



---

**Universidad de Valladolid**

FACULTAD DE CIENCIAS

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Química

POSIBLES RUTAS DE SÍNTESIS DE  
 $\text{CH}_2\text{CCHC}_4\text{H}$  Y  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}$  EN EL MEDIO  
INTERESTELAR: ESTUDIO TEÓRICO

Autora: Ángela Aragón Cantalejo

Tutor: Víctor M. Rayón Rico

Año 2023/2024



# ÍNDICE.

<b>1. RESUMEN/ ABSTRACT.....</b>	<b>5</b>
<b>2. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>7</b>
<b>2.1 Astroquímica .....</b>	<b>8</b>
<b>2.2. Síntesis de CH<sub>2</sub>CCHC<sub>4</sub>H y CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H en el medio interestelar.....</b>	<b>10</b>
<b>3. OBJETIVOS. ....</b>	<b>13</b>
<b>4. PLAN DE TRABAJO. ....</b>	<b>14</b>
<b>5. METODOLOGÍA. ....</b>	<b>15</b>
<b>5.1 Ecuación de Schrödinger .....</b>	<b>15</b>
<b>5.2 Aproximación de Born-Oppenheimer .....</b>	<b>16</b>
<b>5.3 Superficie de Energía Potencial (SEP).....</b>	<b>17</b>
<b>5.4 Métodos de resolución de la ecuación de Schrödinger.....</b>	<b>18</b>
<b>5.5 Funciones de base .....</b>	<b>18</b>
<b>5.6 Metodologías computacionales para la resolución de la ecuación de Schrödinger.....</b>	<b>20</b>
<b>6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN. ....</b>	<b>25</b>
<b>6.1. Estudio conformacional de los isómeros de C<sub>4</sub>H .....</b>	<b>25</b>
<b>6.2 Reactividad.....</b>	<b>32</b>
<b>6.2.1 Termoquímica de las reacciones.....</b>	<b>33</b>
<b>6.2.2 Modelo cinético.....</b>	<b>35</b>
<b>7. CONCLUSIONES. ....</b>	<b>43</b>
<b>8. BIBLIOGRAFÍA. ....</b>	<b>45</b>
<b>9. LISTADO DE TABLAS.....</b>	<b>47</b>
<b>9.1. Listado de tablas.....</b>	<b>47</b>
<b>9.2. Listado de figuras. ....</b>	<b>48</b>



## 1. RESUMEN/ ABSTRACT.

Recientemente se han identificado dos hidrocarburos en el medio interestelar:  $\text{CH}_2\text{CCHC}_4\text{H}$  (hepta-1,2-dieno-4,6-diino o diacetileno de alenilo) y  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}$  (hepta-1,3,5-triino o metil triacetileno). Ambas especies fueron identificadas por espectroscopía de rotación en el núcleo frío pre-estelar TMC-1 (*Taurus Molecular Cloud 1*). Las rutas de síntesis que darían lugar a la formación de estas dos especies en el medio interestelar son desconocidas, pero los autores del estudio proponen dos posibles procesos como candidatos más probables. En este Trabajo de Fin de Grado nos hemos propuesto analizar estas dos rutas de síntesis mediante métodos mecanocuánticos en el contexto de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Los resultados que hemos obtenido sugieren, efectivamente, que ambas rutas son viables termodinámicamente en el medio interestelar. Sin embargo, hemos observado que el producto más favorecido en TMC-1 según el estudio experimental,  $\text{CH}_2\text{CCHC}_4\text{H}$ , no es el producto más estable: nuestros cálculos predicen que la producción de  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}$  es energéticamente más favorable por unas 4-6 kcal/mol. Para intentar justificar los resultados experimentales que indican una mayor abundancia de  $\text{CH}_2\text{CCHC}_4\text{H}$  sugerimos en este trabajo un esquema cinético que, en nuestra opinión, permite justificar la menor población de  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}$  encontrada en TMC-1 a pesar de su mayor estabilidad termodinámica.

In a recent study, two hydrocarbons  $\text{CH}_2\text{CCHC}_4\text{H}$  (hepta-1,2-diene-4,6-diyne or allenyl diacetylene) and  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}$  (hepta-1,3,5-triyne or methyl triacetylene) have been identified in the interstellar medium. Both species were identified by rotational spectroscopy in the cold pre-stellar core TMC-1 (*Taurus Molecular Cloud 1*). The synthetic routes that could lead to the formation of these two species are still unknown, but a couple of possible processes are suggested in the experimental paper where the detection of these species is reported. In this bachelor's Thesis, we aim to analyze these possible synthetic routes using quantum mechanical methods in the context of Density Functional Theory (DFT). The results we have obtained indeed suggest that both routes are thermodynamically viable in the interstellar medium. However, we have observed that the most favored product in TMC-1 according to the experimental study,  $\text{CH}_2\text{CCHC}_4\text{H}$ , is less stable than its counterpart,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}$ . Our calculations predict that the production of  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}$  is energetically favored by about 4-6 kcal/mol. In order to justify the experimental results, which clearly point to a larger population of  $\text{CH}_2\text{CCHC}_4\text{H}$ ,

we suggest a kinetic study that we think can explain the lower population of  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}$  despite its larger thermodynamic stability.

## 2. INTRODUCCIÓN

La Química Computacional es un campo de estudio que surge de la evolución de la Química Teórica y se enfoca en el análisis y comprensión del comportamiento molecular utilizando modelos físicos implementados en programas de ordenador (Cramer 2013, Jensen 2016). Esta área de investigación es fundamental en la Química contemporánea ya que facilita el estudio cuantitativo y predictivo de una amplia gama de problemas químicos.

En última instancia, el objetivo de la Química Computacional es comprender y predecir fenómenos químicos mediante el desarrollo de simulaciones basadas en teorías provenientes de la mecánica cuántica y la termodinámica estadística (y, en menor medida, también de la física clásica).

Sus aplicaciones son diversas y van más allá de la química tradicional, extendiéndose hacia otros campos científicos: desde el estudio de sistemas de interés biológico hasta la exploración de los procesos químicos que ocurren en el medio interestelar pasando por la simulación de procesos termodinámicos. De hecho, las herramientas de la Química Computacional pueden usarse para simular el comportamiento de cualquier sistema: una vez implementados en programas de cálculo los modelos teóricos es sólo cuestión de tiempo que puedan aplicarse cada vez a sistemas más grandes (más realistas). La Química Computacional, por tanto, es una herramienta invaluable tanto para el diseño de experimentos como para la interpretación de resultados, contribuyendo significativamente al avance del conocimiento científico.

La Química Computacional se distingue por dos aspectos esenciales: la formulación de modelos físicos junto con su implementación en programas de cálculos, por un lado, y, por otro lado, la aplicación práctica de estos modelos en contextos químicos concretos. Formalmente, estos dos aspectos pueden diferenciarse asociando al primero de ellos la denominación *Química Teórica* y el segundo la denominación *Química Computacional*. Sin embargo, lo más frecuente en la literatura científica actual es referirse a todo este campo de conocimiento como Química Computacional puesto que tanto un aspecto como el otro, tanto el desarrollo de los modelos como su aplicación, están íntimamente ligados y frecuentemente los grupos de investigación que trabajan en el primero también lo hacen en el segundo.

## 2.1 Astroquímica

Uno de los campos de aplicación más destacados de la Química Computacional es la *Astroquímica* o *Química Interestelar*. La Astroquímica es una disciplina científica que se originó a partir del hallazgo de moléculas poliatómicas en el ISM en los años finales de la década de 1960 y principios de la década de 1970. Esta disciplina se fundamenta en los principios esenciales de la Química, la Física y la Astronomía, y su objetivo principal es investigar los intrincados procesos químicos que tienen lugar en el medio interestelar.

El medio interestelar, también conocido por sus siglas en inglés como ISM (InterStellar Medium), es el espacio que se encuentra entre las estrellas dentro de una galaxia. Aparentemente vacío, este entorno está en realidad compuesto por gas y polvo disperso. Las condiciones ambientales que caracterizan el ISM plantean desafíos significativos para llevar a cabo experimentos convencionales en un laboratorio terrestre: el ISM se caracteriza por tener temperaturas que oscilan entre 10 y 100 Kelvin así como densidades muy bajas. Estas características hacen que el ISM sea un entorno único en el que, al contrario de los que se pudiera pensar, ocurren una amplia variedad de procesos químicos y físicos de gran importancia.

A través de técnicas espectroscópicas se han identificado una gran variedad de especies químicas en el medio interestelar (a fecha de junio de 2024 son 314 moléculas según constan en el listado de moléculas interestelares o circumstelares de la Universidad de Colonia, <https://cdms.astro.uni-koeln.de/classic/molecules>, enlace consultado en junio de 2024). Esta detección, respaldada por la comparación entre observaciones y cálculos teóricos, arroja luz sobre los procesos de formación y estabilidad de especies químicas en un entorno tan hostil y complejo como el medio interestelar.

Como ya he comentado, la complejidad inherente al estudio del ISM destaca la importancia crucial de la Química Computacional como herramienta de investigación en este campo de conocimiento. A través de modelos teóricos y simulaciones computacionales, se pueden explorar y comprender fenómenos químicos que no son fácilmente accesibles mediante métodos experimentales tradicionales en laboratorios terrestres. En este sentido, la Química Computacional no solo complementa, sino también amplía, el alcance y la profundidad de nuestra comprensión de los procesos químicos en el medio interestelar.

Las peculiaridades del medio interestelar ejercen una influencia significativa en la química de las especies que lo habitan. En primer lugar, las moléculas tienen un contenido energético relativamente bajo impuesto por las bajas temperaturas que hay en este entorno. Por tanto, las reacciones endotérmicas son prácticamente inexistentes, predominando claramente las exotérmicas.

La densidad de partículas en el medio interestelar es muy escasa por lo que los encuentros entre las especies químicas están muy limitados. Sin embargo, el ISM nos proporciona una característica fundamental de la que no disponemos en los laboratorios terrestres: el tiempo. Si bien los encuentros entre moléculas en el ISM están claramente limitados, el tiempo disponible para que estos encuentros sucedan es del orden de cientos de millones de años. En estas condiciones, incluso los fenómenos menos probables acaban teniendo lugar.

En el ISM predominan las reacciones que involucran átomos y moléculas de hidrógeno debido a la abundancia de este elemento en el espacio. El siguiente elemento en abundancia es el helio, entre los dos suman el 99% de toda la materia observable del universo. El resto de los elementos son mucho menos abundantes y, al contrario que el hidrógeno y el helio, formados en los primeros tres minutos tras el *big bang*, se crearon por fusión nuclear en las estrellas. (Los astrónomos se refieren a todos elementos salvo H y He como “metales”).

Una característica muy relevante del ISM es la existencia de radiación ionizante (principalmente ultravioleta, UV) que está presente en las nubes interestelares. La radiación UV contribuye en procesos de desintegración de algunas moléculas mediante fotodisociación y fotoionización. Estas desintegraciones son el germen de nuevas reacciones químicas cuando estos radicales se encuentran con otras especies en el ISM.

A pesar de los desafíos a los que nos enfrentamos, el estudio de la química en el espacio interestelar nos ofrece una oportunidad única para comprender los procesos químicos fundamentales que ocurren en el Universo. A través de observaciones astronómicas, experimentos de laboratorio y modelos teóricos, podemos investigar cómo se forman y evolucionan las moléculas en estas condiciones extremas, así como su papel en la creación de sistemas planetarios y estelares. Igualmente, otro campo de estudio al que aplicar todos los conocimientos es la Astrobiología y, en particular, el origen de la vida en el Universo.

En resumen, el medio interestelar es un campo fascinante de estudio. Su composición de gas, polvo y moléculas nos brinda información valiosa sobre el universo y nos ayuda a comprender

mejor cómo se forman y evolucionan las estrellas y las galaxias, así como arrojar luz sobre el origen de la materia orgánica y, en última instancia, la vida.

## 2.2. Síntesis de $\text{CH}_2\text{CCHC}_4\text{H}$ y $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}$ en el medio interestelar

El núcleo frío pre-estelar TMC-1 (abreviatura de *Taurus Molecular Cloud 1*) es una nube molecular ubicada en la constelación de Tauro. TMC-1 es un lugar de gran interés en el campo de la Astroquímica debido a que, sus particulares condiciones físicas, dan lugar a una química enormemente rica.

Esta nube molecular destaca por su baja temperatura, que es de aproximadamente 10 K, lo que la convierte en una de las regiones más frías del espacio interestelar. Las bajas temperaturas son cruciales para la estabilidad de diversas moléculas complejas permitiendo la existencia de precursores de vida y compuestos orgánicos en estado tanto gaseoso como sólido (depositado en la superficie de partículas de polvo, principalmente).

Además de su temperatura, TMC-1 se distingue por su alta densidad en comparación con otras regiones del ISM. Esta elevada densidad es fundamental porque favorece los procesos de formación de nuevas moléculas.

La combinación de una temperatura extremadamente baja con una alta densidad convierte a TMC-1 en un entorno muy interesante para el estudio de la química interestelar. Debido a las bajas temperaturas las reacciones se dan a un ritmo muy lento lo que permite que se formen y acumulen moléculas complejas a lo largo del tiempo. Esta nube es notable por contener diversas moléculas complejas como policianoacetilenos ( $\text{H}_n\text{C}$  con  $n=3,5,7,9$ ) y derivados de cumulenos ( $\text{H}_2\text{C}_n$  con  $n=3-6$ ).

Recientemente, Cernicharo y colaboradores (Fuentetaja 2022) publicaron un estudio en el que se informa de la detección rigurosa de la especie  $\text{CH}_2\text{CCHC}_4\text{H}$  (hepta-1,2-dieno-4,6-diino o diacetileno de alenilo) en TMC-1. Esta especie es un isómero de  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}$  (hepta-1,3,5-triino o metil triacetileno) que había sido detectada en el mismo núcleo pre-estelar en el año 2006 por Remijan y colaboradores (Remijan 2006).

Junto con los detalles de la observación, en el artículo de Cernicharo se discute la relevancia química de estas dos especies, así como las posibles rutas de formación, hasta el momento desconocidas. En particular, se proponen dos rutas para la síntesis de estos dos isómeros:



Ambas rutas parten del radical derivado del diacetileno,  $\text{C}_4\text{H}$ , que ha sido detectado igualmente en TMC-1. Los otros dos reactivos propuestos son propino y aleno. El primero también ha sido detectado en el medio interestelar mientras que del segundo se dispone de poca información porque la ausencia de un momento dipolar permanente dificulta enormemente su detección.

En este Trabajo de Fin de Grado hemos realizado un estudio teórico de las cuatro rutas de formación propuestas por Cernicharo y colaboradores con el objetivo de comprobar su viabilidad tanto termodinámica como cinética en el medio interestelar. Adicionalmente, hemos incluido un nuevo isómero de  $\text{C}_7\text{H}_4$  que no había sido considerado en el estudio espectroscópico (puesto que aún no se ha detectado en el ISM) lo que amplía las rutas propuestas a seis. Adicionalmente, hemos realizado un estudio más pormenorizado de los isómeros del radical  $\text{C}_4\text{H}$  (los otros dos precursores propuestos,  $\text{CH}_3\text{CCH}$  y  $\text{CH}_2\text{CCH}_2$  son moléculas orgánicas bien conocidas).

A continuación, paso a enumerar los objetivos concretos de este estudio.



### 3. OBJETIVOS.

En este Trabajo de Fin de Grado nos hemos propuesto realizar un estudio teórico sobre las posibles rutas de síntesis que dan lugar a la formación de  $\text{CH}_2\text{CCHC}_4\text{H}$  y  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}$  en el medio interestelar. Los objetivos parciales que nos hemos planteado fueron los siguientes:

1. En primer lugar, realizar un estudio comparativo, usando tres funcionales de la densidad aproximados, de los diferentes isómeros del radical  $\text{C}_4\text{H}$  sobre los que ya existen estudios teóricos previos. El objetivo en este punto es comprobar la bondad de estos tres funcionales y así poder seleccionar el más adecuado para el posterior estudio de las rutas de síntesis.
2. Analizar desde el punto de vista termodinámico las diferentes rutas de síntesis propuestas por los experimentalistas que dan lugar a la formación de  $\text{CH}_2\text{CCHC}_4\text{H}$  y  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}$  en el medio interestelar. El principal objetivo aquí es descartar aquellos productos asociados a procesos endotérmicos y, por otro lado, intentar justificar las observaciones experimentales que sugieren que  $\text{CH}_2\text{CCHC}_4\text{H}$  es el producto más favorecido.
3. Analizar desde el punto de vista cinético las reacciones anteriores para completar el punto de vista termoquímico con el estudio de las barreras de transición. De esta manera podremos observar si existen diferencias entre los productos termodinámicos y cinéticos de estos procesos.

En resumen, nuestro principal objetivo es proporcionar, a través de metodologías teóricas, información útil para una mayor y mejor comprensión de los procesos químicos que dan lugar a la formación de  $\text{CH}_2\text{CCHC}_4\text{H}$  y  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}$  en el medio interestelar.

## 4. PLAN DE TRABAJO.

El plan de trabajo que nos propusimos para la realización del presente Trabajo de Fin de Grado fue el siguiente:

1. Búsqueda de antecedentes bibliográficos.
2. Selección de la metodología teórica más apropiada para la realización de este estudio.
3. Optimización de geometrías, obtención de parámetros espectroscópicos y análisis las de energías relativas de los isómeros de  $C_4H$  y comparación con resultados teóricos previos. Selección de una metodología teórica adecuada para realizar el resto del estudio.
4. Estudio termodinámico de las reacciones propuestas para la formación de  $CH_2CCHC_4H$  y  $CH_3C_6H$  en el medio interestelar.
5. Estudio de los mecanismos de reacción asociados a los procesos que dan lugar a la formación de  $CH_2CCHC_4H$  y  $CH_3C_6H$  en el medio interestelar.
6. Análisis de los resultados obtenidos en los puntos 4 y 5.
7. Análisis global de los resultados obtenidos en este estudio y propuesta de conclusiones.
8. Elaboración de la presente memoria.

## 5. METODOLOGÍA.

En este apartado de la memoria se procederá a resumir de forma breve los conceptos teóricos utilizados durante la realización de este estudio. Para la redacción de esta sección metodológica se han usado las siguientes fuentes bibliográficas: Atkins 2008; Bertrán 2000, Cramer 2013 y Jensen 2016.

### 5.1 Ecuación de Schrödinger

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (1) de un sistema molecular puede escribirse de la siguiente manera:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

En esta ecuación,  $\Psi(\mathbf{r})$  representa la función de onda del sistema en todo el espacio,  $E$  son los valores propios de la energía del sistema y  $\hat{H}$  es el operador Hamiltoniano molecular del sistema. Este operador Hamiltoniano está compuesto por las contribuciones cinética y potencial, en consecuencia, cuando se trata del Hamiltoniano de una molécula, la cual tiene varios núcleos y electrones, el Hamiltoniano total que presentará será la suma de las contribuciones de las energías cinéticas y de las energías potenciales tanto de núcleos como de electrones. Por tanto, el operador Hamiltoniano puede escribirse de la forma (2):

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V \quad (2)$$

De forma desarrollada, el Hamiltoniano adopta la siguiente expresión (3):

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{1}{2}\sum_i \hat{\nabla}_i^2 - \sum_A \sum_i \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{2}\sum_A \frac{1}{M_A} \hat{\nabla}_A^2 + \sum_A \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \\ &= \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} \end{aligned} \quad (3)$$

Para una molécula poliatómica, es también frecuente, por motivos que explicaré en la siguiente sección, separar las contribuciones electrónicas de las nucleares, ecuación (4), cada una con sus correspondientes términos cinéticos y potenciales:

$$\hat{H}(\vec{R}, \vec{r}) = \hat{H}_{el}(\vec{r}; \vec{R}) + \hat{H}_{nuc}(\vec{R}) \quad (4)$$

donde  $\vec{R}$  representa la posición de los núcleos y  $\vec{r}$  la de los electrones. En el Hamiltoniano electrónico la posición de los núcleos es paramétrica (ver siguiente apartado).

La ecuación de Schrödinger sólo tiene una solución exacta para el átomo de hidrogeno (y para los átomos hidrogenoides). Para los átomos polielectrónicos no existe solución exacta al haber más de dos partículas en el sistema. Por tanto, para resolver la ecuación de Schrödinger de átomos polielectrónicos se hace necesario introducir ciertas aproximaciones.

## 5.2 Aproximación de Born-Oppenheimer

La aproximación de Born-Oppenheimer se basa en que, como los núcleos son mucho más pesados que los electrones, supone que se van a mover más despacio que ellos. Esto lo que permite es considerar a los núcleos estacionarios al tiempo que los electrones se están moviendo continuamente entorno a ellos. Así los núcleos y los electrones pueden tratarse físicamente de forma separada y la ecuación de Schrödinger del sistema resolverse únicamente para los electrones considerando posiciones fijas de los núcleos en el espacio.

Al describir la función de onda para una molécula (5) vemos que va a depender de la posición en la que se encuentren los núcleos ( $\vec{R}$ ) y de la posición de los electrones ( $\vec{r}$ ):

$$\hat{H}\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = E\Psi(\vec{R}, \vec{r}) \quad (5)$$

Al aplicar la aproximación de Born-Oppenheimer el Hamiltoniano queda separado según la ecuación (4) anterior mientras que las variables de la función van a quedar separadas del siguiente modo, ecuación (6):

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \Psi^n(\vec{R})\Psi^e(\vec{r}; \vec{R}) \quad (6)$$

Vemos que hay una parte que depende exclusivamente de la parte nuclear  $\Psi^n(\vec{R})$ , y otra parte que va a depender tanto de la posición de los núcleos como de los electrones  $\Psi^e(\vec{r}; \vec{R})$ , pero como las posiciones de los núcleos se han supuesto que son fijas, solo va a depender de ellas de manera paramétrica.

Esta aproximación se ha visto que es bastante acertada para moléculas en su estado fundamental, se ha comprobado que para la molécula de hidrógeno el error que se comete al asumir esta suposición frente a la resolución exacta es muy pequeño, en cambio para algunos estados excitados de moléculas poliatómicas y estados fundamentales de cationes la aproximación de Born-Oppenheimer no es válida.

La aproximación de Born-Oppenheimer permite seleccionar una determinada configuración espacial (geometría) de los núcleos y resolver la ecuación de Schrödinger para ella (considerándolos fijos, como se ha discutido). Entonces, se puede repetir este cálculo con diferentes configuraciones nucleares y ver la variación de la energía de la molécula con los cambios geométricos. De esta manera, es posible obtener una Superficie de Energía Potencial (SEP) como se discute en el siguiente apartado.

### 5.3 Superficie de Energía Potencial (SEP)

Como se ha explicado en el apartado anterior, el concepto de Superficie de Energía Potencial (SEP) se deriva directamente de la aproximación de Born-Oppenheimer al poder calcular la variación de energía electrónica de una molécula en función de la configuración geométrica nuclear. La representación del valor de la energía electrónica molecular para todos los grados de libertad geométricos posibles es lo que se denomina SEP.

Para una molécula de  $N$  átomos (núcleos) hay  $3N-6$  grados de libertad geométricos. Para una molécula de tamaño medio, por tanto, la SEP es una función que depende de esos  $3N-6$  variables y rápidamente su estudio se vuelve complicado. Por tanto, en lugar de estudiar la SEP de forma completa lo que se hace es analizar los puntos críticos (en el sentido topológico) más importantes:

- Los mínimos. Químicamente se corresponden con las estructuras estables, ya sean productos de reacción, reactivos de reacción, o intermedios.
- Puntos de silla, especialmente se usan los de orden 1 ya que químicamente se corresponden con los estados de transición de la reacción.

La caracterización de los mínimos y los puntos de silla se realiza como es costumbre en el análisis matemático de una función cualquiera: a partir de los valores de las derivadas primeras (el gradiente), que deben ser cero para cualquier punto estacionario, y de los de las derivadas segundas (el Hessiano) que deben ser positivos para un mínimo y positivos excepto un único valor negativo para el estado de transición (de ahí que se denomine puntos de silla de orden 1). El valor negativo del Hessiano en el estado de transición tiene asociado un vector propio que indica el modo normal (o vector) de transición.

#### 5.4 Métodos de resolución de la ecuación de Schrödinger

Con la aproximación de Born-Oppenheimer se simplifica la resolución de la ecuación de Schrödinger, al separarla en un término nuclear y otro electrónico, pero el hamiltoniano electrónico sigue siendo demasiado complejo para su resolución por lo que se van a explicar algunas técnicas y metodologías computacionales usadas en el contexto de la Química Computacional. Junto a ellas, es frecuente, además, desarrollar los orbitales moleculares (o atómicos en el caso de los átomos) como una combinación lineal de funciones de base. Esta aproximación es similar a la conocida Combinación Lineal de Orbitales Atómicos (CLOA) y es la que voy a describir en primer lugar.

#### 5.5 Funciones de base

En Química Computacional un conjunto de base se refiere a un conjunto de funciones matemáticas que se combinan de linealmente para simular un orbital molecular. Una combinación que se suele usar de forma pedagógica en los programas de grado para modelizar orbitales moleculares es la Combinación Lineal de Orbitales Atómicos (CLOA). A diferencia

de estos, los conjuntos de base pueden ser combinación lineal de cualesquiera funciones matemáticas que se consideren apropiadas para simular el sistema objeto de nuestro estudio.

No obstante, la experiencia indica que hay dos tipos particularmente apropiados de función de base:

a. Orbitales de tipo Slater STO (Slater Type Orbitals). Son de la forma descrita por la ecuación (7):

$$f = N(\alpha, n)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (7)$$

En esta ecuación  $N$  representa la constante de normalización,  $n$  y  $\alpha$  son variables. A  $n$  en cálculos ab initio se le suele dar el valor del número cuántico principal mientras que  $\alpha$  se obtiene por minimización de la energía electrónica del sistema. La carga nuclear efectiva del núcleo es  $\zeta$ , calculada con las reglas de Slater, y por último  $r$  es la distancia del electrón al núcleo.

Este tipo de funciones se utilizan casi exclusivamente en sistemas pequeños porque el cálculo de las integrales que surgen en las ecuaciones es muy complejo y, por tanto, poco eficiente desde el punto de vista computacional.

b. Orbitales de tipo gaussiano (GTO, Gaussian Type Orbitals). Estas funciones están descritas por ecuaciones del tipo (8)

$$g(r, \theta, \varphi) = N(n, \alpha)x^n y^m(\theta, \varphi)z^1 e^{-\alpha r^2} \quad (8)$$

En este caso  $N$  sigue siendo la constante de normalización,  $n$  y  $m$  son los números cuánticos que proporcionan el comportamiento angular propio de los orbitales moleculares,  $\alpha$  es una constante y, por último,  $x$ ,  $z$  e  $y$  son las coordenadas cartesianas con origen en el núcleo.

Las funciones gaussianas describen el comportamiento electrónico algo peor que las funciones de tipo Slater pero la ventaja que presentan es que tienen la propiedad de que el producto de dos funciones centradas en dos puntos distintos del espacio se reduce a la combinación lineal de esas dos funciones centradas en un punto perteneciente al segmento que las une. Este hecho simplifica mucho el cálculo de las integrales bielectrónicas haciendo que los cálculos sean computacionalmente más eficientes.

Casi todos los programas de cálculo usan conjuntos de base de tipo GTO. Dentro de esta familia, las funciones de base se clasifican en base a cuántos términos (cuántas funciones) tiene su desarrollo. Si hay una sola función el conjunto se llama simple-zeta (1- $\zeta$ ), si hay dos funciones se denomina doble-zeta (2-  $\zeta$ ) y así sucesivamente.

Para este estudio hemos seleccionado una base de calidad doble-zeta (2-  $\zeta$ ), en concreto, la denominada 6-31G\*. Esta base es de calidad media y debería proporcionar resultados semicuantitativos de energías de reacción y barreras de transición cuando se usa con un funcional de la densidad aproximado (ver siguiente apartado) de suficiente calidad. Es evidentemente posible usar bases de mayor calidad que proporcionarían resultados más exactos. Sin embargo, cuanto mayor es el conjunto de base también mayor es el coste computacional. Para un estudio como el que vamos a realizar en este Trabajo de Fin de Grado el uso de una base de calidad doble-zeta nos parece adecuado.

## 5.6 Metodologías computacionales para la resolución de la ecuación de Schrödinger

Cómo se ha visto al introducir la aproximación de Born-Oppenheimer se simplifica la resolución de la ecuación de Schrödinger, pero sólo se llega al resultado exacto para sistemas hidrogenoides, por tanto, es necesario introducir otras aproximaciones para la resolución del resto de sistemas. En este apartado se van a exponer los métodos más comunes en Química Computacional.

### a) Métodos semiempíricos

Estos métodos simplifican la ecuación de Schrödinger modificando ciertos términos del Hamiltoniano e introduciendo funciones con parámetros obtenidos experimentalmente (de ahí su nombre) o, en ocasiones, directamente eliminando determinadas contribuciones que son complejas de calcular. De esta manera, los métodos semiempíricos son métodos rápidos y eficaces para el estudio de sistemas grandes, aunque la calidad de los resultados obtenidos es muy dependiente del sistema concreto que se esté estudiando. Se utilizan poco hoy en día debido a que los avances en el *hardware* de los ordenadores permiten usar métodos más

precisos y complejos incluso para sistemas de tamaño medio o medio-grande (del orden de varias decenas de *átomos pesados*, es decir, con  $Z > 2$ ).

#### b) Métodos *ab initio*

El nombre de este método proviene del latín *ab initio* significa “desde primeros principios”. La elección de este nombre es debido a que los cálculos se basan únicamente en los principios fundamentales de la Mecánica Cuántica y no introducen ningún dato experimental que no sea las constantes fundamentales (velocidad de la luz, masa del electrón, constante de Planck, etc.). Las aproximaciones que se hacen en estos métodos son sólo matemáticas y, por tanto, pueden proporcionar resultados potencialmente exactos al contrario que los métodos semiempíricos.

Los métodos *ab initio* se clasifican en dos grandes grupos:

- Método de Hartree-Fock (HF) o del campo autoconsistente (SCF por sus siglas en inglés, Self Consistent Fiel). El fundamento de este método es reducir el problema inicial N-electrónico en N problemas monoeléctricos, y esto lo consigue tratando la repulsión interelectrónica de manera promediada. Al simplificar el Hamiltoniano, el método de Hartree-Fock nunca puede dar la respuesta exacta a un problema molecular. Sin embargo, y al contrario que los métodos semiempíricos, no usa información experimental más allá de las constantes fundamentales. El método de Hartree-Fock proporciona una buena descripción para una multitud de sistemas, pero muestra una obvia limitación para aquellos sistemas donde el tratamiento preciso de los movimientos electrónicos (la conocida como *correlación electrónica*) es un factor importante.
- Métodos post-Hartree-Fock. Se han desarrollado para abordar las limitaciones que presenta el método Hartree Fock, en particular, superar el tratamiento promediado de las repulsiones interelectrónicas, es decir, tratar explícitamente la correlación electrónica. La ventaja de estos métodos es entonces evidente: describen más correctamente el comportamiento electrónico. Su desventaja es que tienen un coste computacional mucho mayor que Hartree-Fock y, por tanto, no pueden aplicarse a sistemas de tamaño medio grande (varias decenas de átomos pesados, aunque eso también depende de la metodología concreta puesto que la dependencia del coste con el tamaño del sistema es diferente para cada una de ellas). Existen diferentes metodologías dentro de este grupo:

- Método de Interacción de Configuraciones (CI). En este método se desarrolla linealmente la función de onda en una serie de configuraciones electrónicas diferentes, la manera de hacerlo es expresar la función de onda como combinación lineal de funciones Hartree Fock tanto para el estado fundamental como para el estado excitado.
- Método de perturbaciones Moller- Plesset (MP). Estos métodos perturbativos como MP2, MP3... basan en la teoría de perturbaciones y utilizan el Hamiltoniano de Hartree-Fock como punto de partida para calcular correctamente la energía, lo dividen en dos términos: uno de orden cero cuyas funciones y valores propios son conocidos, y otro es lo que se denomina el término de perturbación.
- Método de Agregados acoplados (CC, por sus siglas en ingles Coupled Cluster). Lo que introduce este método es añadir a la función de onda de Hartree-Fock un operador tipo exponencial para describir las excitaciones electrónicas, de esta manera es capaz de introducir un creciente número de contribuciones, por lo que mejora la simulación de los efectos de correlación de manera más acertada que lo hace la teoría de perturbaciones, por ejemplo.

Dentro de estos métodos destaca el método CCSD(T) por sus siglas en ingles “Coupled Cluster Singles Doubles and Triples” que incluye términos de excitación hasta el nivel de triples, brindando una descripción altamente precisa de los sistemas moleculares. La gran desventaja es que el costo computacional es muy elevado por lo que su uso se queda restringido a aquellos estudios en los que sea imprescindible este nivel de exactitud en los resultados.

- Métodos basados en la Teoría del funcional de la Densidad (DFT por sus siglas en inglés Density Funcional Theory). Ofrece una alternativa para abordar el problema mecanocuántico de la estructura electrónica centrándose en una magnitud observable como es la densidad electrónica (a diferencia de los métodos Hartree-Fock y post-Hartree-Fock que se basan en el uso de la función de onda como herramienta fundamental). La DFT se basa en el Teorema de Hohenberg-Kohn, que establece que la energía electrónica del estado fundamental es un funcional de la densidad electrónica, es decir, existe un funcional que leyendo la densidad electrónica exacta del estado fundamental es capaz de extraer de ella el valor de la energía electrónica exacta.

Para la implementación de este método se le añade una variante del teorema variacional de las densidades que establece que la densidad que proporciona la energía del estado fundamental es la exacta y que cualquier otra densidad dará lugar a una energía más alta que la del estado fundamental. Esto permite, en principio, idear un procedimiento para calcular la energía del estado fundamental: partiendo de una densidad cualquiera de prueba (no necesariamente la exacta) se debe ir variando la densidad de tal manera que encontremos un mínimo en la energía. Esa energía mínima será la exacta del estado fundamental y la densidad de la que proviene la densidad exacta.

Desde el punto de vista técnico, la DFT utiliza una variante del método del campo autoconsciente, al igual que el método Hartree-Fock como se ha visto con anterioridad, lo que lo hace computacionalmente muy eficiente. Una de las ventajas más significativas de la DFT es, de hecho, su relativo bajo costo computacional en comparación con métodos *ab initio* correlacionados.

La mayor limitación que presenta la DFT es que no se conoce la forma exacta del funcional de la densidad ni disponemos de ningún procedimiento que nos permita construirlo de forma inequívoca. Así, en lugar del funcional exacto, que es desconocido, se utilizan funcionales aproximados que incorporan determinados términos con un origen físico bien definido. Pero, aunque estos funcionales aproximados han demostrado ser tremendamente exactos en muchos casos, aún no existe un procedimiento sistemático para mejorarlos.

Debido a la ausencia de este procedimiento sistemático de mejora, la mayoría de los funcionales de la densidad incluyen información experimental, es decir, son, estrictamente hablando, métodos semiempíricos.

Así, para evaluar la bondad de los funcionales aproximados se deben realizar estudios de tipo *benchmark*, es decir, estudios de evaluación o de referencia, utilizando sistemas modelo y comparando los resultados con datos experimentales o *ab initio* de alto nivel. Con estos estudios se identifican los funcionales que proporcionan resultados precisos para problemas específicos y sugiere su uso en situaciones similares.

La metodología escogida para realizar el presente Trabajo de Fin de Grado se enmarca precisamente en la Teoría del Funcional de la Densidad. Hoy en día, existen varias decenas de funcionales aproximados de diferentes calidades. Los funcionales que se han utilizado en el presente trabajo de Fin de Grado se describen brevemente a continuación:

- M062X: Es un funcional híbrido ya que integra información sobre la densidad y su gradiente (que provienen de la Teoría del Funcional de la Densidad) con la energía de intercambio de Hartree-Fock (que proviene de la resolución de la ecuación de Schrödinger). Combina eficiencia computacional y precisión en la predicción de propiedades y es un funcional ampliamente usado hoy en día para cálculos termoquímicos y también cinéticos (es decir, energías de barreras de transición).
- $\omega$ B97xD: También es de naturaleza híbrida, la diferencia con otros funcionales es que considera una contribución explícita proveniente de la energía de dispersión, por lo que puede capturar con mayor precisión las interacciones moleculares, especialmente las influidas por procesos de dispersión. A parte de este tratamiento preciso de las interacciones intermoleculares se ha comprobado que da muy buenos resultados termoquímicos y también cinéticos.
- B3LYP/631G\*: de nuevo un método híbrido, pero algo más antiguo que los dos anteriores. Aunque proporciona buenos resultados termoquímicos no da tan buenas barreras de transición y su uso para estudios cinéticos debe tratarse con cierta cautela. Duramente mucho tiempo (años 90 y primera década del siglo XXI) fue, seguramente, el funcional de la densidad aproximado más usado en la comunidad computacional. Hoy en día se considera superado por otros funcionales como M062X y  $\omega$ B97xD.

Los funcionales que hemos seleccionado para este estudio se encuentran implementados en numerosos programas de cálculo. Para realizar este Trabajo de Fin de Grado nosotros hemos escogido el paquete de programas Gaussian 16 (Gaussian 2016) a través de su entorno gráfico para Windows GaussView 6.1.1 (GaussView 2019).

## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Paso ahora a presentar y discutir los resultados obtenidos en nuestro estudio. Como se comentó en la introducción el principal objetivo de nuestro trabajo es evaluar la viabilidad de los procesos sugeridos por Cernicharo y colaboradores para la formación de las especies  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}$  y  $\text{CH}_2\text{CCHC}_4\text{H}$  recientemente detectadas en el medio interestelar. Los reactivos involucrados en estos procesos son propino y aleno junto con el radical  $\text{C}_4\text{H}$ . Este radical presenta un conjunto de isómeros, algunos de ellos relativamente cercanos en energía, y es importante evaluar cuál es el más estable porque ese será, precisamente, el reactivo involucrado en estos procesos. Existen estudios previos sobre los isómeros de  $\text{C}_4\text{H}$  pero nosotros hemos querido también analizarlos para, principalmente, evaluar la calidad de los funcionales de la densidad seleccionados para este estudio (ver sección anterior). Por tanto, en primer lugar, paso a describir el estudio teórico realizado sobre los isómeros de  $\text{C}_4\text{H}$ .

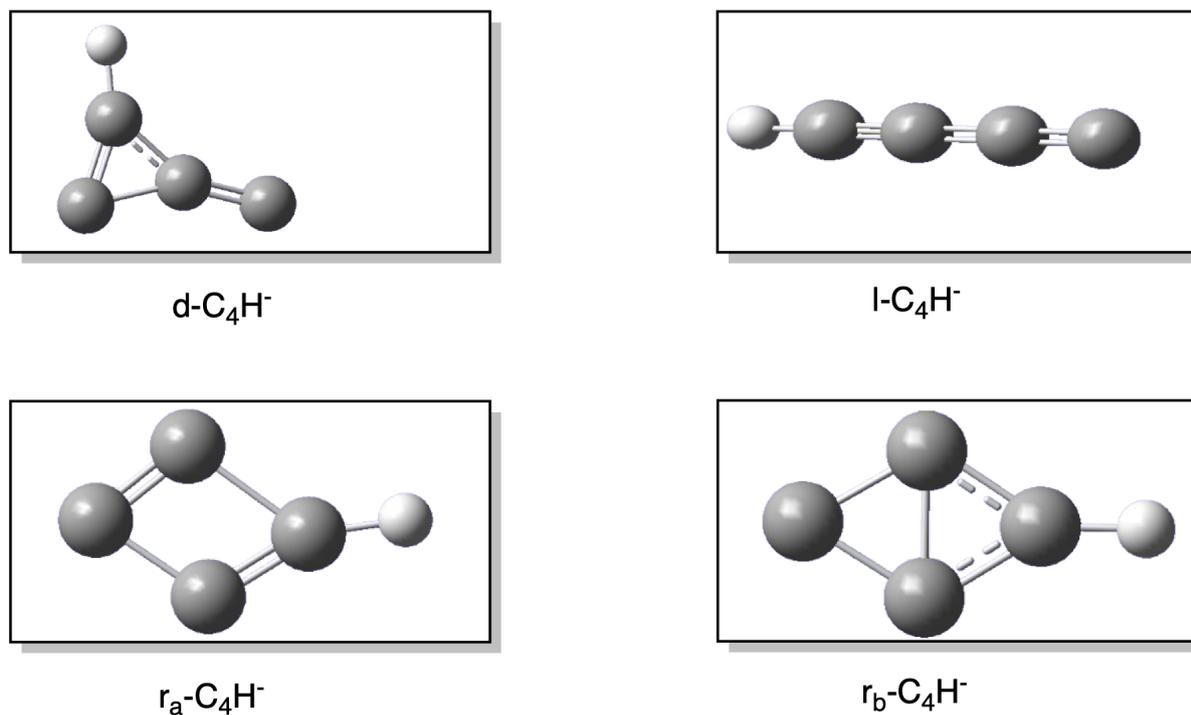
### 6.1. Estudio conformacional de los isómeros de $\text{C}_4\text{H}$

Existen estudios teóricos previos sobre esta especie (Senent 2010) así como de su monocatión y monoanión. Como he comentado, nuestro principal interés aquí es comprobar la bondad de modernos funcionales de la densidad para el estudio de esta especie, estudio que hasta la fecha no se había llevado a cabo usando estas metodologías puesto que Senent y colaboradores usaron métodos post-Hartree-Fock basados en la función de onda. La ventaja de los métodos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad es, como se comentó en la sección de metodología, que son computacionalmente mucho más baratos que las caras metodologías basadas en la función de onda. Por el contrario, su exactitud es muy dependiente tanto del funcional concreto como del sistema estudiado (algo de lo que no sufren, o no en tanta medida, los métodos basados en la función de onda).

Por tanto, el estudio de este y otros sistemas en el contexto de la Teoría del Funcional de la Densidad nos parece muy relevante para evaluar la bondad de los funcionales aproximados.

El primer paso de nuestro estudio fue realizar un análisis computacional de los 4 posibles isómeros de  $[C_4H]$ , representados en la **Figura 1**:

**Figura 1.** Los cuatro posibles isómeros de  $[C_4H]$ . La nomenclatura es la misma que la usada por (Senent 2010).



Las diferentes geometrías se estudiaron con los 3 funcionales antes citados, los datos que obtuvimos se recogen en la **Tabla 1** que se muestra en la siguiente página. Como he comentado, el objetivo principal de esta primera parte del estudio es establecer la bondad de diferentes funcionales de la densidad en el cálculo de propiedades geométricas y energéticas de los isómeros  $[C_4H]$ . Con este fin, hemos considerado como valores de referencia los publicados por Senent y Hochlaf a los niveles CCSD(T) y CASSCF con la base aug-cc-pVTZ (Senent 2010). Esta es una base de calidad triple-zeta y, por tanto, superior a la que nosotros hemos escogido para este estudio. Por tanto, la comparación que realicemos proporcionará información no sólo de la calidad de los funcionales utilizados (B3LYP, M062X y  $\omega$ B97xD) sino también de la calidad de nuestra base doble-zeta, 6-31G\*.

**Tabla 1.** Parámetros geométricos obtenidos con los funcionales B3LYP, M062X y  $\omega$ B97xD y la base 6-31G\* para los cuatro isómeros considerados (ver Figura 1). Distancias en angstrom, ángulos en grados, energías absolutas en hartree y energías relativas en kcal/mol.

		B3LYP	M062X	$\omega$ B97XD	CCSD(T) <sup>a</sup>	CASSCF <sup>a</sup>
<b>1-C<sub>4</sub>H</b> (C <sub>2v</sub> ) X <sup>1</sup> Σ*	R <sub>1</sub>	1,2921	1,2164	1,2164	1,2164	1,2108
	R <sub>2</sub>	1,3344	1,3765	1,3765	1,3765	1,3785
	R <sub>3</sub>	1,2313	1,2118	1,2118	1,2118	1,2157
	r	1,0676	1,0635	1,0635	1,0635	1,0537
	E	-152,75834	-152,69680	-152,69092	-152,51796	-152,07230
	E <sub>rel</sub>	0,000	0,000	0,000	0,00	0,00
<b>1-C<sub>4</sub>H</b>  <b><sup>2</sup>Π</b>	R <sub>1</sub>	1,2921	1,2883	1,2876	1,2947	1,2849
	R <sub>2</sub>	1,3344	1,3442	1,3392	1,3420	1,3445
	R <sub>3</sub>	1,2313	1,2229	1,2249	1,2264	1,2166
	r	1,0676	1,0683	1,0681	1,0649	1,0691
	E	-152,77069	-152,69803	-152,69919	-152,51792	-152,05940
	E <sub>rel</sub>	-7,75	-0,77	-5,19	0,03	8,09
<b>r<sup>A</sup>-C<sub>4</sub>H</b> (X <sup>2</sup> A')	R <sub>13</sub>	1,5145	1,4847	1,4938	1,5295	1,5407
	R <sub>14</sub>	1,3968	1,3900	1,3912	1,3998	1,4078
	R <sub>12</sub>	1,4599	1,4514	1,4534	1,4555	1,4568
	r	1,0751	1,0742	1,0745	1,0707	1,0691
	θ	180,0	180,0	180,0	180,0	158,4
	τ	180,0	180,0	180,0	180,1	176,4
	E	-152,72486	-152,666722	-152,66310	-152,48177	-152,02595
	E <sub>rel</sub>	21,01	18,88	17,46	22,71	29,09

<sup>a</sup> (Senent 2010)

**Tabla 1 (cont).** Parámetros geométricos obtenidos con los funcionales B3LYP, M062X y  $\omega$ B97xD y la base 6-31G\* para los cuatro isómeros considerados (ver Figura 1). Distancias en angstrom, ángulos en grados, energías absolutas en hartree y energías relativas en kcal/mol.

		B3LYP	M062X	$\omega$ B97XD	CCSD(T) <sup>a</sup>	CASSCF <sup>a</sup>
<b>r<sup>B</sup>- C<sub>4</sub>H (X<sup>2</sup>A'')</b>	R <sub>12</sub>	1,4049	1,3951	1,3987	1,4085	1,4823
	R <sub>13</sub>	2,0207	1,9995	2,0159	2,0255	2,0406
	r	1,0830	1,0816	1,0813	1,0778	1,0669
	$\theta_1$	46,5	50,1	49,6	43,4	43
	$\theta$	147,8	148,7	150,0	147	155,3
	$\tau$	132,2	134,9	136,7	128,3	150,6
	E	-152,70145	-152,63653	-152,63703	-152,45806	-152,00020
	E <sub>rel</sub>	35,69	37,82	33,82	37,59	45,25
<b>d- C<sub>4</sub>H (X<sup>2</sup>A'')</b>	R <sub>12</sub>	1,3278	1,3245	1,3237	1,3242	1,3261
	R <sub>13</sub>	1,4053	1,3996	1,3967	1,4131	1,3980
	R <sub>14</sub>	1,5384	1,5309	1,5410	1,5197	1,5894
	r	1,0081	1,0797	1,0795	1,0758	1,0645
	$\theta$	136,6	135,9	136,6	136,1	165,2
	$\theta_1$	151,8	154,2	155,40	146,5	141,3
	$\theta_2$	154,0	151,5	150,3	159,2	136,6
	E	-152,71803	-152,65288	-152,65170	-152,44637	-152,02685
	E <sub>rel</sub>	25,9	27,56	24,62	44,92	28,52

<sup>a</sup> (Senent 2010)

Antes de comparar los resultados obtenidos por los funcionales de la densidad aproximados elegidos para este estudio es importante realizar un comentario inicial sobre los estados electrónicos estudiados. Senent y Hochlaf proporcionan información de dos estados electrónicos para el isómero lineal,  $^2\Sigma$  y  $^2\Pi$ . Ambos estados están separados por menos de una kcal/mol y tienen claro carácter multirreferencial. Por este motivo, no esperamos que la Teoría

del Funcional de la Densidad proporcione buenos resultados energéticos para ellos. Tendremos, no obstante, que comprobar si los resultados estructurales y espectroscópicos son de utilidad. Por otro lado, Senent y Hochlaf proporcionan únicamente información de un estado electrónico para los isómeros  $r^A$ ,  $r^B$  y  $d$ , es de suponer que debido a que el siguiente estado electrónico se encuentra claramente más alto en energía. En cualquier caso, nosotros hemos analizado un segundo estado para estos tres isómeros junto con los dos estados electrónicos ya mencionados para el isómero lineal.

Los resultados que hemos obtenido muestran que el estado fundamental para el isómero  $r^A$  es  $^2A'$ , en acuerdo con lo publicado por Senent y Hochlaf. El estado  $^2A''$  es, en efecto, mucho menos estable: hemos estudiado dos posibles estados  $2A''$  y ambos se encuentran unas 30 kcal/ml por encima del estado fundamental.

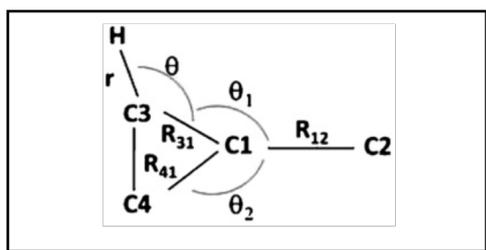
En lo que se refiere al isómero  $r^B$  el estado más estable que hemos encontrado es un  $2A''$ , también en acuerdo con los resultados de Senent y Hochlaf. Nuestros cálculos muestran que el estado  $A'$  más estable converge geoméricamente al isómero  $r^A$   $^2A'$  lo que efectivamente sugiere que no existe un estado  $A'$  estable para el isómero  $r^B$ .

Finalmente, el estado más estable para el isómero  $d$  es  $^2A''$ , al igual que encontraron Senent y Hochlaf. El estado  $2A'$  converge hacia un isómero lineal

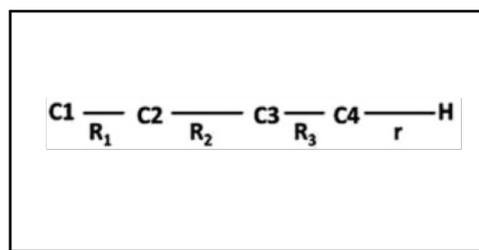
En resumen, los estados electrónicos más estables para los isómeros  $r^A$ ,  $r^B$  y  $d$  coinciden, para los tres funcionales estudiados, con los publicados por Senent y Hochlaf. Para el isómero lineal existen dos estados electrónicos cercanos en energía,  $^2\Sigma$  y  $^2\Pi$ , ambos analizados en este estudio como describimos más adelante.

A continuación, discuto brevemente los resultados estructurales más relevantes de estos isómeros. La **Tabla 1** muestra los valores de las variables geométricas (ángulos y distancias de enlace) que caracterizan las cuatro estructuras. Los parámetros geométricos presentados en la **Tabla 1** se describen en la **Figura 2**.

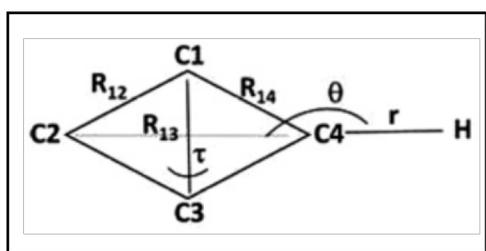
**Figura 2.** Parámetros geométricos considerados en el estudio estructural de  $[C_4H]$ .



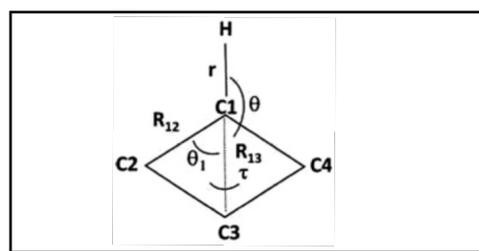
d- $C_4H$



l- $C_4H$



$r_a$ - $C_4H$



$r_b$ - $C_4H$

En general, el acuerdo entre cualquiera de los tres funcionales analizados es bueno comparado con CCSD(T) (CASSCF no tiene en cuenta la correlación electrónica por lo que nos parece más apropiado comparar nuestras predicciones DFT con los resultados *coupled cluster*). Las diferencias entre las distancias de enlace son menores de 0.05 Å para los tres funcionales y en los ángulos menor de 5°. Los diedros muestran normalmente una mayor desviación puesto que las constantes de fuerza asociadas son más bajas, en este caso la mayor diferencia es 10°. Podemos considerar estos resultados como razonables teniendo en cuenta que, además, han sido obtenidos con una base de calidad inferior (doble zeta frente a triple zeta). Concluimos, por tanto, que los funcionales utilizados proporcionan información geométrica de una calidad parecida a CCSD(T) a un coste computacional muy inferior.

Pasamos ahora a considerar los resultados energéticos. Vamos a empezar por los dos estados del isómero lineal que, como comentamos anteriormente, tienen un claro carácter multirreferencial. La diferencia de energía entre los estados es de 8.1 kcal/mol a favor del  $^2\Sigma$  a nivel CASSCF. A nivel CCSD(T) son prácticamente isoenergéticos. Resultados teóricos y experimentales previos están de acuerdo en que el estado  $^2\Sigma$  es más estable, pero por menos de

1 kcal/mol. Desde este punto de vista, ni CASSCF ni CCSD(T) proporcionan un acuerdo cuantitativo, aunque sí cualitativo, puesto que predicen  ${}^2\Sigma$  como el estado fundamental.

Los tres funcionales que hemos utilizado predicen que el estado  ${}^2\Pi$  es el más estable en claro desacuerdo con los estudios anteriores. A nivel B3LYP la diferencia es 7.75 kcal/mol, a nivel  $\omega$ B97xD 5.19 kcal/mol. Sólo con el funcional M062X la diferencia es menor de 1 kcal/mol, 0.77 kcal/mol, pero a favor del estado incorrecto. Concluimos, por tanto, que el uso de la teoría del funcional de la densidad para el estudio energético de estos sistemas no es recomendable porque no son capaces de reproducir correctamente el estado electrónico correcto. La causa nos parece clara y es el carácter multirreferencial de las funciones de onda de estos dos estados.

Respecto de los otros tres isómeros,  $r^A$ ,  $r^B$  y  $d$ , ya comentamos anteriormente que los tres funcionales analizados daban correctamente el estado fundamental correcto. Ahora podemos ver que también están de acuerdo con los resultados CCSD(T) de forma cuantitativa. La diferencia de energía entre el estado fundamental de los isómeros  $r^A$ ,  $r^B$  y  $d$  y el isómero lineal  ${}^2\Sigma$  está dentro de las 5 kcal/mol para todos los funcionales salvo para el isómero  $d$ . En este caso, sin embargo, creemos que el resultado CCSD(T) proporcionado por Senent y Hochlaf es incorrecto dada la gran diferencia con la energía CASSCF.

Concluimos, por tanto, que, en lo que a las energías relativas se refiere, los funcionales B3LYP, M062X y  $\omega$ B97xD proporcionan resultados en buen acuerdo con los obtenidos a nivel CCSD(T) y CASSCF: todos predicen que el isómero más estable es claramente el isómero lineal.

Por el contrario, los funcionales aproximados, como era de esperar, tienen dificultades para describir los dos estados electrónicos más bajos del isómero lineal,  ${}^2\Sigma$  y  ${}^2\Pi$ , dado su carácter multirreferencial. Para el estudio de estos dos estados, por tanto, los resultados obtenidos por los funcionales de la densidad aproximados deben ser tomados con cierta cautela.

En todo caso, de entre los tres funcionales analizados, M062X es el que proporciona una mejor diferencia energética entre los dos estados electrónicos del isómero lineal y ese es el motivo por el que hemos escogido este funcional para realizar el estudio cinético de las reacciones propuestas como posibles rutas de síntesis de  $\text{CH}_2\text{CCHC}_4\text{H}$  y  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}$  en el medio interestelar, estudio que se presentará en el apartado 6.2.2.

## 6.2 Reactividad.

En la segunda parte del estudio vamos a estudiar las posibles reacciones que dan lugar a  $\text{CH}_2\text{CCHC}_4\text{H}$  (diacetileno de alenilo) y  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}$  (metil triacetileno), los dos isómeros de  $\text{C}_7\text{H}_4$  detectados recientemente en TMC-1. Junto con estos dos isómeros ya detectados hemos decidido incluir un isómero adicional,  $\text{CHCCH}_2\text{C}_4\text{H}$  (hepta-1,3,6-triino), que, aunque no haya sido detectado hasta la fecha en el medio interestelar, podría ser también un producto de las reacciones analizadas.

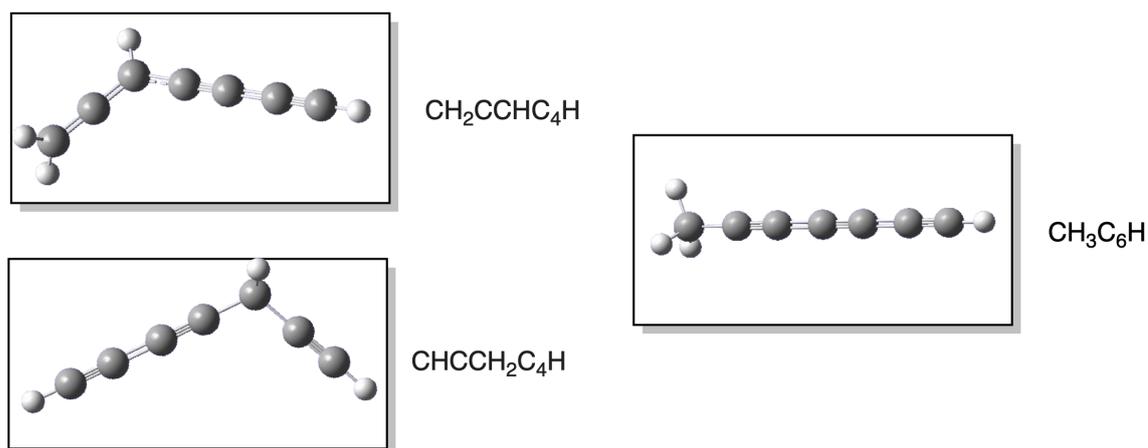
Las reacciones son las sugeridas por Cernicharo y colaboradores y ya presentadas en la introducción. En el esquema inferior se ha añadido una tercera reacción que se corresponde con la formación del nuevo isómero  $\text{CHCCH}_2\text{C}_4\text{H}$ .



Los reactivos de estas dos posibles reacciones son, por un lado, el propino y el aleno y, por otro, el radical  $\text{C}_4\text{H}$  cuyos posibles isómeros fueron analizados en el apartado anterior. Para el estudio de estas reacciones nos centramos en el isómero lineal del  $\text{C}_4\text{H}$ , el más estable de los cuatro y, en particular, el isómero lineal en su estado  $^2\Sigma$  puesto que es algo más estable que el  $^2\Pi$ . En cualquier caso, hemos comprobado que los caminos de reacción son comunes para ambos estados electrónicos, es decir, que da igual con cual empezemos, los mecanismos de reacción y sus productos serían los mismos.

La **Figura 3** muestra la estructura de los tres productos de reacción. Todos ellos son radicales con un estado electrónico doblete (es decir, un electrón desapareado).

**Figura 3.** Representación de la estructura de los 3 productos de reacción propuestos.



### 6.2.1 Termoquímica de las reacciones

A continuación, paso a discutir la termoquímica de las reacciones presentadas anteriormente. En este punto es importante indicar que la baja densidad de materia y las bajas temperaturas que hay en el medio interestelar hacen que las moléculas de reactivo dispongan de muy poca energía para llevar a cabo la reacción. De hecho, se considera que sólo las reacciones exotérmicas, es decir, aquellas para las que la formación de productos no requiera un aporte de energía adicional, son viables en el ISM. Por tanto, nuestro primer objetivo en este apartado es evaluar el valor de la entalpía de reacción y descartar todas aquellas reacciones que transcurran con un cambio de entalpía positivo.

Por otro lado, la entalpía de las reacciones se evalúa normalmente a 0 K dadas las bajas temperaturas que caracterizan el medio interestelar (sólo unos pocos kelvin por encima del cero absoluto).

La siguiente tabla, **Tabla 2**, muestra las entalpías a 0 K de las reacciones 1(a-c) y 2(a-c) obtenidas con los tres funcionales que se han venido usando para este estudio.

**Tabla 2.** Entalpías de reacción a 0 K de temperatura (por tanto, iguales a las energías libres de reacción a esa misma temperatura) para las seis reacciones estudiadas (kcal/mol).

	<b>M062X</b>	<b>B3LYP</b>	<b><math>\omega</math>B97xD</b>
<b>1a</b>	-35,92	-30.07	-36.91
<b>1b</b>	-30,14	-23.93	-32.46
<b>1c</b>	-22,40	-12.07	-23.36
<b>2a</b>	-35,53	-27.15	-35.14
<b>2b</b>	-29,75	-21.01	-30.69
<b>2c</b>	-22,02	-9.16	-21.59

Los resultados recogidos en la **Tabla 2** muestran que las entalpías de reacción predichas por los tres funcionales están en un acuerdo cualitativo. En concreto, las entalpías B3LYP se diferencian algo más de las obtenidas con M062X y  $\omega$ B97xD que son más parecidas entre sí. Puesto que estos dos últimos funcionales son más modernos y tienen una base física más sólida que B3LYP nos parece que sus predicciones deberían ser las más acertadas.

Por tanto, los datos recogidos en la **Tabla 2** muestran que, en efecto, las reacciones propuestas son claramente exotérmicas, entre 21 y 37 kcal/mol y, por tanto, viables, desde el punto de vista termodinámico, en el medio interestelar.

De las seis reacciones propuestas, se ve que las dos reacciones (1a y 2a) que dan directamente el producto  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}$  son las más favorables. En todo caso, la diferencia entre ellas y las reacciones con aleno (1b y 2b), que dan lugar al producto  $\text{CH}_2\text{CCHC}_4\text{H}$ , no son realmente muy grandes (entre 5 y 7 kcal/mol dependiendo del funcional utilizado). Se nota una mayor diferencia de energía con las reacciones (1c y 2c) que dan lugar al tercer isómero que hemos considerado,  $\text{CHCCH}_2\text{C}_4\text{H}$  (más de 10 kcal/mol con respecto de las reacciones 1a y 2a). La menor estabilidad de esta especie es en gran medida debida a que  $\text{CHCCH}_2\text{C}_4\text{H}$  no presenta conjugación a lo largo de toda la cadena, como sí ocurre con  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}$  y  $\text{CH}_2\text{CCHC}_4\text{H}$ .

Concluimos, por tanto, que las cuatro reacciones propuestas por Cernicharo y colaboradores, 1(a,b) y 2(a,b), son viables y candidatas sólidas a la formación de  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}$  y  $\text{CH}_2\text{CCHC}_4\text{H}$  en TMC-1.

Atendiendo a la termodinámica de estas reacciones lo esperable sería que la formación de  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}$  estuviese favorecida frente a la formación de  $\text{CH}_2\text{CCHC}_4\text{H}$  puesto que su entalpía de reacción es inferior. Sin embargo, Cernicharo y colaboradores han observado que la abundancia relativa de estas dos especies en TMC-1  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}/\text{CH}_2\text{CCHC}_4\text{H}$  es 0.32, es decir, el producto derivado del aleno,  $\text{CH}_2\text{CCHC}_4\text{H}$ , está favorecido sobre el del propino,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}$ . Existen varios motivos que pueden explicar esta aparente contradicción. Una posibilidad es que las rutas de destrucción de estas especies, discutidas brevemente por Cernicharo y colaboradores, sean simplemente más eficientes para  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}$  que para  $\text{CH}_2\text{CCHC}_4\text{H}$ . Otra opción es que las rutas de síntesis que dan lugar a estas especies no estén controladas termodinámicamente sino cinéticamente. Por supuesto es también posible que ambas explicaciones estén operando al mismo tiempo en TMC-1. En cualquier caso, la segunda explicación, un control cinético de los procesos, puede abordarse realizando un análisis mecanístico detallado de estas reacciones tal como describimos en el siguiente apartado.

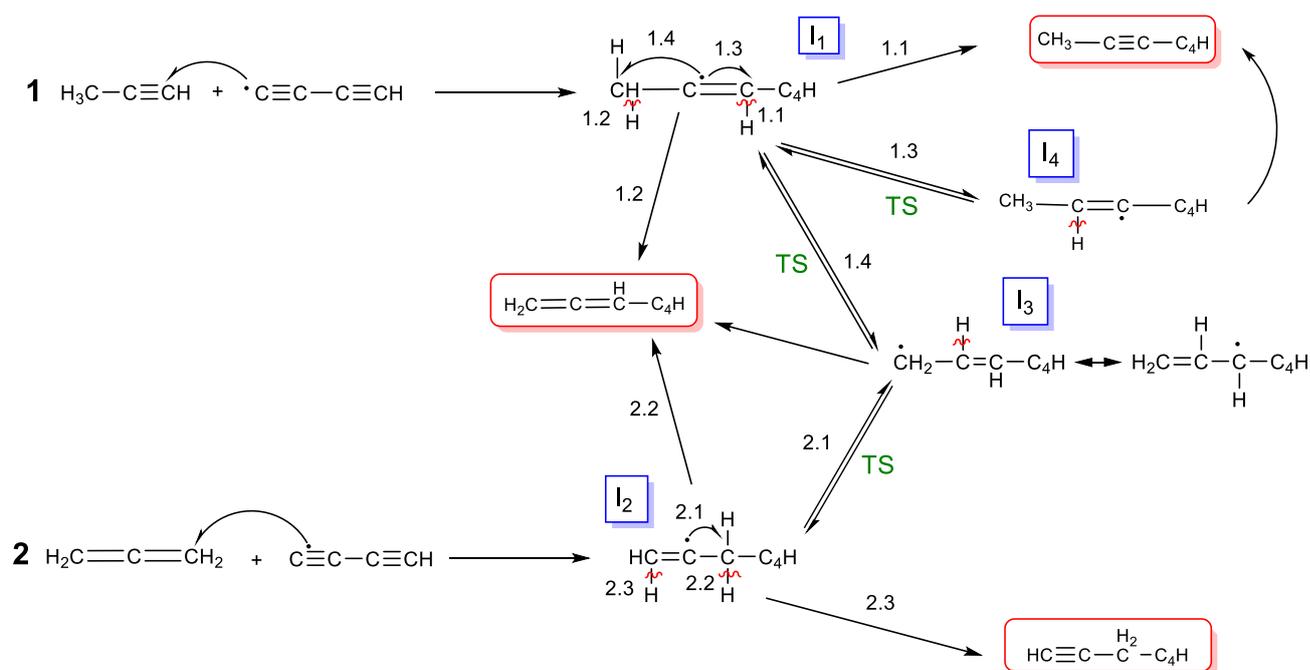
## 6.2.2 Modelo cinético

El estudio energético que acabo de presentar se ha centrado en los aspectos termodinámicos de las reacciones consideradas. Un aspecto igualmente relevante en la reactividad del medio interestelar es el cinético. Esto es debido a la ya comentada anteriormente imposibilidad por parte de los reactivos de adquirir una energía adicional del entorno para llevar a cabo la reacción. La primera consecuencia de este hecho se acaba de discutir en el apartado anterior: sólo las reacciones exotérmicas son viables en el medio interestelar. La segunda consecuencia es relevante para la cinética de las reacciones propuestas puesto que es imprescindible que los procesos considerados transcurran sin barrera efectiva de transición.

Por otra parte, como ya he comentado anteriormente, la termoquímica de estas reacciones no predice correctamente el producto más favorecido desde el punto de vista experimental ( $\text{CH}_2\text{CCHC}_4\text{H}$  frente a  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}$ ) por lo que se hace necesario acudir a un estudio cinético para intentar resolver esta cuestión.

En la siguiente figura, **Figura 4**, proponemos un modelo mecanístico de cómo podrían producirse las reacciones 1 y 2. En la **Figura 5** se recogen las estructuras geométricas de los intermedios y estados de transición involucrados en este modelo.

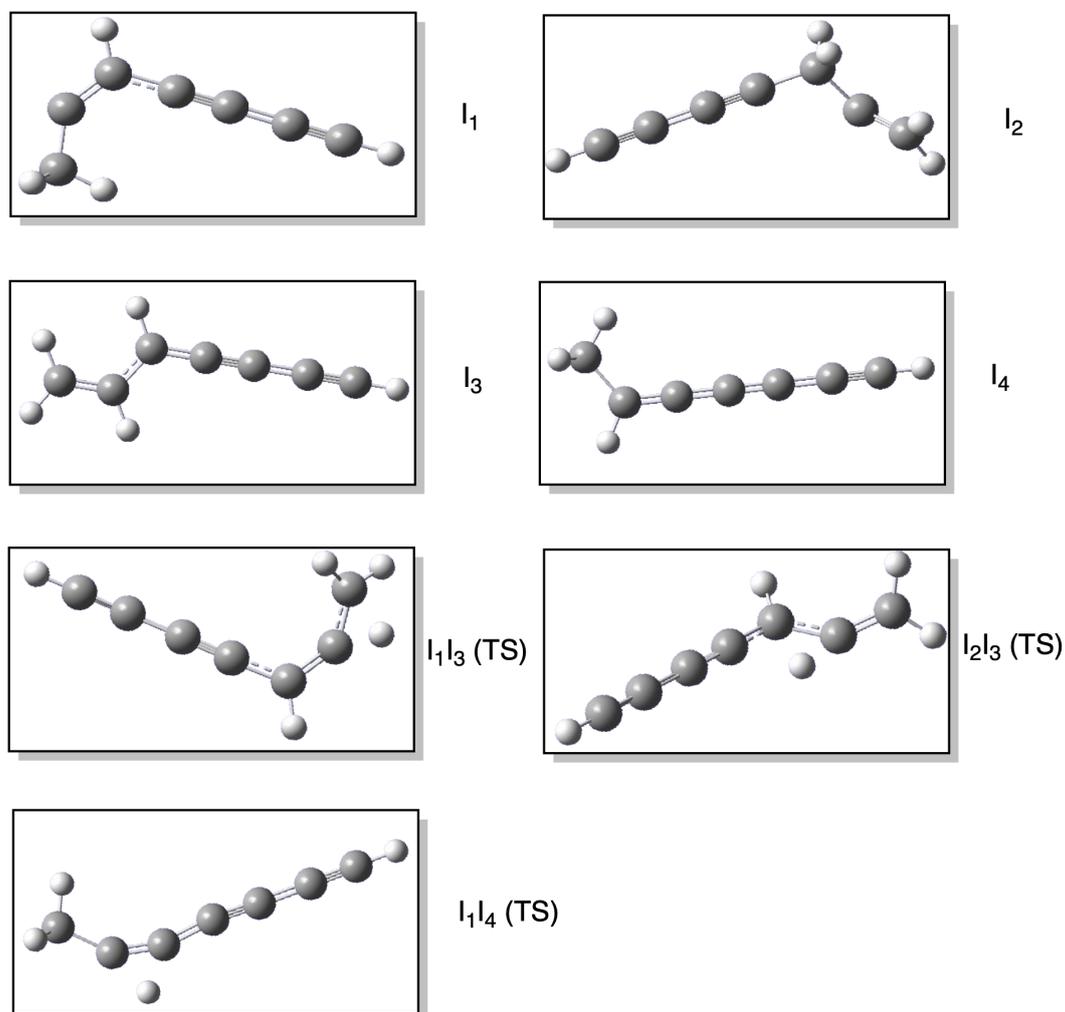
**Figura 4.** Modelo mecanístico propuesto para las reacciones 1 y 2.



En la primera reacción, el propino reacciona con el radical diacetileno por el carbono menos sustituido dando un intermedio de reacción ( $\text{I}_1$ ) en el cual se ha adicionado la molécula de diacetileno quedando un electrón libre sobre el carbono 2 de la unidad propino. Este intermedio  $\text{I}_1$  evoluciona a través de cuatro posibles caminos.

La primera posibilidad que se ha estudiado es la nombrada en la figura como **1.1**. En esta vía se produce la rotura homolítica del enlace C-H del carbono 1 de la unidad propino por lo que este carbono queda con un electrón disponible para formar un triple enlace con el electrón libre del carbono contiguo. De esta manera se genera el derivado del propino,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}$ , como producto final de este proceso.

**Figura 5.** Estructura de los intermedios de reacción y los estados de transición



El segundo camino, nombrado en la figura como **1.2**, también involucra la ruptura de un enlace carbono-hidrogeno, en este caso del metilo terminal. Este carbono tendrá entonces un electrón desapareado que puede participar en la formación de un doble enlace con el carbono contiguo que tiene electrones libres conduciendo, por tanto, al producto final derivado del aleno,  $\text{CH}_2\text{CCHC}_4\text{H}$ .

La tercera vía, nombrada **1.3** en la figura, se caracteriza por tener una migración del hidrogeno del carbono 1 de la unidad propino hacia el carbono que tiene el electrón desapareado quedando entonces el electrón libre localizado sobre el carbono 1, que es el enlazado a la unidad

diacetileno. La especie así formada se denomina intermedio 4, **I4**, en la Figura 4. Este intermedio evoluciona, por eliminación de un átomo de hidrógeno, hacia la formación de un triple enlace entre los carbonos 1 y 2 de la unidad propino dando como producto el mismo que en la primera vía,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}$ .

La última vía propuesta para la evolución de este intermedio es llamada vía **1.4** en la figura. Se produce una migración del hidrogeno desde el metilo hasta el carbono radical contiguo de manera que el electrón desapareado ahora estará situado sobre el carbono terminal, esto genera el intermedio de reacción **I3**. Este intermedio puede evolucionar, mediante ruptura homolítica del enlace C-H del carbono 2 de la unidad propino hacia el producto de reacción derivado del aleno,  $\text{CH}_2\text{CCHC}_4\text{H}$ .

Vemos, por tanto, que la primera de las reacciones propuestas por Cernicharo y colaboradores presenta rutas viables para la formación tanto de  $\text{CH}_2\text{CCHC}_4\text{H}$  como de  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}$ ,

La **segunda reacción** estudiada es la del aleno con el radical diacetileno por el carbono terminal. El encuentro de los dos reactivos da lugar al intermedio que denominamos **I2** en la **Figura 4**. A partir de la formación de este intermedio se han estudiado 3 posibles vías.

La primera vía propuesta (vía **2.1**) es la migración de un hidrogeno del carbono terminal al carbono que contiene el electrón desapareado lo que nos permite llegar al intermedio de reacción **I3** que ya se consideró para la primera reacción. En la primera reacción, de hecho, el intermedio **I3** se formó desde el intermedio **I1** lo que conecta de forma efectiva las reacciones 1 y 2, es decir, comenzando con la reacción 2 uno puede llegar a la formación del intermedio **I1** a través de **I3** y de ahí a la formación del producto final derivado del propino,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}$ . Por otro lado, una vez formado el intermedio **I3** este puede evolucionar hasta la formación del producto de reacción derivado del aleno por ruptura, de un enlace carbono-hidrógeno.

La segunda vía propuesta para la segunda reacción, vía **2.2**, es la ruptura del enlace carbono-hidrógeno del carbono al cual se ha unido el radical diacetileno lo que deja un electrón desapareado que puede formar un doble enlace con el carbono radical contiguo dando lugar al derivado del aleno,  $\text{CH}_2\text{CCHC}_4\text{H}$ .

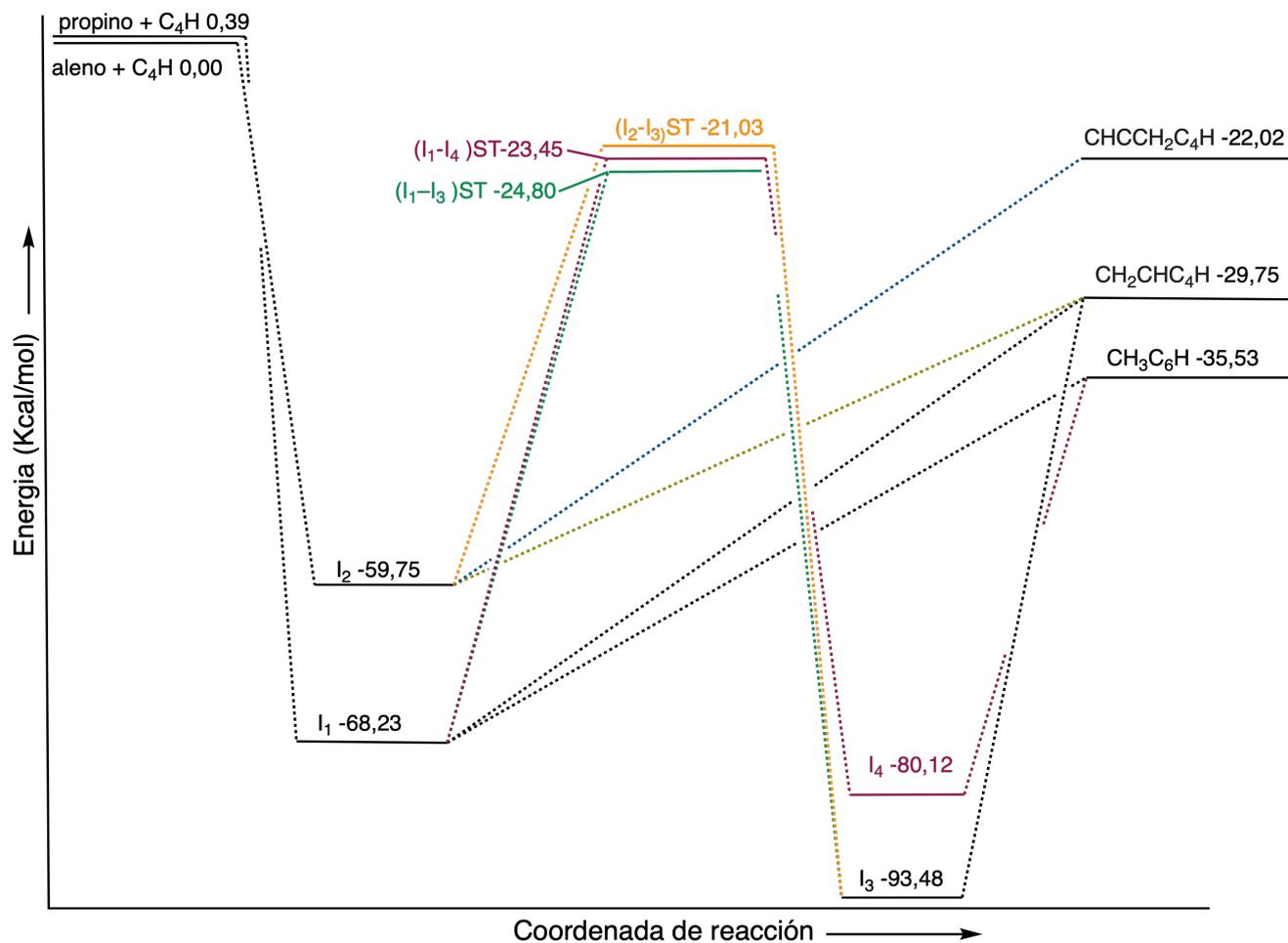
La última vía estudiada para la segunda reacción es la denominada **2.3** y en ella se produce la ruptura del enlace carbono-hidrogeno del carbono terminal proveniente del aleno, dejando a ese carbono con un electrón libre disponible para poder enlazarse a través de un triple enlace con el carbono contiguo dando lugar al hepta-1,4,6-triino,  $\text{CHCCH}_2\text{C}_4\text{H}$ .

De lo que acabo de discutir se puede concluir que en la primera reacción tanto  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}$  como  $\text{CH}_2\text{CCHC}_4\text{H}$  pueden formarse sin pasar por ningún estado de transición. Como estos productos de reacción son exotérmicos es evidente que no va a haber ninguna barrera neta de energía asociada a su formación. Por lo tanto, la síntesis de  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}$  y  $\text{CH}_2\text{CCHC}_4\text{H}$  a través de la reacción 1 es viable tanto termodinámica como cinéticamente.

Con respecto de la reacción 2 el esquema que acabo de discutir muestra que sólo la formación de  $\text{CH}_2\text{CCHC}_4\text{H}$  se produce sin barrera de transición, directamente a través del intermedio I2. Por el contrario, para formar  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}$  a partir de la reacción 2 tenemos que pasar por los intermedios I3 e I1 lo que implica superar dos barreras de transición. La viabilidad de formar  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}$  a través de esta segunda reacción depende, por tanto, de la altura de esas barreras. Si los estados de transición están por encima del nivel de los reactivos entonces el proceso de formación de  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}$  es inviable cinéticamente. Si, por otro lado, los estados de transición están por debajo de los reactivos, pero por encima del nivel de energía de los productos entonces el proceso es viable pero menos favorecido, cinéticamente, que la formación directa de los productos. Concluimos entonces que el hecho de que  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}$  pueda formarse o no a través de la segunda reacción depende ahora de las alturas de las barreras.

Por tanto, para ampliar la discusión anterior basada en el modelo mecanístico de la Figura 4 hemos realizado un estudio energético de las vías propuestas anteriormente. La **Figura 6** representa el esquema de reacción de los procesos 1 y 2 incluyendo las energías (en kcal/mol) de intermedios, estados de transición y productos de reacción.

**Figura 6.** Representación de los resultados energéticos obtenidos en el estudio cinético. Todas las energías son entalpías a 0 K en kcal/mol.



La **reacción 1**, que parte de propino y C<sub>4</sub>H, comienza con la formación del intermedio **I1** que es muy estable, -68.23 kcal/mol con respecto de los reactivos. Todos los caminos de reacción que parten de este intermedio están por debajo del nivel de energía de los reactivos. En concreto, hay dos vías de formación directa de los productos de reacción, CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H y CH<sub>2</sub>CCHC<sub>4</sub>H, como ya se presentó en el esquema mecanístico. Adicionalmente, de I1 parten dos caminos que dan lugar a los intermedios **I3** e **I4**. Estos intermedios posteriormente evolucionarán para dar lugar a CH<sub>2</sub>CCHC<sub>4</sub>H y CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H, respectivamente. Sin embargo, la formación de los intermedios I3 e I4 está asociada a dos barreras de transición. La **Figura 6** muestra que esas barreras están por debajo del nivel de energía de los reactivos: -23.45 kcal/mol para la formación de I4 y -24.80 kcal/mol para la de I3. Esto hace que ambos procesos sean viables en el medio interestelar puesto que los reactivos no necesitan un aporte de energía adicional para superar las barreras.

La **Figura 6**, sin embargo, también muestra que las energías de los dos estados de transición están claramente por encima de las energías de los productos. Eso quiere decir que la formación directa de los productos de reacción está favorecida desde el punto de vista cinético con respecto de la formación pasando a través de las barreras de transición.

Concluimos, por tanto, que la formación de  $\text{CH}_2\text{CCHC}_4\text{H}$  y  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}$  es viable tanto cinética como termodinámicamente a través de la reacción 1.

La **reacción 2**, que parte de aleno y  $\text{C}_4\text{H}$ , comienza con la formación del intermedio **I2** que se encuentra  $-59.75$  kcal/mol por debajo de los reactivos y, por tanto, unas  $10$  kcal/mol por encima de **I1**. Partiendo del intermedio **I2** es posible, como ya se mostró en el esquema mecanístico, formar  $\text{CH}_2\text{CCHC}_4\text{H}$  (y también  $\text{CHCCH}_2\text{C}_4\text{H}$ ) de manera directa sin pasar por una barrera de transición. Adicionalmente, **I2** puede evolucionar hasta **I3** pasando por un estado de transición que se encuentra  $21.03$  kcal/mol por debajo de los reactivos. El intermedio **I3** posteriormente daría el producto de reacción  $\text{CH}_2\text{CCHC}_4\text{H}$  de forma directa por eliminación de un átomo de hidrógeno. El estado de transición entre **I2** e **I3** está por debajo del nivel de energía de los reactivos por lo que este proceso es viable en el medio interestelar. Sin embargo, este estado de transición queda claramente por encima de  $\text{CH}_2\text{CCHC}_4\text{H}$  por lo que la formación de este producto de reacción a través de esta vía está cinéticamente menos favorecida que su formación directa desde **I2** por eliminación del átomo de hidrógeno. En todo caso, queda claro que la formación de  $\text{CH}_2\text{CCHC}_4\text{H}$  es viable tanto cinética como termodinámicamente a través de la reacción 2.

La formación del producto  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}$  de forma directa por eliminación de un átomo de hidrógeno no es posible a través de la reacción 2. Como se comentó en el esquema cinético la formación de  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}$  puede darse únicamente pasando a través de los intermedios **I3** e **I1** lo que involucra dos estados de transición. Estos dos estados se encuentran  $21.03$  kcal/mol y  $24.80$  kcal/mol por debajo del nivel de energía de los reactivos. Como estas barreras son superiores a la energía del producto de reacción  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}$  esto implica que la formación de esta especie a través de la reacción 2 no está cinéticamente favorecida. Desde un punto de vista cinético, la reacción 2 evolucionará de forma más favorable para dar lugar al producto  $\text{CH}_2\text{CCHC}_4\text{H}$  puesto que a lo largo de este proceso no hay barreras de transición.

Concluimos entonces que la formación de  $\text{CH}_2\text{CCHC}_4\text{H}$  es el proceso más favorecido asociado a la reacción 2. La formación de  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}$  está claramente menos favorecido desde el punto de

vista cinético puesto que no existe una vía de formación directa, esto es, sin pasar por un estado de transición.

Todo lo anterior nos proporciona una explicación razonable al porqué experimentalmente se observa una mayor población de  $\text{CH}_2\text{CCHC}_4\text{H}$  frente a  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}$  en TMC-1 a pesar de que el segundo producto de reacción es más estable termodinámicamente que el primero: la reacción 1 produce los dos productos de reacción,  $\text{CH}_2\text{CCHC}_4\text{H}$  y  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}$ , el segundo en mayor proporción que el primero puesto que es más estable (la diferencia de energía es de unas 6 kcal/mol). Sin embargo, la segunda reacción dará lugar mayoritariamente a  $\text{CH}_2\text{CCHC}_4\text{H}$  pero muy minoritariamente a  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}$  puesto que la producción de este requiere superar una barrera de energía que está casi 9 kcal/mol por encima de la energía de  $\text{CH}_2\text{CCHC}_4\text{H}$ . Es decir, la primera reacción producirá ambos productos de reacción, en diferente proporción, pero la segunda sólo producirá, o muy mayoritariamente producirá,  $\text{CH}_2\text{CCHC}_4\text{H}$ . De esta manera, las dos reacciones en conjunto darán lugar a una mayor abundancia del producto de reacción derivado del aleno, en acuerdo con lo observado experimentalmente. Para cuantificar estas abundancias es necesario realizar un estudio cinético cuantitativo pero ese es un objetivo que queda fuera de los que nos planteamos para el presente Trabajo de Fin de Grado.

## 7. CONCLUSIONES.

Las principales conclusiones alcanzadas con la realización del presente Trabajo de Fin de Grado se resumen a continuación:

1. Con el estudio estructural que se ha realizado sobre los isómeros de  $C_4H$  hemos comprobado que el isómero más estable es el lineal, que tiene dos estados electrónicos prácticamente isoenergéticos. También hemos podido comprobar la bondad de los funcionales de la densidad utilizados en este estudio comparando los resultados obtenidos con los publicados en la literatura a nivel CCSD(T) y CASSCF. La conclusión a la que llegamos es que el funcional cuyos resultados más se ajustan a los de referencia es M062X.
2. El estudio termodinámico de las reacciones propuestas por los experimentalistas nos ha permitido comprobar que todas son claramente exotérmicas y, por tanto, viables desde un punto de vista termodinámico en el medio interestelar. Atendiendo a los valores obtenidos según este estudio sería esperable que la formación de  $CH_3C_6H$  estuviese favorecida frente la formación de  $CH_2CCHC_4H$  debido a la mayor estabilidad del primero.
3. El estudio cinético de los procesos propuestos muestra que a través de la reacción 1 la formación de los dos productos,  $CH_2CCHC_4H$  y  $CH_3C_6H$ , esta favorecida tanto cinética como termodinámicamente. En cambio, en la reacción 2 sólo la formación del  $CH_2CCHC_4H$  transcurre de manera directa sin barrera energética. Esto permitiría justificar la diferencia de abundancias que se encuentra de manera experimental en TMC-1.

Como conclusión global de este trabajo, nuestros cálculos confirman que las reacciones propuestas por Cernicharo y colaboradores son viables tanto cinética como termodinámicamente para la producción de  $CH_2CCHC_4H$  y  $CH_3C_6H$  en el medio interestelar. Además, proponemos una explicación basada en argumentos cinéticos que justifica la mayor abundancia de  $CH_2CCHC_4H$  sobre  $CH_3C_6H$  observada en TMC-1.



## 8. BIBLIOGRAFÍA.

Atkins, P. de Paula, J. 2008, Química Física. Ed. Panamericana

Bertrán, J., Branchandell, V., Moreno, M., Sodupe, M. 2000, Química Cuántica: Fundamentos y Aplicaciones Computacionales. Ed. Síntesis

Cramer, C. J. 2013, Essentials of Computational Chemistry, John Wiley & Sons, second edition

Fuentetaja, R.; Cabezas, C.; Agúndez, M.; Tercero, B.; Marcelino, N.; Pardo, J.R.; de Vicente, P.; Cernicharo, J. 2022, Discovery of CH<sub>2</sub>CCHC<sub>4</sub>H and a rigorous detection of CH<sub>2</sub>CCHC<sub>3</sub>N in TMC-1 with the QUIJOTE line survey, *Astronomy & Astrophysics* 663, L3

Gaussian 09, Revision A.02, 2016, 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. 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. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. 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

GaussView, Version 6.1.1, 2013, Roy Dennington, Todd Keith, and John Millam, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS

Jensen, F. 2016, Introduction to Computational Chemistry, John Wiley & Sons, third edition

Remijan, A. J.; Hollis, J. M.; Snyder, L. E.; Jewell, P. R.; Lovas, F. J. 2006, Methyltriacetylene (CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H) toward TMC-1: The Largest Detected Symmetric Top. *The Astrophysical Journal*, 643, L37

Senent, M. L., Hoclaf, M. 2009, Ab initio characterization of C<sub>4</sub><sup>-</sup>, C<sub>4</sub>H, and C<sub>4</sub>H<sup>-</sup>, *The Astrophysical Journal*, 708, 1452-1458



## 9. LISTADO DE TABLAS.

### 9.1. Listado de tablas.

---

<b>TABLA</b>	<b>DESCRIPCIÓN</b>	<b>PÁGINA</b>
<b>1</b>	Parámetros geométricos obtenidos con los funcionales B3LYP, M062X y $\omega$ B97xD y la base 6-31G* para los cuatro isómeros considerados (ver Figura 1). Distancias en angstrom, ángulos en grados, energías absolutas en hartree y energías relativas en kcal/mol.	27
<b>2</b>	Entalpías de reacción a 0 K de temperatura (por tanto, iguales a las energías libres de reacción) para las cuatro reacciones estudiadas en kcal/mol.	34

---

## 9.2. Listado de figuras.

<b>FIGURA</b>	<b>DESCRIPCIÓN</b>	<b>PÁGINA</b>
<b>1</b>	Los cuatro posibles isómeros de $[C_4H^-]$	26
<b>2</b>	Parámetros geométricos considerados en el estudio estructural de $[C_4H]$ . De izquierda a derecha y de arriba abajo, $l-C_4H$ , $r^A-C_4H$ , $r^B-C_4H$ , $d-C_4H$	30
<b>3</b>	Representación de la estructura de los 3 productos de reacción propuestos.	33
<b>4</b>	Modelo mecanístico propuesto para las reacciones 1 y 2.	36
<b>5</b>	Estructura de los intermedios de reacción y los estados de transición	37
<b>6</b>	Representación de los resultados energéticos obtenidos en el estudio cinético. Todas las energías son entalpías a 0 K en kcal/mol.	40