupos vinilo. Por otro lado, los isómeros 1,2-divinilbenceno y 1,4-divinilbenceno presentan a 781 cm⁻¹ y 869 cm⁻¹ respectivamente unas bandas debidas a la torsión de los enlaces C-H vinílicos. A mayores el isómero 1,3-divinilbenceno presenta una banda de menor intensidad debida al stretching asimétrico del doble enlace C=C, y el isómero 1.4-divinilbenceno debido al rocking de los enlaces C-H vinílicos.

En las Tablas A4-A6 del Anexo se presentan las frecuencias de vibración armónicas y las intensidades de IR de los tres isómeros estructurales del divinilbenceno. En la Tabla 10 se encuentran reflejadas las frecuencias de vibración más intensas de cada uno de los isómeros junto su asignación.

Tabla 10. Frecuencias de vibración más intensas para los isómeros de la molécula de divinilbenceno a nivel B3LYP/6-311G++(2d,2p).

Isómero	v/cm ⁻¹	Intensidad	Descripción
1 2-divinilhenceno	781	63	Torsión anillo bencénico
1,2-414111100100100 -	942	46	Rocking enlaces C-H vinílicos
	938	73	Torsión enlaces C-H vinílicos
1,3-divinilbenceno	1681	37	Stretching asimétrico del doble
	1001	51	enlace C=C
1 4-divinilhenceno	869	50	Torsión anillo bencénico
1,4-uiviimbenceno	935	84	Rocking enlaces C-H vinílicos

4.2.2.2 Estudio de rotación

A continuación, en la Tabla 11 se muestran los parámetros de rotación (constantes de rotación y constantes cuárticas de distorsión centrífuga) y el momento dipolar de los isómeros de la molécula de divinilbenceno.

Isómero	1,2-divinilbenceno	1,3-divinilbenceno	1,4-divinilbenceno
A ^a (MHz)	1787.9	3396.5	4326.2
B ^a (MHz)	1353.0	786.2	717.1
C ^a (MHz)	788.1	632.4	615.1
D ^b J (kHz)	0.66	0.01	0.01
D ^b JK (kHz)	0.28	1.05	1.53
D ^b K (kHz)	0.53	0.03	-0.12
d ^b J (kHz)	-0.79	0	0
d ^b K (kHz)	-0.09	0.05	0.04
μ / D	0.25	0.13	0
μ _a / D	0.21	0	0
μ₀ / D	-0.14	0.13	0
μ _c / D	0	0	0

Tabla 11. Parámetros de rotación y momento dipolar de la molécula de divinilbenceno a nivel B3LYP/6-311G++(2d,2p).

^a constantes de rotación de equilibrio ^b constantes cuárticas de distorsión centrífuga

Los tres isómeros de la molécula de divinilbenceno presentan unos parámetros de rotación diferentes, lo que permite la distinción entre ellos. Además, el isómero para no presenta momento dipolar por lo que no se puede realizar su caracterización mediante espectroscopía de microondas.

4.2.3 PROCESOS DE FORMACIÓN

En este apartado se han estudiado las reacciones de formación de los tres isómeros del divinilbenceno a partir del vinilbenceno mediante la incorporación de un grupo vinilo en el anillo bencénico.

$$C_6H_5CH = CH_2 + CH = CH_2 \rightarrow C_6H_4(CH = CH_2)_2 + H$$

Las energías de las moléculas implicadas en la reacción han sido obtenidas a los tres niveles de cálculo utilizados B3LYP/6-31G(d,p), B3LYP/6-311G++(2d,2p) y B2PLYPD3BJ/aug-ccpVTZ. En la Tabla 12 se encuentran recogidas las energías de formación (incluyendo la ZPE) para los tres isómeros.

Tabla 12. Energías de formación de los isómeros del divinilbenceno en kcal/mol a los tres niveles de cálculo.

Isómero	1,2	1,3	1,4
B3LYP/6-31G(d,p)	424.78	422.13	421.64
B3LYP/6-311G++(2d,2p)	428.06	424.44	423.92
B2PLYPD3BJ/aug-cc-pVTZ	417.74	416.75	416.34

Como se puede observar, los tres procesos de formación son claramente endotérmicos por lo que será inviable la formación en el ISM de divinilbenceno a partir de la reacción entre vinilbenceno y el radical vinilo.

4.3 DIETINILBENCENO

4.3.1 ESTRUCTURA Y ESTABILIDAD

Se optimizaron las estructuras y se calcularon las energías de los tres isómeros utilizando los tres niveles de cálculo mencionados previamente. En la Figura 9 se muestran las estructuras optimizadas para cada isómero obtenidas con el nivel de cálculo B2PLYPD3BJ/aug-cc-pVTZ.



Figura 9. Isómeros estructurales de la molécula de dietinilbenceno optimizadas a nivel B2PLYPD3BJ/aug-cc-pVTZ. De izquierda a derecha: Isómero 1,2; Isómero 1,3; Isómero 1,4.

En la Tabla 13 se muestran las distancias de enlace más significativas para los tres isómeros del dietinilbenceno obtenidas a nivel B2PLYPD3BJ/aug-cc-pVTZ.

Isómero	1,2-dietinilbenceno	1,3-dietinilbenceno	1,4-dietinilbenceno
d (C1-C2)	1.413	1.398	1.401
d (C ₂ -C ₃)	1.400	1.398	1.384
d (C3-C4)	1.387	1.401	1.401
d (C4-C5)	1.393	1.388	1.401
d (C5-C6)	1.387	1.388	1.394
d (C6-C1)	1.400	1.401	1.401

 Tabla 13. Distancias de enlace en unidades de Ångstrom (Å) para los isómeros del dietinilbenceno obtenidas a nivel

 B2PLYPD3BJ/aug-cc-pVTZ.

Realizando una comparación entre las distancias de enlace de los carbono que se encuentran próximos a los grupos etinilo con aquellos que no se encuentran implicados, se observa cómo son mayores para los primeros. Se puede comprobar este efecto en la molécula de 1,2-dietinilbenceno, donde son ligeramente más elevadas las distancias $d(C_1-C_2)$, $d(C_2-C_3)$ y $d(C_6-C_1)$ que las distancias $d(C_3-C_4)$, $d(C_4-C_5)$ y $d(C_5-C_6)$. Esta diferencia se debe a que los grupos etinilo tienen un mayor tamaño en comparación con los hidrógenos, lo que genera un efecto estérico que causa la expansión del anillo bencénico en las posiciones adyacentes a estos grupos.

En la Tabla 14 se muestran las energías relativas para los tres isómeros del dietinilbenceno obtenidos a diferentes niveles de cálculo. Los valores de la tabla incluyen las energías de vibración en el punto cero (ZPE) calculadas al mismo nivel de la optimización geométrica exceptuando las energías obtenidas a nivel B2PLYPD3BJ/aug-cc-pVTZ que incluyen la corrección del punto cero calculada a nivel B3LYP/6-311G++(2d,2p).

Metodología	B3LYP/6-	B3LYP/6-	B2PLYPD3BJ/aug-cc-
	31G(d,p)	311G++(2d,2p)	pVTZ*
Isómero 1,2	1.29	1.37	0.58
Isómero 1,3	0.58	0.55	0.42
Isómero 1,4	0	0	0

Tabla 14. Energías relativas en kcal/mol para los isómeros del dietinilbenceno.

En todos los niveles de cálculo aplicados el isómero 1,4-dietinilbenceno es el más estable, por lo que se utiliza como punto de referencia para calcular las energías relativas de los otros dos isómeros. No obstante, es importante mencionar que el isómero meta presenta una energía cercana a la del isómero más estable. Finalmente, el isómero 1,2-dietinilbenceno es el menos estable de los tres.

El grupo etinilo se trata de un grupo dador de electrones que actúa como activante en la Sustitución Electrofílica Aromática (S_EAr) gracias a su efecto inductivo, por lo que actúa como orto-para director.

Este orden de estabilidad puede explicarse debido a la naturaleza activante del grupo etinilo. La posición para está más estabilizada debido a la distribución electrónica favorable, lo que hace que el 1,4-dietinilbenceno sea el isómero más estable. En contraste, el isómero 1,2 es menos favorecido debido a la repulsión estérica causada por la proximidad de los dos grupos etinilo. Esto explica porqué el 1,3-dietinilbenceno, con una menor repulsión estérica, es más estable que el 1,2-dietinilbenceno.

4.3.2 MAGNITUDES ESPECTROSCÓPICAS

En esta sección se realiza un análisis de magnitudes espectroscópicas de vibración y rotación que permiten caracterizar las estructuras investigadas mediante espectroscopía de infrarrojo o microondas, empleando el nivel de cálculo B3LYP/6-311G++(2d,2p).

4.3.2.1 Estudio de vibración

En la Figura 10 se encuentran los espectros de vibración de los isómeros 1,2-dietinilbenceno, 1,3-dietinilbenceno y 1,4-dietinilbenceno.



Figura 10. Espectro de vibración de los isómeros 1,2-dietinilbenceno, 1,3-dietinilbenceno y 1,4-dietinilbenceno a nivel B3LYP/6-311G++(2d,2p).

Los espectros de IR obtenidos para los tres isómeros tienen bandas a frecuencias similares. En el caso de los tres isómeros, se obtienen bandas muy intensas a 3460 cm⁻¹ correspondientes al stretching de los enlaces C-H de los grupos etinilo, en el caso del 1,2-dietinilbenceno este stretching es simétrico mientras que en el 1,3-dietinilbenceno y 1,4-dietinilbenceno el stretching es asimétrico. Por otro lado, el isómero 1,2 presenta un banda de una menor intensidad a 643 cm⁻¹ correspondiente a la torsión del anillo bencénico, el isómero 1,3 a

641cm⁻¹ una banda correspondiente a la torsión de los grupos etinilo y el isómero 1,4 a 685 cm⁻¹ una banda debida al aleteo de los enlaces C-H de los grupos etinilo.

En las Tablas A7-A9 del Anexo se muestran las frecuencias de vibración armónicas y las intensidades de IR de los tres isómeros estructurales del dietinilbenceno En la Tabla 15 se encuentran reflejadas las frecuencias de vibración más intensas de cada uno de los isómeros junto su asignación.

Isómero	v/cm ⁻¹	Intensidad	Descripción
	643	88	Torsión anillo bencénico
1,2-dietinilbenceno	3468	11/	Stretching simético
	5400	114	enlaces C-H grupos etinilo
	641	95	Torsión grupos etinilo
1,3-dietinilbenceno	3466 157		Stretching asimético
	5400	137	enlaces C-H grupos etinilo
	Aleteo enlace		Aleteo enlaces C-H grupos
1 A-distinilhancana	005	04	etinilo
1, 1 -ulcumbenceno	3/66	217	Stretching asimético
	5400	217	enlaces C-H grupos etinilo

Tabla 15. Frecuencias de vibración más intensas para los isómeros de la molécula de dietinilbenceno a nivel B3LYP/6-311G++(2d,2p).

4.3.2.2 Estudio de rotación

En la Tabla 16 se presentan los parámetros de rotación (constantes de rotación y constantes cuárticas de distorsión centrífuga) y el momento dipolar de los isómeros de la molécula de dietinilbenceno.

Isómero	1,2-etinilbenceno	1,3-etinilbenceno	1,4-dietinilbenceno
A ^a (MHz)	1983.8	2735.3	5713.3
B ^a (MHz)	1338.3	909.2	709.4
C ^a (MHz)	799.2	682.4	631.0
D ^b J (kHz)	0.65	0.04	0
D ^b JK (kHz)	1.47	2.47	1.10
D ^b K (kHz)	-2.11	-0.41	0.14
d ^b J (kHz)	0.26	0.02	0
d ^b к (kHz)	-1.39	0.05	0.11
μ / D	0.84	0.61	0
μ _a / D	-0.84	0	0
μ _b / D	0	0.61	0
μ _c / D	0	0	0

Tabla 16. Parámetros de rotación y momento dipolar de la molécula de dietinilbenceno a nivel B3LYP/6-311G++(2d,2p).

^a constantes de rotación de equilibrio ^b constantes cuárticas de distorsión centrífuga

Los tres isómeros de la molécula de dietinilbenceno muestran parámetros de rotación claramente distintos. Además, como ocurría en los sistemas estudiados con anterioridad, la molécula de 1,4-dicianobenceno carece de momento dipolar, lo que impide su caracterización mediante espectroscopía de microondas.

4.3.3 PROCESOS DE FORMACIÓN

En este apartado se han estudiado las reacciones de formación de los tres isómeros del dietinilbenceno a partir del etinilbenceno mediante la incorporación de un grupo etinilo en el anillo bencénico. Tanto la molécula de etinilbenceno¹⁵ como el radical etinilo³⁴ han sido detectados en el ISM.

$$C_6H_5C \equiv CH + C \equiv CH \rightarrow C_6H_4(C \equiv CH)_2 + H$$

Las energías de las moléculas implicadas en la reacción han sido obtenidas a los tres niveles de cálculo B3LYP/6-31G(d,p), B3LYP/6-311G++(2d,2p) y B2PLYPD3BJ/aug-cc-pVTZ. En la Tabla 17 se encuentran recogidas las energías de formación (incluyendo la ZPE) para los tres isómeros.

Isómero	1,2	1,3	1,4
B3LYP/6-31G(d,p)	-25.85	-26.56	-27.14
B3LYP/6-311G++(2d,2p)	-24.97	-25.80	-26.35
B2PLYPD3BJ/aug-cc-pVTZ	-30.71	-30.87	-31.39

Tabla 17. Energías de formación de los isómeros del dietinilbenceno en kcal/mol a los tres niveles de cálculo.

Como se puede observar las energías de formación de los tres isómeros del dietinilbenceno son negativas, lo que indica que las reacciones son favorables para ocurrir en el medio interestelar desde el punto de vista termodinámico. Por ello, se ha caracterizado la superficie de energía potencial para analizar si las reacciones presentan barreras de reacción.

La reacción entre el etinilbenceno y el radical etinilo transcurre por medio de la de formación de un complejo intermedio (INT) de alta estabilidad, que evoluciona por medio de un estado de transición (TS) hasta llegar a los diferentes productos.

$$TS \\ C_6H_5C \equiv CH + C \equiv CH \rightarrow INT \rightarrow C_6H_4(C \equiv CH)_2 + H$$

Los intermedios de reacción (INT) y estados de transición (TS) obtenidos se muestran en las Figuras 11 y 12.



Figura 11. Intermedios de reacción de los isómeros de la molécula de dietinilbenceno optimizadas a nivel B3LYP/6-31G(d,p). De izquierda a derecha: INT isómero 1,2; INT isómero 1,3; INT isómero 1,4.

Los intermedios de reacción se producen cuando el radical etinilo se aproxima al carbono en las posiciones orto, meta o para de la molécula de etinilbenceno, dependiendo del isómero que se esté formando.



Figura 12. Estados de transición de los isómeros de la molécula de dietinilbenceno optimizadas a nivel B3LYP/6-31G(d,p). De izquierda a derecha: TS isómero 1,2; TS isómero 1,3; TS isómero 1,4.

Los tres estados de transición se caracterizan por la presencia de una frecuencia imaginaria. Esta se corresponde con la salida del átomo de hidrógeno del átomo de carbono debido a su sustitución por el grupo etinilo.

En la Tabla 18 se encuentran las energías relativas respecto a los reactivos de cada intermedio y estado de transición obtenidas a nivel de cálculo B3LYP/6-31G(d,p).

Isómero	Intermedio	Estado de transición
1,2-dietinilbenceno	-45.63	-18.88
1,3-dietinilbenceno	-41.92	-18.51
1,4-dietinilbenceno	-47.09	-20.08

Tabla 18. Energías de formación de los intermedios y estados de transición para cada isómero en kcal/mol a nivel de cálculo B3LYP/6-31G(d,p).

A partir de los valores obtenidos de las energías de todos los puntos estacionarios: reactivos, intermedios, estados de transición y productos se ha construido la correspondiente Superficie de Energía Potencial que se muestra en la Figura 13.



Figura 13. Superficie de Energía Potencial (SEP) para la reacción de formación de dicetinilbenceno obtenida a nivel B3LYP/6-31G(d,p).

Todos los estados de transición se encuentran por debajo de los reactivos en energía, lo que permite que el proceso de formación de cada isómero de dietinilbenceno transcurra sin barrera de activación. Esto permite que sea viable en las condiciones del medio interestelar (baja temperatura y presión).

El isómero 1,4-dietinilbenceno es el más estable termodinámicamente, como se comprobó en apartados anteriores. Además, tanto su intermedio de reacción como su estado de transición son los que tienen valores energéticos más bajos. El isómero 1,3-dietinilbenceno presenta un intermedio de reacción de mayor energía, lo que reduce la diferencia de energía con el estado

de transición. Esto resulta en la barrera energética más baja entre los tres isómeros, indicando que su formación está influenciada por control cinético.

En el caso de la formación del isómero 1,4-dietinilbenceno, al estar influenciada por control termodinámico, se formará más rápidamente en condiciones de alta temperatura y tiempos de reacción largos. Mientras que la formación del isómero 1,3-dietinilbeceno al ser bajo control cinético será favorecida en condiciones de baja temperatura y tiempos de reacción cortos.

5. CONCLUSIONES

La motivación de este Trabajo de Fin de Máster ha sido realizar un estudio computacional de los tres isómeros estructurales de las moléculas de dicianobenceno, divinilbenceno y dietinilbenceno de posible interés interestelar. Todas las metodologías empleadas en el desarrollo del trabajo se engloban dentro de la categoría computacional DFT. A continuación, se enumeran las principales conclusiones del trabajo.

- Se ha realizado un análisis estructural y energético en fase gas de los isómeros estructurales de las moléculas de dicianobenceno, divinilbenceno y dietinilbenceno utilizando la metodología de la Teoría del Funcional de la Densidad. Esto ha permitido determinar las geometrías y las energías relativas de los isómeros, proporcionando información de la estabilidad relativa de cada uno. Los resultados indican que los isómeros más estables en los tres casos son los sustituidos en posiciones 1,4.
- Se han predicho magnitudes espectroscópicas, obteniendo los parámetros de rotación y vibración y simulando los espectros de vibración de los tres isómeros estructurales de cada uno de los sistemas estudiados. Estos datos permiten la posible caracterización tanto en el ISM como en los laboratorios terrestres de estos sistemas mediante espectroscopía de rotación y vibración.
- Se han calculado las energías de formación de los isómeros de cada uno de los sistemas estudiados y se han caracterizado las superficies de energía potencial, lo que ha permitido comprender los mecanismos de reacción.
- El análisis de las correspondientes superficies de energía potencial indica que las reacciones de formación de dicianobenceno y dietinilbenceno a partir, respectivamente, de cianobenceno y CN y de etinilbenceno y el radical etinil son procesos de tipo exotérmico y transcurren sin barrera de activación. Por tanto, es posible la formación en el ISM de dicianobenceno y dietinilbenceno a partir de moléculas ya detectadas en el espacio. Además, en ambos casos, la formación del isómero 1,4 se produce cuando la reacción transcurre bajo control termodinámico, mientras que la del isómero 1,3 bajo control cinético.
- Nuestro estudio ha puesto de manifiesto que las moléculas de dicianobenceno y dietinilbenceno podrían ser candidatas para detectarse en el ISM.

6. BIBLIGRAFÍA

- Tielens, A. G. G. M. *The Physics and Chemistry of the Interstellar Medium*; Cambridge University Press, 2005.
- (2) Silla Santos, E. *El medio interestelar*; Universitat de València, 1991.
- (3) Draine, B. T. *Physics of the Interstellar and Intergalactic Medium*; Princeton University Press, 2011.
- Min, M.; Waters, L. B. F. M.; De Koter, A.; Hovenier, J. W.; Keller, L. P.; Markwick-Kemper, F. The Shape and Composition of Interstellar Silicate Grains. *Astron* Astrophys 2007, 462 (2), 667–676. https://doi.org/10.1051/0004-6361:20065436.
- (5) Tielens, A. G. G. M.; Allamandola, L. J. Composition, Structure, and Chemistry of Interstellar Dust. In *Interstellar Processes: Proceedings of the Symposium on Interstellar Processes*; Hollenbach, D. J., Thronson, H. A., Eds.; Springer: Dordrecht, 1987; pp 397–470. https://doi.org/10.1007/978-94-009-3861-8_16.
- (6) Smith, I. W. M.; Cockell, C. S.; Leach, Sydney. Astrochemistry and Astrobiology, 1st ed. 2013.; Smith, I. W. M., Cockell, C. S., Leach, Sydney., Eds.; Physical Chemistry in Action; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2013. https://doi.org/10.1007/978-3-642-31730-9.
- Bossa, J. B.; Duvernay, F.; Theulé, P.; Borget, F.; D'Hendecourt, L.; Chiavassa, T. Methylammonium Methylcarbamate Thermal Formation in Interstellar Ice Analogs: A Glycine Salt Precursor in Protostellar Environments. *Astron Astrophys* 2009, 506 (2), 601–608. https://doi.org/10.1051/0004-6361/200912850.
- (8) Dartois, E. The Ice Survey Opportunity of ISO. *Space Sci Rev* 2005, *119* (1), 293–310.
 https://doi.org/10.1007/s11214-005-8059-9.
- (9) Anglada, G. Introducción a la física del medio interestelar; Universitat de Barcelona, 2008.
- (10) Spitzer, L. Physical Processes in the Interstellar Medium; Wiley, 1998.
- (11) Fuente Juan, A. El Medio Interestelar, Un Gran Laboratorio Cosmico. Anuario del Observatorio Astronómico de Madrid 1995, 259–285.

- (12) Urzúa Castro, A. Moléculas Orgánicas En El Medio Interestelar, Desde La Astronomía a La Bioquímica. SciComm Report 2022, 2, 1–11. https://doi.org/10.32457/scr.v1i2.1663.
- (13) Biczysko, M.; Bloino, J.; Puzzarini, C. Computational Challenges in Astrochemistry.
 Wiley Interdiscip Rev Comput Mol Sci 2018, 8 (e1349).
 https://doi.org/10.1002/wcms.1349.
- (14) *molecules* [CDMS classic documentation]. https://cdms.astro.unikoeln.de/classic/molecules (accessed 2024-05-13).
- (15) Loru, D.; Cabezas, C.; Cernicharo, J.; Schnell, M.; Steber, A. L. Detection of Ethynylbenzene in TMC-1 and the Interstellar Search for 1,2-Diethynylbenzene. *Astron Astrophys* 2023, 677 (A166). https://doi.org/10.1051/0004-6361/202347023.
- (16) Jones, B. M.; Zhang, F.; Kaiser, R. I.; Jamal, A.; Mebel, A. M.; Cordiner, M. A.; Charnley, S. B. Formation of Benzene in the Interstellar Medium. 2011, *108* (2), 452–457. https://doi.org/10.1073/pnas.1012468108/-/DCSupplemental.
- Mcguire, B. A.; Burkhardt, A. M.; Kalenskii, S.; Shingledecker, C. N.; Remijan, A. J.; Herbst, E.; Mccarthy, M. C. Detection of the Aromatic Molecule Benzonitrile (c-C6H5CN) in the Interstellar Medium. *Science* (1979) 2018, 359 (6372), 202–205. https://doi.org/10.1126/science.aao4890.
- (18) Levine, I. N.; González Ureña, A. *Físicoquímica*. 2, 5^a ed.; González Ureña, A., Ed.; MacGraw-Hill: Madrid. 2010.
- (19) Hollas, J. M. Modern Spectroscopy, 4th ed.; John Wiley & Sons, 2004.
- (20) Liao, X.; Lu, R.; Xia, L.; Liu, Q.; Wang, H.; Zhao, K.; Wang, Z.; Zhao, Y. Density Functional Theory for Electrocatalysis. *Energy and Environmental Materials*. John Wiley and Sons Inc January 1, 2022, pp 157–185. https://doi.org/10.1002/eem2.12204.
- (21) Bartolotti, L. J.; Flurchick, K. An Introduction to Density Functional Theory. *Reviews in computational chemistry* **1996**, 187–216.
- Burke, K. Perspective on Density Functional Theory. *Journal of Chemical Physics* 2012, *136* (15). https://doi.org/10.1063/1.4704546.

- (23) Lu, L.; Hu, H.; Hou, H.; Wang, B. An Improved B3LYP Method in the Calculation of Organic Thermochemistry and Reactivity. *Comput Theor Chem* 2013, 1015, 64–71. https://doi.org/10.1016/j.comptc.2013.04.009.
- (24) Grimme, S. Semiempirical Hybrid Density Functional with Perturbative Second-Order Correlation. *Journal of Chemical Physics* 2006, *124* (3). https://doi.org/10.1063/1.2148954.
- (25) Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. Effect of the Damping Function in Dispersion Corrected Density Functional Theory. *J Comput Chem* 2011, *32* (7), 1456–1465. https://doi.org/10.1002/jcc.21759.
- (26) Jensen, F. Introduction to Computational Chemistry; John wiley & sons, 2017.
- (27) Ulusoy, I. S.; Wilson, A. K. Slater and Gaussian Basis Functions and Computation of Molecular Integrals; 2019; pp 31–61. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813651-5.00002-4.
- (28) Lewars, E. G. Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics; Springer, 2010.
- (29) Davidson, E. R.; Feller, D. Basis Set Selection for Molecular Calculations. *Chem Rev* 1986, 86 (4), 681–696.
- (30) Frisch, A. E.; Foresman, J. B. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*; Gaussian Inc., 1996; Vol. 302.
- (31) Dunning, T. H. Gaussian Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations. I. The Atoms Boron through Neon and Hydrogen. *J Chem Phys* 1989, 90 (2), 1007–1023. https://doi.org/10.1063/1.456153.
- (32) Gaussian 16, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N.

Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.

- (33) Mckellar, A. Evidence for the Molecular Origin of Some Hitherto Unidentified Interstellar Lines. Astronomical Society of the Pacific 1940, 52, 187–192. https://doi.org/10.1086/125159.
- (34) Tucker, K. D.; Kutner, M. L.; Thaddeus, P.; Tucker, K. D.; Kutner, M. L.; Thaddeus, P. The Ethynyl Radical C2H-A New Interstellar Molecule. *Astrophysical Journal* 1974, 193, L115–L119. https://doi.org/10.1086/181646.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Nebulosa en Orión. Créditos: Jesús Nieto Palomo
Figura 2. Isómeros estructurales de la molécula de dicianobenceno optimizadas a nivel
B2PLYPD3BJ/aug-cc-pVTZ. De izquierda a derecha: Isómero 1.2: Isómero 1.3: Isómero 1.4.
Figura 3. Espectros de vibración de los isómeros 1,2-dicianobenceno, 1,3-dicianobenceno y
1,4-dicianobenceno obtenidos a nivel B3LYP/6-311G++(2d,2p)20
Figura 4. Intermedios de reacción de los isómeros de la molécula de dicianobenceno
optimizadas a nivel B3LYP/6-31G(d,p). De izquierda a derecha: INT isómero 1,2; INT
isómero 1,3; INT isómero 1,4
Figura 5. Estados de transición de los isómeros de la molécula de dicianobenceno optimizadas
a nivel B3LYP/6-31G(d,p). De izquierda a derecha: TS isómero 1,2; TS isómero 1,3; TS
isómero 1,4
Figura 6. Superficie de Energía Potencial (SEP) para la reacción de formación de
dicianobenceno obtenida a nivel B3LYP/6-31G(d,p) (los valores incluyen la ZPE)24
Figura 7. Isómeros estructurales de la molécula de divinilbenceno optimizadas a nivel
B2PLYPD3BJ/aug-cc-pVTZ. De izquierda a derecha: Isómero 1,2; Isómero 1,3; Isómero 1,4.
Figura 8. Espectros de vibración de los isómeros 1,2-divinilbenceno, 1,3-divinilbenceno, 1,4-
divinilbenceno obtenidos a nivel B3LYP/6-311G++(2d,2p)27
Figura 9. Isómeros estructurales de la molécula de dietinilbenceno optimizadas a nivel
B2PLYPD3BJ/aug-cc-pVTZ. De izquierda a derecha: Isómero 1,2; Isómero 1,3; Isómero 1,4.
Figura 10. Espectro de vibración de los isómeros 1,2-dietinilbenceno, 1,3-dietinilbenceno y
1,4-dietinilbenceno a nivel B3LYP/6-311G++(2d,2p)
Figura 11. Intermedios de reacción de los isómeros de la molécula de dietinilbenceno
optimizadas a nivel B3LYP/6-31G(d,p). De izquierda a derecha: INT isómero 1,2; INT
isómero 1,3; INT isómero 1,4
Figura 12. Estados de transición de los isómeros de la molécula de dietinilbenceno
optimizadas a nivel B3LYP/6-31G(d,p). De izquierda a derecha: TS isómero 1,2; TS isómero
1,3; TS isómero 1,4
Figura 13. Superficie de Energía Potencial (SEP) para la reacción de formación de
dicatinilhenceno obtenida a nivel B3I VP/6.31G(d p) 37

ÍNDICE DE TABLAS

 Tabla 1. Número de moléculas registradas en el medio interestelar en función de su número de átomos.

 8

Tabla 2. Distancias de enlace en unidades de Ångstrom (Å) para los isómeros del
dicianobenceno obtenidas a nivel B2PLYPD3BJ/aug-cc-pVTZ18
Tabla 3. Energías relativas en kcal/mol para los isómeros del dicianobenceno
Tabla 4. Frecuencias de vibración más intensas para los isómeros de la molécula de
dicianobenceno a nivel B3LYP/6-311G++(2d,2p)21
Tabla 5. Parámetros de rotación y momento dipolar de la molécula de dicianobenceno a nivel
B3LYP/6-311G++(2d,2p)
Tabla 6. Energías de formación de los isómeros del dicianobenceno en kcal/mol a los tres
niveles de cálculo
Tabla 7. Energías de formación de los intermedios y estados de transición para cada isómero
en kcal/mol a nivel de cálculo B3LYP/6-31G(d,p)
Tabla 8. Distancias de enlace en unidades de Ångstrom (Å) para los isómeros del
divinilbenceno obtenidas a nivel B2PLYPD3BJ/aug-cc-pVTZ25
Tabla 9. Energías relativas en kcal/mol para los isómeros del divinilbenceno
Tabla 10. Frecuencias de vibración más intensas para los isómeros de la molécula de
divinilbenceno a nivel B3LYP/6-311G++(2d,2p)
Tabla 11. Parámetros de rotación y momento dipolar de la molécula de divinilbenceno a nivel
B3LYP/6-311G++(2d,2p)
Tabla 12. Energías de formación de los isómeros del divinilbenceno en kcal/mol a los tres
niveles de cálculo
Tabla 13. Distancias de enlace en unidades de Ångstrom (Å) para los isómeros del
dietinilbenceno obtenidas a nivel B2PLYPD3BJ/aug-cc-pVTZ
Tabla 14. Energías relativas en kcal/mol para los isómeros del dietinilbenceno
Tabla 15. Frecuencias de vibración más intensas para los isómeros de la molécula de
dietinilbenceno a nivel B3LYP/6-311G++(2d,2p)
Tabla 16. Parámetros de rotación y momento dipolar de la molécula de dietinilbenceno a nivel
B3LYP/6-311G++(2d,2p)
Tabla 17. Energías de formación de los isómeros del dietinilbenceno en kcal/mol a los tres
niveles de cálculo

Tabla 18.	Energías	de formaciór	de los	intermedios y	y estados	de transición	para ca	ada isómero
en kcal/n	nol a nivel	de cálculo B	3LYP/6	-31G(d,p)				

ANEXOS

Frecuencias de vibración

Modo	v/cm ⁻¹	Intensidad
1	112	0
2	119	2
3	167	4
4	197	6
5	375	0
6	393	1
7	421	0
8	479	1
9	549	18
10	577	0
11	586	0
12	625	0
13	719	2
14	764	0
15	781	58
16	822	2
17	906	0
18	987	2
19	1019	0
20	1060	1
21	1121	3
22	1194	0
23	1211	0
24	1226	1
25	1305	0
26	1314	5
27	1480	5
28	1517	12
29	1602	1
30	1631	2
31	2326	12
32	2329	7
33	3187	0
34	3199	3
35	3209	1
36	3213	2

Tabla AI. Frecuencias de vibración del isómero 1,2-dicianobenceno a nivel B3LYP/6-311G++(2d,2p).

Modo	v/cm ⁻¹	Intensidad
1	120	9
2	125	6
3	160	0
4	197	2
5	379	0
6	393	1
7	461	1
8	465	0
9	520	13
10	535	0
11	606	0
12	643	0
13	698	26
14	716	0
15	821	29
16	910	6
17	937	12
18	955	0
19	1014	0
20	1016	0
21	1118	4
22	1163	1
23	1202	1
24	1258	0
25	1301	0
26	1352	1
27	1445	5
28	1516	12
29	1611	3
30	1638	0
31	2327	32
32	2329	7
33	3192	1
34	3206	0
35	3213	1
36	3215	1

14514 142.1762 165110 1762 1763110 1772 1763110 1772 1763110 1772 1763110 1772 1763110 1772 1763110 1772 1763110 1772

Modo	ν/cm ⁻¹	Intensidad
1	79	10
2	127	14
3	194	0
4	196	0
5	375	1
6	380	0
7	407	0
8	531	0
9	545	1
10	579	0
11	582	30
12	645	1
13	671	0
14	745	0
15	822	0
16	855	0
17	867	50
18	990	0
19	1000	0
20	1040	4
21	1138	2
22	1195	0
23	1219	0
24	1223	0
25	1302	8
26	1341	0
27	1438	9
28	1539	12
29	1583	0
30	1646	0
31	2324	0
32	2327	42
33	3202	0
34	3203	0
35	3215	0
36	3217	0

Modo	v/cm ⁻¹	Intensidad
1	85	0
2	128	1
3	145	1
4	210	2
5	259	0
6	290	3
7	371	0
8	433	5
9	477	2
10	502	2
11	566	3
12	613	4
13	651	0
14	689	1
15	739	2
16	781	63
17	799	1
18	837	0
19	894	0
20	942	46
21	956	37
22	972	1
23	1001	0
24	1028	25
25	1043	3
26	1046	3
27	1055	3
28	1081	2
29	1137	2
30	1189	0
31	1210	1
32	1223	3
33	1308	1
34	1313	1
35	1339	1
36	1355	0
37	1456	3
38	1458	3
39	1486	3
40	1516	8

 $Tabla A4. \ Frecuencias \ de \ vibración \ del \ is \'omero \ 1,2-divinil benceno \ a \ nivel \ B3LYP/6-311G++(2d,2p).$

41	1596	2
42	1634	1
43	1676	21
44	1681	9
45	3129	12
46	3141	5
47	3151	2
48	3155	5
49	3164	6
50	3174	5
51	3186	17
52	3196	15
53	3224	10
54	3236	9

Tabla A5. Frecuencias de vibración del isómero 1,3-divinilbenceno a nivel B3LYP/6-311G++(2d,2p).

Modo	v/cm ⁻¹	Intensidad
1	30	0
2	48	0
3	174	0
4	198	4
5	205	0
6	274	2
7	380	0
8	434	6
9	466	0
10	485	4
11	583	7
12	584	2
13	626	12
14	719	15
15	734	0
16	741	0
17	817	23
18	903	3
19	923	0
20	924	26
21	938	0
22	938	73
23	997	0
24	1016	0

1027	0
1030	32
1050	2
1053	5
1130	2
1193	4
1202	0
1262	0
1311	9
1344	1
1349	1
1362	0
1426	13
1462	4
1481	0
1532	4
1617	2
1633	21
1681	37
1688	0
3137	20
3137	0
3150	6
3150	1
3159	17
3171	4
3189	9
3197	11
3229	3
3229	18
	1027 1030 1050 1053 1130 1193 1202 1262 1311 1344 1349 1362 1462 1462 1463 1617 1633 1681 1688 3137 3150 3150 3150 3159 3171 3189 3197 3229

Tabla A6. Frecuencias de vibración del isómero 1,4-divinilbenceno a nivel B3LYP/6-311G++(2d,2p).

Modo	v/cm ⁻¹	Intensidad
1	43	0
2	55	0
3	142	1
4	171	0
5	274	2
6	291	0
7	377	0
8	414	0

9	451	23
10	519	4
11	538	0
12	626	0
13	656	0
14	684	1
15	713	4
16	790	0
17	830	0
18	840	0
19	869	50
20	934	0
21	935	84
22	975	0
23	989	0
24	1027	31
25	1029	0
26	1033	1
27	1041	0
28	1066	12
29	1144	3
30	1203	0
31	1236	5
32	1236	0
33	1314	1
34	1330	3
35	1350	1
36	1363	4
37	1441	9
38	1462	0
39	1472	2
40	1547	15
41	1591	7
42	1643	0
43	1679	11
44	1684	29
45	3136	11
46	3136	18
47	3150	3
48	3150	2
49	3161	13
50	3177	6

51	3178	21
52	3194	8
53	3229	12
54	3229	9

Modo	v/cm ⁻¹	Intensidad
1	109	0
2	118	1
3	160	6
4	185	3
5	346	0
6	382	5
7	425	1
8	462	2
9	528	1
10	566	0
11	578	0
12	603	5
13	641	0
14	643	88
15	681	58
16	684	15
17	721	3
18	768	0
19	773	68
20	826	4
21	896	0
22	977	3
23	1006	0
24	1059	4
25	1120	6
26	1188	0
27	1213	1
28	1223	2
29	1299	0
30	1302	0
31	1475	7
32	1508	21
33	1591	0
34	1630	0

Tabla A7. Frecuencias de vibración del isómero 1,2-dietinilbenceno a nivel B3LYP/6-311G++(2d,2p).

35	2194	2
36	2200	4
37	3177	0
38	3189	6
39	3200	8
40	3205	8
41	3467	59
42	3468	114

Modo v/cm^{-1} Intensidad

Tabla A8. Frecuencias de vibración del isómero 1,3-dietinilbenceno a nivel B3LYP/6-311G++(2d,2p).

31	1434	3
32	1514	16
33	1604	7
34	1630	14
35	2197	15
36	2199	2
37	3181	4
38	3199	3
39	3205	7
40	3208	0
41	3466	157
42	3467	42

Tabla A9. Frecuencias de vibración del isómero 1,4-dietinilbenceno a nivel B3LYP/6-311G++(2d,2p).

Modo	ν/cm ⁻¹	Intensidad
1	76	0
2	122	1
3	185	0
4	185	0
5	347	14
6	388	0
7	411	0
8	494	0
9	510	13
10	558	0
11	569	8
12	638	0
13	639	92
14	658	1
15	663	0
16	685	84
17	687	0
18	747	0
19	821	0
20	851	0
21	865	58
22	986	0
23	996	0
24	1037	2
25	1134	5
26	1195	0

27	1221	0
28	1230	4
29	1290	2
30	1336	0
31	1437	4
32	1536	28
33	1570	0
34	1642	0
35	2191	0
36	2196	23
37	3190	5
38	3190	0
39	3204	9
40	3206	0
41	3466	217
42	3466	5