# Evaluación *in silico* de los parámetros termodinámicos del complejo activado en reacciones ion-molécula y molécula-radical en el medio interestelar en un rango de (20 a 300) K

**Yeison Felipe Rodríguez López**

**UNIVERSIDAD DE PAMPLONA**
**FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS**
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**
**PAMPLONA. COLOMBIA**
**AÑO**

# Evaluación in silico de los parámetros termodinámicos del complejo activado en reacciones ion-molécula y molécula-radical en el medio interestelar en un rango de (20 a 300) K

**Yeison Felipe Rodríguez López**
**Trabajo de investigación presentado como requisito para optar al título de Químico (a)**

**Tutores**

**ELISEO AMADO GONZÁLEZ**
Químico. **M.Sc.Ph.D.**

**LEONARDO MUÑOZ RUGELES**
Químico. **M.Sc.Ph.D.**

UNIVERSIDAD DE PAMPLONA




**UNIVERSIDAD DE PAMPLONA**
**FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS**
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**
**PAMPLONA. COLOMBIA**
**ACEPTADA 09 04 2024**

## DEDICATORIA

Dedico este trabajo de grado principalmente a mí persona, a mis padres por todo su amor y por motivarme a seguir hacia adelante. También a mis hermanos, sobrinos, amigos y compañeros, por brindarme su apoyo moral, y, finalmente, a los que no creyeron en mí, con su actitud lograron que tomará más impulso

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco a los compañeros y amistades de la comunidad pamplonesa por su colaboración. Además, agradezco a los docentes que me dieron su tiempo en mi proceso de aprendizaje. Así mismo, quiero reconocer a mi madre, Edna azucena López bolívar, a mi padre Gilberto Rodríguez y a mi hermano Johan Rodríguez porque sin ellos nunca hubiera podido entender que es la, resiliencia y orgullo. Finalmente, al apoyo y consejos de los docentes leonardo muñoz rugeles, elíseo amado gonzales y leonardo reyes los cuales fueron fundamentales para la elaboración del trabajo.

# LISTA DE TABLAS

**Tabla 1. Representación esquemática de los tipos de reacciones relevantes en la astroquímica. ..... 21**

**Tabla 2. Estructuras seleccionadas, optimizadas con el método M05-2X/6-31+G*. ..... 42**

**Tabla 3. Productos optimizados con el método M05-2X/6-31+G* ..... 43**

**Tabla 4. Reacciones seleccionadas para el estudio metodológico. ..... 44**

**Tabla 5. Distancias de enlace. ángulo de enlace y momento dipolar para el ciclopropenilideno (c-$C_3H_2$) ..... 47**

**Tabla 6. Distancias de enlace y momento dipolar calculados para el oxígeno molecular $O_2$ ..... 47**

**Tabla 7. Reacciones permitidas por espín para la reacción 1 c-$C_3H_2$ + $O_2$ ..... 48**

**Tabla 8. Distancias de enlace, ángulo de enlace y momento dipolar para la ciclopropenona c-$C_3H_2O$. ..... 49**

**Tabla 9. Energía Gibbs de conformación de reactivos y productos para la reacción 1 .... 50**

**Tabla 10. Variables para el cálculo de energía libre de activación. ..... 53**

**Tabla 11. Distancias de enlace y momento dipolar calculados para el monóxido de azufre. ..... 57**

**Tabla 12. Distancias de enlace para el monóxido de azufre con conjuntos de bases estándar diferentes, calculadas con la teoría del funcional de densidad (NIST. 2024). ... 58**

**Tabla 13. Distancias de enlace, ángulo de enlace y momento dipolar para la ciclopropenona. ..... 59**

**Tabla 14. Energía Gibbs de conformación de reactivos y productos para la reacción 2 .. 59**

**Tabla 16. Distancias de enlace y momento dipolar para el radical libre OH• ..... 65**

**Tabla 17. Distancias de enlace. ángulo de enlace y momento dipolar c-$C_3$HOH. ..... 65**

**Tabla 18. Energías calculadas para la reacción 3 ..... 66**

**Tabla 19. Intermediario l 1 c-$C_3HOH_2$ entrada del radical hidroxilo OH• ..... 67**

**Tabla 20. Energía libre de activación para los estados de transición y frecuencias imaginarias para la reacción 3..... 68**

**Tabla 21. Energías libres de activación para la reacción 3 reportados y calculados..... 68**

**Tabla 21. Variación de energía libre a partir de reactivos e intermediario I2 ..... 75**

**Tabla 22. Distancia de enlace y momento dipolar para el metano ($CH_4$)..... 76**

**Tabla 23. Coordenadas intrínsecas de reacción para el estado de transición 4 y 5 ..... 77**

**Tabla 24. Datos calculados, reportados y deferencia entre ángulos de enlace, distancias y momento dipolar para $H_2O$ Y HDO ..... 77**

**Tabla 25. Datos calculados, reportados y deferencia entre ángulos de enlace, distancias momento dipolar para el $CH_3$ y el $CD_3$ ..... 78**

**Tabla 26. Energías libre productos y reactivos para las reacciones 4 y 5 ..... 79**

**Tabla 27. Energías libres de reacción 4 y 5 ..... 79**

**Tabla 28. Energías libres de activación y frecuencias imaginarias para reacciones 4 y 5. 79**

**Tabla 29. Constantes de velocidad para la reacción 1 c-$C_3H_2$ + $O_2$ → c-$C_3H_2O$ + O ..... 83**

**Tabla 30. Constantes de velocidad para la reacción 2 c-$C_3H_2$ + SO → c-$C_3H_2O$ + S..... 84**

**Tabla 31. Constantes de velocidad para la reacción 3 I 1(TS1) c-$C_3H_2$ + OH• → c-$C_3$HOH + H ..... 85**

**Tabla 32. Constantes de velocidad para la reacción 3 I2(TS2) c-$C_3H_2$ + OH• → c-$C_3$HOH + H ..... 85**

**Tabla 33. Constantes de velocidad para la reacción 3 I3(TS3) c-$C_3H_2$ + OH• → c-$C_3$HOH + H ..... 85**

**Tabla 34. Constantes de velocidad para la reacción 3 TS4 ..... 86**

**Tabla 35. Constantes de velocidad para la reacción 4 $CH_4$ + OH• → $CH_3$ + $H_2O$..... 86**

**Tabla 36. Constantes de velocidad para la reacción 4 $CD_4$ + OH• → $CD_3$ + HDO..... 87**

## LISTA DE FIGURAS

**Figura 1. Estructura detallada de la Nube Molecular de Tauro (imagen original de Yuexiao Shen, 2024; adaptada y editada por el autor). ..... 17**

**Figura 2. Diagrama que representa los principales enfoques utilizados en astroquímica para estudiar los procesos físicoquímicos en el universo (imagen original de Edgar Mendoza, 2024; adaptada y editada por el autor). ..... 17**

**Figura 3. Anión de hidrocarburo lineal $C_6H^-$ reportado en la nube molecular de Tauro NMT-1 (imagen original de Kida Astrochemistry, 2024; adaptada y editada por el autor). ..... 18**

**Figura 4. Evolución química en términos de complejidad molecular y astronómica: de moléculas simples a moléculas complejas (imagen original de Cristina Puzzarini, 2022; adaptada y editada por el autor). ..... 20**

**Figura 5. Reacción ion-molécula para la formación del radical $H_2^+$ (imagen original de Yu Hashimoto, 2023; adaptada y editada por el autor). ..... 22**

**Figura 6. Velocidades de reacción respecto a la temperatura (16.6–296 K) para el metanol y el radical ciano (imagen original de Divita Gupta, 2019; adaptada y editada por el autor). ..... 23**

**Figura 7. Conceptos que abarcan la teoría cinética de los gases (imagen adaptada por el autor). ..... 25**

**Figura 8. Diagrama de energía (imagen original de E. de L. M. [s.f.]), adaptada y editada por el autor. ..... 27**

**Figura 9. Polarización de una función p (c2) por la adición de una función d (c1). ..... 29**

**Figura 10. Diagrama de orbitales moleculares y atómicos, antienlazante (OM*) y enlazante (OM), para el oxígeno molecular (imagen original de Pearson Education; adaptada y editada por el autor). ..... 29**

**Figura 11. HOMO - LUMO: Fundamentos de la teoría del orbital molecular (imagen adaptada por el autor). ..... 30**

**Figura 12. Diagrama de Jablonsky (imagen original de Rojas Valencia y colaboradores; adaptada y editada por el autor). ..... 31**

**Figura 13. Ilustración esquemática de un camino de reacción. ..... 33**

**Figura 14. Teoría Funcional de densidad: Un enfoque cuántico ..... 34**

**Figura 15. Comportamiento de las funciones STO y GTO. (a) Comparación de entre una función STO y una función GTO. (b) Construcción de una función STO-3G por la suma de tres funciones GTO (GTO-1, GTO-2 y GTO-3) y comparación con una función STO. ..... 36**

**Figura 16. Escaneo total de energía potencial. Imagen original de Gaussian View 05 (2024). Adaptada y editada por el autor. 39**

**Figura 17. Función asimétrica de Eckart. 40**

**Figura 18. Ractivos y productos para la reacción 1 46**

**Figura 19. Molécula de ciclopropenilideno c-C3H2 y O2 optimizada. 47**

**Figura 20. Molécula de ciclopropenona (c-C3H2O) y oxígeno atómico (O) optimizada. 49**

**Figura 21. Escaneo de energía potencial para la ciclopropenona y el oxígeno atómico. 51**

**Figura 22. Perfil de energía para la formacion de ciclopropenona y oxígeno atómico TS. 53**

**Figura 23. Coordenadas intrínsecas para el estado de transición presente en la reacción 1 53**

**Figura 24. Imágenes HOMO, SOMO y LUMO para la reacciòn 55**

**Figura 25. Reacción de ciclopropenilideno (c-C3H2) y monóxido de azufre (SO) para la formacion de ciclopropenona (c-C3H2O) y azufre atómico (S). 57**

**Figura 26. ciclopropenilideno (c-C3H2) y monóxido de azufre (SO) 57**

**Figura 27. ciclopropenona (c-C3H2O) y azufre atómico (s). 59**

**Figura 28. Escaneo de energía potencial para la ciclopropenona y el monóxido de azufre. 60**

**Figura 29. Perfil de energía para la formación de ciclopropenona y azufre TS. 61**

**Figura 30. Coordenadas intrínsecas para el estado de transición presente en la reacción 2 62**

**Figura 31. Imágenes HOMO y LUMO para el estado de transición de la reacción 2 . 63**

**Figura 32. Reacción de ciclopropenilideno (c-C3H2) y radical libre (OH●) para la formacion de ciclopropenona (c-C3HOH) y hidrógeno atómico (H). 64**

**Figura 33. Molécula de ciclopropenilideno c-C3H2 y OH● optimizada. 64**

**Figura 34. Molécula de isomero c-C3HOH y OH● optimizada 65**

**Figura 35. Diagrama de energía reacción 3 67**

**Figura 36. Coordenadas intrínsecas de reacción para el estado de transición 1 69**

**Figura 37. Coordenadas intrínsecas de reacción para el estado de transición 2 70**

**Figura 38. Coordenadas intrínsecas de reacción para el estado de transición 3 71**

**Figura 39. Orbitales moleculares, para reactivos y productos reacción 3 72**

**Figura 40. Imágenes de contorno de orbitales molecualres para el estado de transición TS1 reacción 3 ..... 73**

**Figura 41. Imágenes de contorno de orbitales molecualres para el estado de transición TS2 reacción 3 ..... 73**

**Figura 42. Imágenes de contorno de orbitales molecualres para el estado de transición TS3 reacción 3 ..... 73**

**Figura 43. Reactivos y productos para los sistemas 4 y 5 ..... 75**

**Figura 44. Reactivos optimizados para las reacciones 4 y 5 ..... 76**

**Figura 45. Angulos de enlace, distancias y momento dipolar para productos optimizados de las reacciones 4 y 5 ..... 77**

**Figura 46. Energías libre productos y reactivos ..... 80**

**Figura 47. Coordenadas intrisecas de reacción para los sistemas 4 y 5 ..... 81**

**Figura 48. Orbitales moleculares para las reacciones 4 y 5 ..... 82**

# LISTA DE ECUACIONES

**Ecuación 1. Cálculo de la entropía del universo. ..... 23**

**Ecuación 2. Variación de la energía libre de Gibbs..... 24**

**Ecuación 3. Expresión para el mecanismo de reacciones en segundo orden. ..... 24**

**Ecuación 4. Ley de la velocidad..... 25**

**Ecuación 5. Ecuación de Arrhenius modificada ..... 28**

**Ecuación 6. Energía libre de reacción ..... 32**

**Ecuación 7. Energía libre de activación. ..... 33**

**Ecuación 8. Aproximación matemática de kohn y sham ..... 35**

**Ecuación 9. Densidad en términos de moléculas ..... 35**

**Ecuación 10. Orbitales moleculares formados como una combinación lineal de funciones base ..... 35**

# CONTENIDO

*DEDICATORIA* ..... *3*

*AGRADECIMIENTOS* ..... *4*

*LISTA DE TABLAS* ..... *5*

*LISTA DE ECUACIONES* ..... *10*

*LISTA DE ABREVIATURAS* ..... *13*

*RESUMEN* ..... *14*

*ABSTRACT* ..... *15*

*INTRODUCCIÓN* ..... *16*

**MOLÉCULAS DE ESTUDIO (SO, c-$C_3H_2$, $CH_4$, $CD_4$, $OH^{\bullet}$, $O_2$)** ..... **18**

*MARCO REFERENCIAL* ..... *19*

**PRINCIPIOS DE LA ASTROQUÍMICA** ..... **19**

REACCIONES QUÍMICAS EN EL MIS ..... 20

REACCIONES EN FASE GAS ..... 20

REACCIONES ION-MOLÉCULA EN EL MIS ..... 21

REACCIÓN MOLÉCULA-RADICAL EN EL MIS ..... 22

**ASPECTOS TERMODINÁMICOS** ..... **23**

**TEORÍA CINÉTICA DE LOS GASES** ..... **24**

**TEORÍA ESTADO DE TRANSICIÓN** ..... **26**

ENERGÍA LIBRE DE ACTIVACIÓN ..... 26

CONSTANTES DE VELOCIDAD ..... 27

**TEORÍA DEL ORBITAL MOLECULAR** ..... **28**

**ESTADOS ELECTRONICOS EXITADOS** ..... **29**

**RADICALES Y DI-RADICALES** ..... **31**

*CÁLCULOS* ..... *32*

**ENERGÍA LIBRE DE REACCIÓN** ..... **32**

**FORMULACIÓN TERMODINÁMICA DEL ESTADO DE TRANSICIÓN** ..... **33**

**FUNCIONES BASE** ..... **36**

FUNCIONAL ..... 37

FUNCIONES BASE DE POPLE ..... 37

SUPERFICIE DE ENERGÍA POTENCIAL (PES) ..... 38

EFECTO TÚNEL ..... 39

*OBJETIVOS* ..... *40*

**OBJETIVO GENERAL** ..... **40**

**OBJETIVOS ESPECÍFICOS** ..... **40**

*METODOLOGÍA* ..... *41*

**EQUIPOS Y SOFTWARE** ..... **41**

**CARACTERÍSTICAS DEL MÉTODO** ..... **41**

OPTIMIZACIÓN GEOMÉTRICA Y ENERGÍAS DE RADICALES Y MOLÉCULAS NEUTRAS ..... 42

OPTIMIZACIÓN GEOMÉTRICA Y ENERGÍAS DE LOS PRODUCTOS ..... 43

ESCANEO DE ENERGÍA POTENCIAL (PES) ..... 44

ESTRUCTURA Y ENERGÍA DE LOS ESTADOS DE TRANSICIÓN ..... 45

**CÁLCULO DE COORDENADAS INTRÍNSECAS DE REACCIÓN** ..... **45**

**CÁLCULO DE ORBITALES MOLECULARES** ..... **45**

CÁLCULO DE CONSTANTES DE VELOCIDAD Y ENERGÍA LIBRE DE ACTIVACIÓN ..... 46

CÁLCULO DE EFECTO TÚNEL ..... 46

*RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS* ..... *46*

**REACCIÓN 1 c-$C_3H_2$ + $O_2$ → c-$C_3H_2O$ + O** ..... **46**

**REACCIÓN 2 c-$C_3H_2$ + SO → c-$C_3H_2O$ + S** ..... **56**

**REACCIÓN 3 c-$C_3H_2$ + OH → c-$C_3HOH$ + H** ..... **64**

**REACCIÓN 4 $CH_4$ + $OH^•$ → $CH_3^•$ + $H_2O$ y 5 $CD_4$ + $OH^•$ → $CD_3^•$ + $H_2O$** ..... **75**

**CONSTANTES DE VELOCIDAD** ..... **83**

*CONCLUSIONES* ..... *89*

*RECOMENDACIONES* ..... *92*

*RESULTADOS DE APRENDIZAJE* ..... *93*

*BIBLIOGRAFÍA* ..... *94*

# LISTA DE ABREVIATURAS

| Abreviaturas | Termino |
|---|---|
| **DFT** | Teoría del funcional de la densidad |
| **MIS** | Medio interestelar |
| **TS** | Estado de transición |
| **PES** | Escaneo de energía potencial |
| **TST** | Teoría del estado de transición |
| **TCM** | Teoría cinético molecular |
| **TOM** | Teoría del orbital molecular |
| **HOMO** | Highest occupied molecular orbital |
| **SOMO** | Single occupied molecular orbital |
| **LUMO** | Lowest occupied molecular orbital |
| **k** | Constante de velocidad |
| **$k_2$** | Constante de velocidad de segundo orden |
| **IRC** | Coordenadas intrínsecas de reacción |
| **$\Delta G^{\ddagger}$** | Energía libre de activación |
| **$\Delta Gr^{\circ}$** | Energía libre de reacción |
| **OM** | Orbital molecular |

## RESUMEN

En este trabajo, se ha empleado la rama de la química computacional para estudiar la formación de 3 moléculas en el medio interestelar con carácter prebiótico ($CD_3^{\bullet}$, $CH_3^{\bullet}$, c-$C_3H_2O$). La búsqueda se centra en identificar reacciones con las características necesarias para la formación de ciclopropenona y radical libre metilo en la nube molecular Sgr B2. Para ello, se aplicó el principio de espontaneidad y antecedentes teóricos, lo cual permitió reducir un conjunto inicial de 11 reacciones posibles a un subconjunto de 5 rutas químicas. Se trabajó con el programa Gaussian 09, aplicando la teoría del estado de transición (TST), la teoría de orbitales moleculares y la teoría del funcional de la densidad (DFT). Dentro de la metodología aplicada, se utilizó el funcional M05-2X y el conjunto de funciones base 6-31+G*. Realizando así un estudio y optimización de las moléculas, se determinaron sus propiedades estructurales (longitudes de los enlaces y ángulos de enlace), energías libres, entalpías y energías libres de activación. Asimismo, se calcularon las constantes de velocidad para temperaturas de 20 a 300 K y el efecto túnel para 3 de las 5 reacciones propuestas, calculando energías de activación de 21.778 kcal/mol para la reacción 1: c-$C_3H_2$ + $O_2$ → c-$C_3H_2O$ + O y constantes de velocidad para la reacción 4 $CH_4 + OH^{\bullet} \rightarrow CH_3^{\bullet} + H_2O$ de $2.3 \times 10^{-16}$ $cm^3$ $moléculas^{-1}$ $s^{-1}$ a 200 K, con un margen de error del 17 % a los valores reportados ($2.7 \times 10^{-16}$ $cm^3$ $moléculas^{-1}$ $s^{-1}$). Además, para la reacción 3 c-$C_3H_2 + OH^{\bullet}$ → c-$C_3HOH$ + H se calcularon tres estados de transición que llevan al isómero c-$C_3HOH$, siendo los resultados expuestos consistentes con estudios experimentales y teóricos de los sistemas estudiados.

**Palabras clave**: Química computacional, energía libre de activación, estados de transición, medio interestelar, temperatura, reacciones de gases.

## ABSTRACT

In this work, computational chemistry has been employed to study the formation of 2 molecules with prebiotic character in the interstellar medium ($CD_3^{\bullet}$, $CH_3^{\bullet}$, c-$C_3H_2O$). The search focuses on identifying reactions with the necessary characteristics for the formation of cyclopropenone and methyl free radical in the Sgr B2 molecular cloud. For this purpose, the principle of spontaneity and theoretical background were applied, which allowed reducing an initial set of 11 possible reactions to a subset of 5 chemical routes. Work was conducted using the Gaussian 09 program, applying collision theory, transition state theory (TST), molecular orbital theory, and density functional theory (DFT). Within the applied methodology, the M05-2X method and the 6-31+G* basis set were used. Through molecular study and optimization, structural properties (bond lengths and bond angles), free energies, enthalpies, and activation free energies were determined. Additionally, rate constants were calculated at temperatures from 20 to 300 K, along with tunnel effect and Eckhart potential for 3 of the 5 proposed reactions, finding activation energies of 21.778 kcal/mol for reaction 1: c-$C_3H_2$ + $O_2$ → c-$C_3H_2O$ + O, and rate constants for reaction 4: $CH_4$ + $OH^{\bullet}$ -> $CH_3^{\bullet}$ + $H_2O$ of 2.3 × $10^{-16}$ $cm^3$ $molecule^{-1}$ $s^{-1}$ at 200 K, with a 17% margin of error compared to reported values (2.7 × $10^{-16}$ $cm^3$ $molecule^{-1}$ $s^{-1}$). Furthermore, for reaction 3 c-C3H2 + $OH^{\bullet}$ → c-$C_3HOH$ + H, three transition states leading to the c-$C_3HOH$ isomer were calculated. The presented results are consistent with experimental and theoretical studies of the systems studied.


**Keywords**: Computational Chemistry, Activation Free Energy, Transition States, Interstellar Medium, Temperature and Gas-phase Reactions.

# INTRODUCCIÓN

La química computacional es una rama innovadora dentro de la química teórica que emplea procesos matemáticos para abordar distintos problemas químicos. En la actualidad, ha encontrado aplicaciones en varias áreas de investigación, como el diseño de materiales, el análisis de propiedades fotoquímicas, la astroquímica, los mecanismos de reacción, la química atmosférica y la cinética química. Entre los distintos métodos computacionales disponibles para realizar simulaciones moleculares, la teoría del funcional de densidad (DFT) se destaca por su capacidad para estudiar sistemas químicos de manera eficiente. (Sunoj, 2022).

La astroquímica propone un enfoque investigativo sobre la formación de moléculas en los ambientes hostiles que se encuentran en el medio interestelar (MIS), con el fin de entender las condiciones físico-químicas (temperatura, presión, gravedad y campo magnético) que permiten la formación de compuestos en el espacio (Jorgensen et al., 2020). Esta área ha establecido la definición ya conocida sobre las condiciones químicas de la materia existente en el universo, explicando la formación de sistemas a partir de la interacción con la radiación y los rayos cósmicos a bajas temperaturas (10-100 K) (Fernández Inés, 2023). La materia del medio interestelar: átomos, moléculas en fase gaseosa y materia en estado sólido (granos de polvo e hielo), se distribuye heterogéneamente y se encuentra concentrada en zonas llamadas nubes moleculares. Las nubes moleculares son lugares donde se producen distintos fenómenos, como evaporación, condensación, radiación e ionización, que son de gran importancia en la química de la atmósfera y la meteorología (Fortenberry, 2024). A su vez, estas nubes se dividen en dos grupos principales: nubes difusas y nubes densas, dependiendo de sus propiedades físicas y químicas. (Rice et al., 2016).



Figura 1. Estructura detallada de la Nube Molecular de Tauro (imagen original de Yuexiao Shen, 2024; adaptada y editada por el autor).

Desde 1937, empezaron a detectarse las primeras especies químicas a partir de la espectroscopia radioastronómica, y hasta 2022 se han encontrado 256 especies dentro del MIS, la mayoría de estas estructuras en la nube molecular de Tauro (Figura 1), identificadas con ayuda de la química computacional y las longitudes de onda de las emisiones y absorciones características de las moléculas (Guélin & Cernicharo, 2022) (Mendoza et al., 2021).

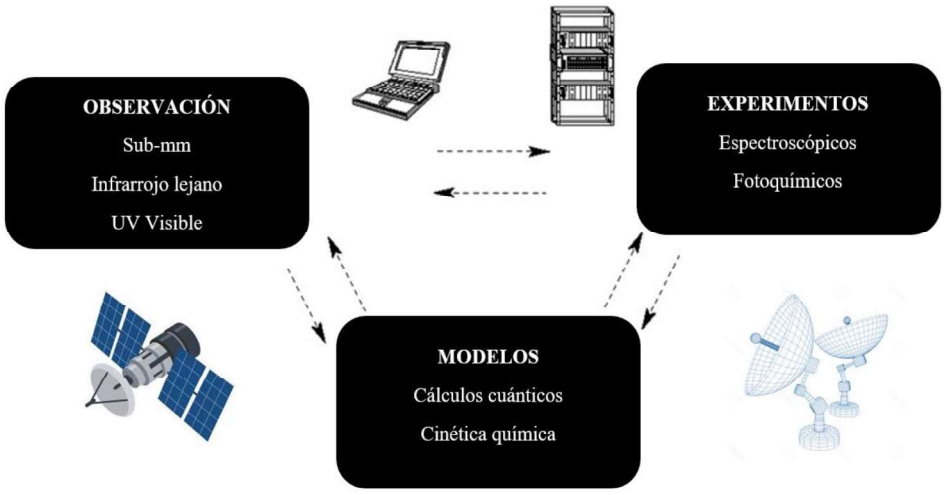



Figura 2. Diagrama que representa los principales enfoques utilizados en astroquímica para estudiar los procesos fisicoquímicos en el universo (imagen original de Edgar Mendoza, 2024; adaptada y editada por el autor).

Gracias a la unión de la astronomía observacional, la física y la química astronómica (ver Figura 2), se han identificado especies (CHCN, $C^+$, C y CO) en la transición de la fase difusa a la fase densa en una nube molecular (Tang et al., 2016) también se ha estudiado la presencia de moléculas insaturadas, como 1,3,5-hexatriina ($C_3H_2$) (Cernicharo et al., 2001). Además, se han presentado estudios de cationes, como el $H_3O^+$ (Van Der Tak et al., 2008), y en menor medida aniones, el primero de ellos $C_6H^-$ (figura 3) fue detectado hasta 2006 (Cordiner et al., 2013).

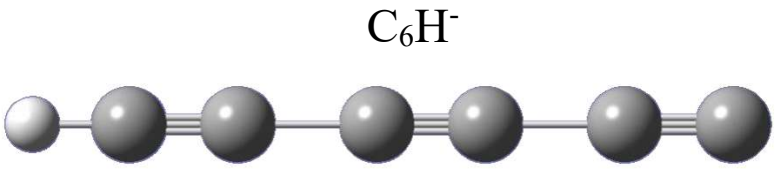



Figura 3. Anión de hidrocarburo lineal $C_6H^-$ reportado en la nube molecular de Tauro NMT-1 (imagen original de Kida Astrochemistry, 2024; adaptada y editada por el autor).

**MOLÉCULAS DE ESTUDIO (SO, c-$C_3H_2$, $CH_4$, $CD_4$, $OH^\bullet$, $O_2$)**

Se han reportado informes sobre la distribución de azufre en la galaxia y su papel en la formación estelar (X. Li et al., 2022). En 1973 se rastreó en diferentes regiones del espacio (nube molecular Sagitario B2 y Orión A) el monóxido de azufre (SO), comprobando que esta molécula puede influir en la química del gas interestelar y en la formación de moléculas más complejas (Gottlieb & Ball, 1973). Por otra parte, se han publicado trabajos experimentales y teóricos, como el mapeo en diferentes regiones del espacio, encontrando la abundancia de moléculas con geometría cíclica y lineal, como el ciclopropenilideno (Spezzano et al., 2020), y el radical libre ($OH^\bullet$), reportando su presencia en nubes moleculares desde 1963 (Weinreb, 1979). Asimismo, se han realizado estudios experimentales sobre la formación superficial de

metano en nubes moleculares, los cuales han sido notificados en las mismas (Qasim et al., 2020 S J. H. Lacy, 1991). Por último, el oxígeno molecular ($O_2$) es la tercera molécula más abundante en el espacio, siendo detectado en diferentes entornos interestelares(Goldsmith et al., 2011).

## MARCO REFERENCIAL

Actualmente, los métodos computacionales se enfocan en solucionar problemas químicos con base en cálculos mecano-cuánticos, entre los métodos de cálculo disponibles. La teoría del funcional de densidad (*density functional theory*, DFT) es utilizada ampliamente en el estudio de la reactividad (Kim et al., 2023), ya que permite aclarar la viabilidad termodinámica de reacciones, constantes de velocidad y mecanismos de reacción en el medio interestelar, específicamente en nubes moleculares (Puzzarini & Barone, 2020).

### PRINCIPIOS DE LA ASTROQUÍMICA

La astroquímica es un área que se puede combinar con la química computacional, permitiendo evaluar e investigar los procesos de moléculas producidas en las nubes moleculares, como el metano y el monóxido de carbono, que tienen lugar en el MIS, así como en las ionósferas de planetas y lunas (Herbst, 2001). Este tipo de reacciones se forma a partir de átomos precursores mediante reacciones exotérmicas en el gas y en la superficie de las partículas de polvo (Kauffman et al., 2020), dando por hecho que la complejidad molecular está relacionada con una cantidad exorbitante de especies que pueden reaccionar a partir de un conjunto de elementos, el cual evoluciona químicamente hasta la formación de sistemas vivientes (ver Figura 4) (Balucani, 2009).

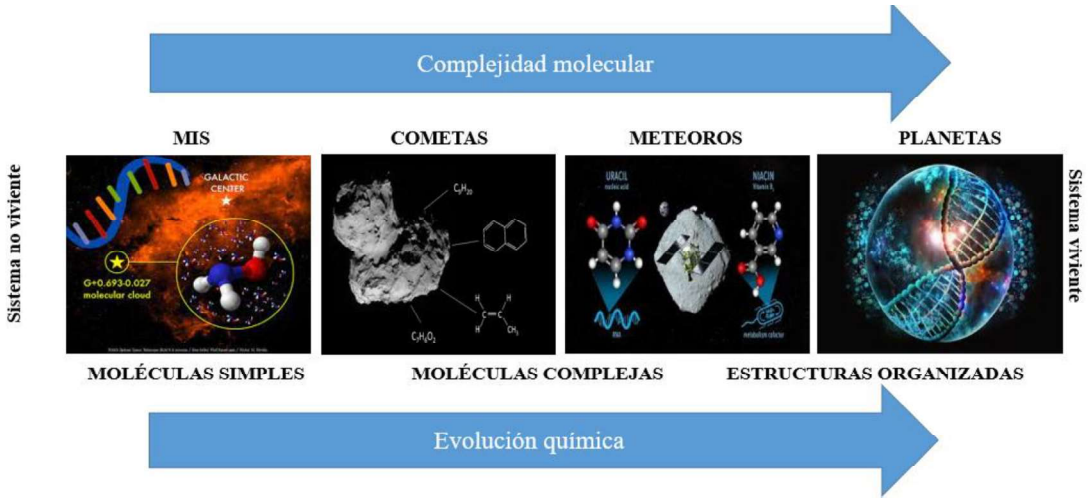



Figura 4. Evolución química en términos de complejidad molecular y astronómica: de moléculas simples a moléculas complejas (imagen original de Cristina Puzzarini, 2022; adaptada y editada por el autor).

## REACCIONES QUÍMICAS EN EL MIS

La química en el espacio gaseoso depende de parámetros físicos como temperatura, gravedad, entropía y presión (Chen et al., 2022). Además, las reacciones en fase gaseosa que ocurren en el MIS generalmente tienen una química que se evalúa en reacciones de tipo molécula-radical e ion-molécula (Roueff & Lique, 2013). Por ejemplo, estudios previos han encontrado moléculas con valor prebiótico, como la urea y el ciclopropenilideno, que se pueden formar en fase gaseosa mediante este tipo de reacciones (Brigiano et al., 2018) (Cernicharo et al., 2021).

## REACCIONES EN FASE GAS

Debido a la radiación en el MIS, se producen diversas especies ionizadas y radicales, generando nuevos compuestos (ver Tabla 1). A priori, los procesos en fase gaseosa son reacciones en cadena; esto quiere decir que los productos de las especies reaccionantes

generan intermediarios con otras moléculas presentes en el medio (Fuente et al., 2023). Las especies radicales presentan una actividad de propagación similar a la de los iones, generando interés respecto a su proceso de formación y reacción con especies neutras en el espacio conocido (Guerrero-Méndez et al., 2023).

**Tabla 1**. Representación esquemática de los tipos de reacciones relevantes en la astroquímica.

| Tipo de reacción | Descripción | Ejemplo |
|---|---|---|
| **Formación de moléculas** | Creación de moléculas complejas. | **X + Y → XY** |
| **Descomposición de moléculas** | Fragmentación de moléculas para la formación de productos. | XY → X + Y |
| **Reacciones ion-molécula** | Los iones reaccionan con moléculas neutras. | $^{-}$X + Y → **X** + $^{-}$**Y** |
| **Reacciones de radicales** | Reacción de radicales con especies neutras. | **X$^{\bullet}$ + Y → XY$^{\bullet}$** |

## REACCIONES ION-MOLÉCULA EN EL MIS

Las reacciones ion-molécula juegan un papel crucial en la síntesis molecular dentro del universo conocido y en sus regiones formadoras de estrellas, tales como nubes interestelares y/o nubes moleculares. Estos complejos formadores de estrellas están débilmente ionizados debido a la fotoionización y la ionización por rayos cósmicos (Dalgarno, 2006). Los rayos X interactúan con los iones atómicos, excitando los niveles internos de las nubes moleculares presentes en el MIS (Nesterenok, 2019). Un ejemplo es la reacción de intercambio de hidrógeno entre el radical libre $NH_3^+ + H_2 \rightarrow NH_4^+ + H$ (ver Figura 5), que ayuda a

comprender los mecanismos de formación de amoníaco en el medio interestelar (Hashimoto et al., 2023).

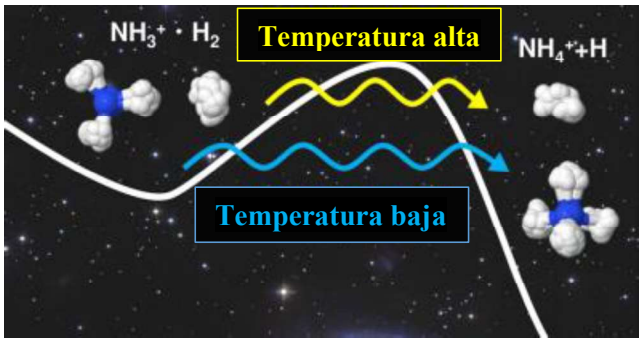



Figura 5. Reacción ion-molécula para la formación del radical $H_2^+$ (imagen original de Yu Hashimoto, 2023; adaptada y editada por el autor).

## REACCIÓN MOLÉCULA-RADICAL EN EL MIS

Estas reacciones pueden ocurrir de manera eficiente a temperaturas bajas y, por lo general, se presentan en el interior de las nubes moleculares densas en el medio interestelar. Con temperaturas de 10 K, se cree que estas reacciones son una importante vía de destrucción de moléculas orgánicas en fase gaseosa a bajas temperaturas (Ma et al., 2022).

Un precedente son las constantes de velocidad medidas para la reacción de metanol con otros radicales, como, por ejemplo, el radical libre $OH^\bullet$ y $C(^3P)$, que se han medido experimentalmente utilizando la técnica CRESU, en la cual se ha comprobado que las constantes de velocidad a bajas temperaturas presentan un mecanismo de reacción lento (Antonio, 2020). También, el radical CN se ha encontrado en muchas fuentes astronómicas y se ha demostrado que juega un papel importante en las reacciones presentes en el espacio (ver Figura 6), como, por ejemplo, en la atmósfera de Titán (Divita Gupta, 2019).

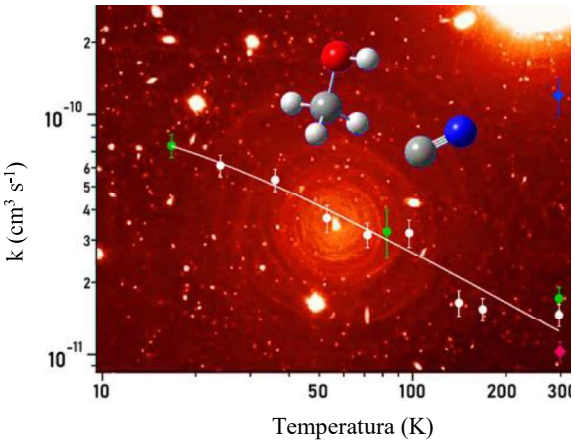



Figura 6. Velocidades de reacción respecto a la temperatura (16.6–296 K) para el metanol y el radical ciano (imagen original de Divita Gupta, 2019; adaptada y editada por el autor).

## ASPECTOS TERMODINÁMICOS

La energía libre de Gibbs y su relación con la segunda ley de la termodinámica se enfocan en los procesos espontáneos. Por lo general, su concepto se define a partir de la carga entrópica, es decir, $T\Delta S_{univ} > 0$. Este signo se determina cuando ocurre una reacción; sin embargo, resulta bastante difícil determinar $\Delta S_{univ}$ (ver ecuación 1).

$$T\Delta S_{univ} = -\Delta H_{sist} + T\Delta S_{sist} > 0 \qquad \textbf{Ec } 1$$

**Ecuación 1.** Cálculo de la entropía del universo.

Donde $\Delta H_{sist}$ es la variación de la entalpía dentro del sistema y $T\Delta S_{sist}$ es la variación de la entropía del sistema multiplicada por la temperatura T, a una presión constante. Para la ecuación 1 se observa que al incluir otra función termodinámica que facilite el proceso de cálculo para concluir si una reacción se dará de forma espontánea da paso al uso de otras funciones de estado, como la entalpía y la energía libre del sistema, tomando en cuenta la temperatura.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \textbf{Ec}.2$$

**Ecuación 2**. Variación de la energía libre de Gibbs.

Al comparar la ecuación 1 y la ecuación 2, se ha reorganizado la expresión para el cambio de la entropía del universo. Aquí se observa cómo el proceso ya no se centra en la variación entrópica del universo, y el cambio de variable se inclina hacia el cambio de energía libre del sistema. Por esto, se considera que, a partir de la ecuación 2 un proceso espontáneo sucede cuando $\Delta G<0$ (I. R. Kennedy & Hodzic, 2021).

## TEORÍA CINÉTICA DE LOS GASES

La cinética química es el área de la química que relaciona la velocidad de las reacciones sugiriendo un movimiento o cambio dentro del sistema, esta teoría permite que la constante de velocidad tome en cuenta la teoría del estado de transición, la energía de activación y la temperatura, que finalmente son utilizadas para el cálculo de la (k) constante de velocidad (ver figura 7), la teoría cinética es utilizada para reacciones en segundo orden y primer orden (ver ecuación 3).

$$A + B \rightarrow C + D \quad \textbf{Ec}.\ 3$$

**Ecuación 3**. Expresión para el mecanismo de reacciones en segundo orden.

La expresión dada muestra las letras A y B como las concentraciones de los reactivos la cual permite analizar el efecto de la concentración de los reactivos sobre la velocidad de la

reacción a partir de la ecuación 4 en donde se observa una dependencia de la velocidad inicial con las concentraciones iniciales.

$$V = k\,[A]^X[B]^Y \quad \textbf{Ec.}\ 4$$

**Ecuación 4.** Ley de la velocidad.

Donde X y Y son números que se pueden determinar con procesos experimentales V la velocidad y k la constante de velocidad los coeficientes X, Y especifican las relaciones entre las concentraciones A y B y la velocidad de reacción.

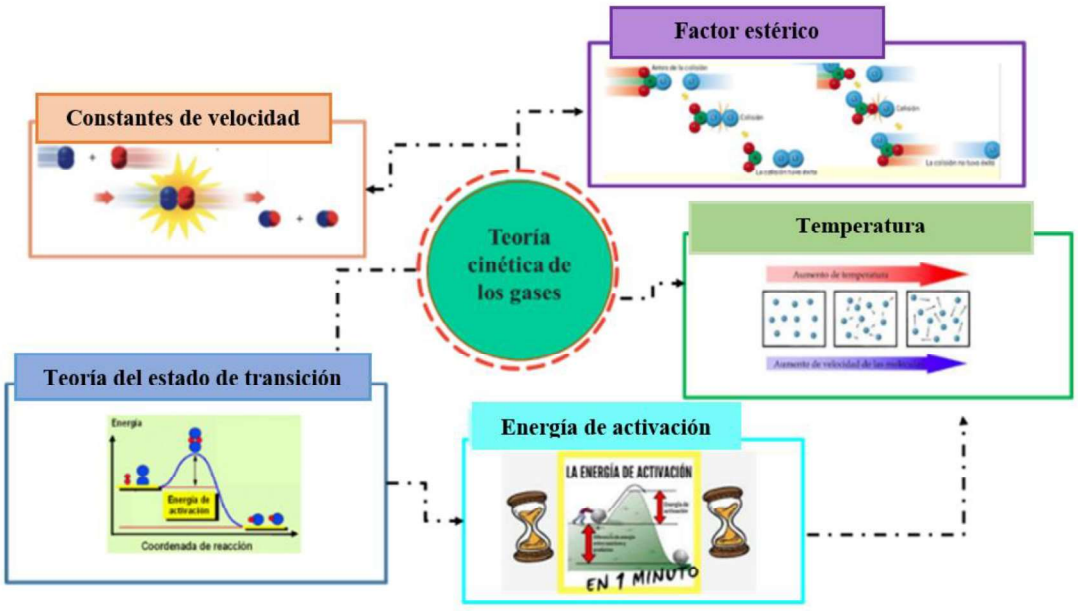



Figura 7. Conceptos que abarcan la teoría cinética de los gases (imagen adaptada por el autor).

## TEORÍA ESTADO DE TRANSICIÓN

Henry Eyring, en 1935 desarrolló la teoría del estado de transición. Es básicamente una teoría para reacciones adiabáticas electrónicas, es decir, reacciones que ocurren en una sola superficie de energía potencial (Bao & Truhlar, 2017).

Esta teoría permitió que Svante Arrhenius propusiera su postulado, enfocado principalmente en la teoría de la disociación electrolítica, generando así la ecuación de Arrhenius, que describe cómo la velocidad de una reacción química dependiente de la temperatura. El principio de esta teoría indica que, cuando las moléculas de los reactivos se aproximan, presentan diferentes frecuencias alrededor del punto estacionario de alta energía. Asimismo, experimentan una deformación y dan lugar a un estado intermedio de alta energía y corta duración, formado por todos los átomos implicados en la reacción a este fenómeno se le denominó estado de transición (Viegas, 2023).

Un precedente claro, es el uso de la ecuación de Arrhenius en función de la temperatura para el análisis de la evolución de sistemas gaseosos que reaccionan para formar moléculas de agua (González, 2004).

## ENERGÍA LIBRE DE ACTIVACIÓN

Para entender qué es la energía de activación, se debe tener en cuenta el principio de mínima energía. Este explica cómo los sistemas moleculares tienden a evolucionar en el sentido en el que disminuye su energía potencial. A veces, aunque el valor energético de los productos de la reacción sea inferior al de los reactivos, el sistema no evoluciona espontáneamente, asi que, es necesario una energía inicial para poner en marcha la reacción, esta energía se conoce

como la energía libre de activación $\Delta G^{\ddagger}$ (ver figura 8) y se emplea en la ruptura de los primeros enlaces, proceso en el que se libera la energía necesaria para que la reacción continúe por sí misma denominado estado de transición (De Caprariis et al., 2012).

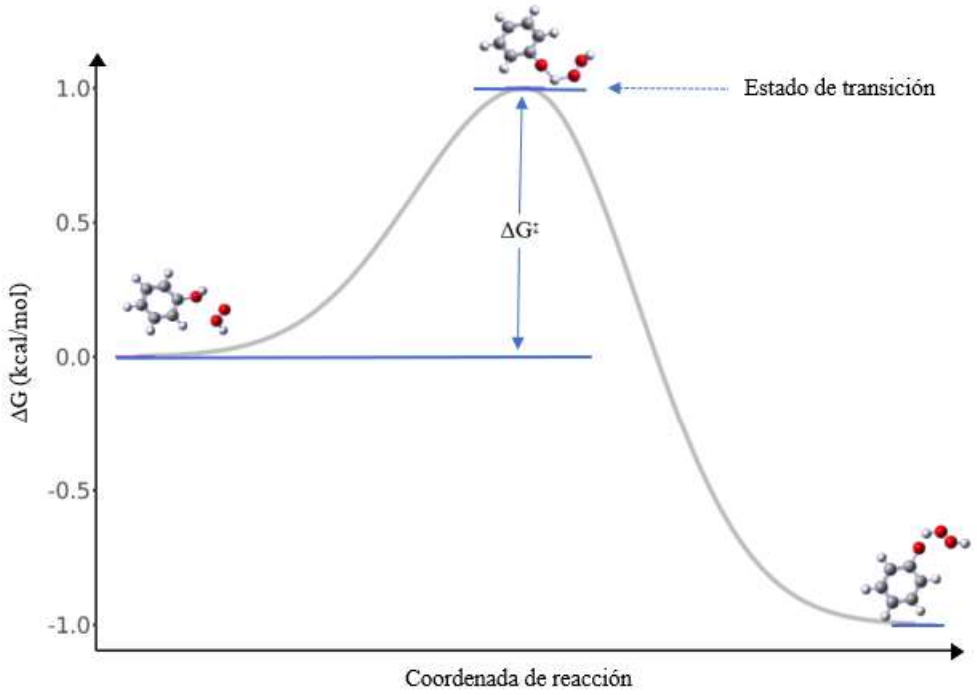



Figura 8. Diagrama de energía (imagen original de E. de L. M. [s.f.]), adaptada y editada por el autor.

## CONSTANTES DE VELOCIDAD

Las velocidades de reacción en fase gaseosa se basan en el hecho de que las moléculas del reactivo deben encontrarse y que la reacción solo tiene lugar si las moléculas poseen una energía libre de reacción negativa. Para que dicha reacción sea considerada espontánea. a partir de la diferencia de energía entre reactivos y el complejo activado, se calcula el estado de transición con el que, respectivamente, se halla la velocidad de reacción en los sistemas propuestos, en este caso exotérmicos (I. Kennedy et al., 2019).

$$k_2 = \frac{k_B}{h} * e^{-\frac{\Delta G^{\ddagger}}{TR}} \qquad \textbf{Ec 5}$$

**Ecuación 5**. Ecuación de Arrhenius modificada

Constante de velocidad en segundo orden ($k_2$), Constante de Boltzmann ($k_B$), temperatura en Kelvin (T), constante de Planck (h), energía libre de activación ($\Delta G^{\ddagger}$) y la constante de los gases ideales (R) (Tony & Mansour, 2019) .

En las nubes moleculares, la gravedad, la presión y la baja temperatura hacen que las moléculas estén cerca. Estas, al ser perturbadas por el hidrógeno ionizado proveniente de la región HII (Hidrogeno ionizado) generan una energía de activación para que ocurra una reacción efectiva, Esto sucede al mezclarse la densidad de una región HII con la de una nube molecular; se produce una mezcla de gases y moléculas debido al movimiento aleatorio provocando colisiones efectivas y no efectivas dentro del sistema (Sahu et al., 2021a).

## TEORÍA DEL ORBITAL MOLECULAR

La teoría del orbital molecular (*Molecular Orbital Theory,* TOM) es una propuesta de la mecánica cuántica que fue diseñada para explicar cómo los enlaces en las moléculas presentan características de tipo enlazante y antienlazante. A priori, el solapamiento muestra que un orbital enlazante tiene menor energía y mayor estabilidad que los orbitales atómicos que lo formaron ver figura 9.

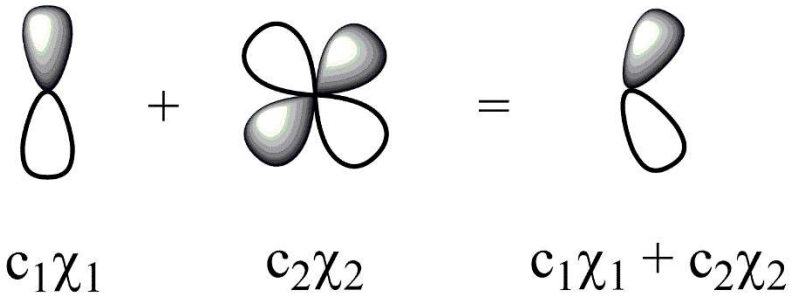



Figura 9. Polarización de una función p (c2) por la adición de una función d (c1).

Por otro lado, un orbital antienlazante presenta mayor energía y menor estabilidad que los orbitales atómicos que lo forman. En otras palabras, la formación de un enlace covalente promueve la estabilidad a partir del acomodo dentro de la nube de electrones (ver Figura 10), representada a partir de las imágenes de contorno (Jean, 1993).

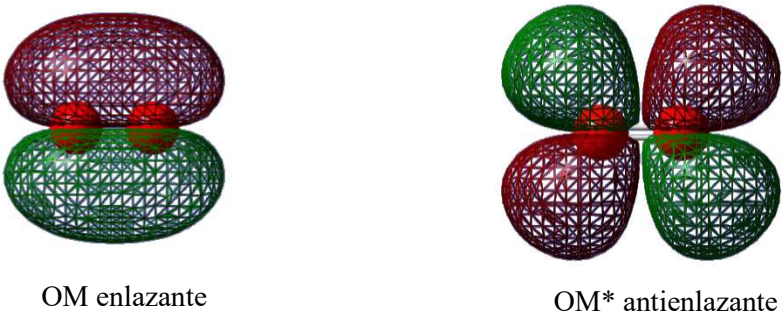



Figura 10. Diagrama de orbitales moleculares y atómicos, antienlazante (OM*) y enlazante (OM), para el oxígeno molecular (imagen original de Pearson Education; adaptada y editada por el autor).

## ESTADOS ELECTRONICOS EXITADOS

En la Figura 11 se observa el proceso que ocurre cuando un fotón es absorbido por una molécula. El electrón que se encuentra en el orbital más ocupado (*highest occupied molecular orbital*, HOMO) es excitado, promoviendo un electrón a un estado de mayor energía (*single occupied molecular orbital*, SOMO). Este generalmente se presenta en la brecha HOMO-

LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital,* LUMO), adquiriendo un carácter más reactivo. Durante esta transición, el espín electrónico debe conservarse. Así, si el estado basal de la molécula excitada es un estado singlete ($S_0$), el estado excitado producido por la transición es un estado singlete superior ($S_n$), con todos los espines electrónicos apareados y multiplicidad igual a 1 tras la transición, la molécula puede encontrarse en cualquiera de los niveles vibracionales permitidos del estado electrónico $S_n$, decayendo muy rápidamente (en aproximadamente $10^{-13}$ s) al estado vibracional de menor energía del estado $S_n$, denominado redistribución vibracional o estado relajado (Fleming, 2010 Yu et al., 2022).

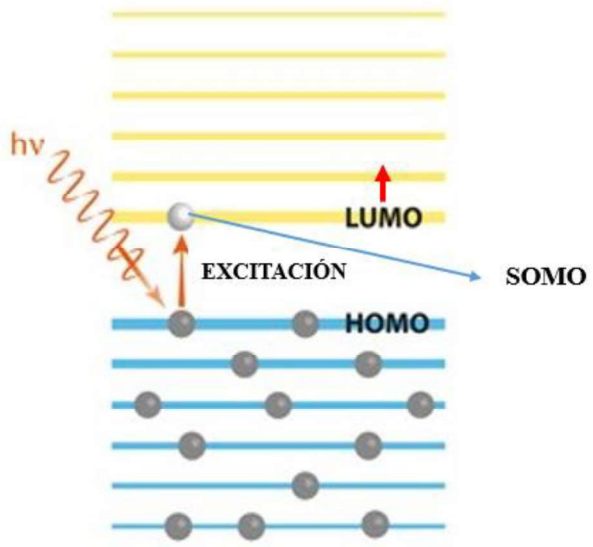



Figura 11. HOMO - LUMO: Fundamentos de la teoría del orbital molecular (imagen adaptada por el autor).

En el medio interestelar, las moléculas y los cúmulos aislados se pueden explicar a partir del diagrama de Jablonsky, el cual describe cómo reaccionan los electrones cuando se excitan con radiación, liberando energía a través de fragmentación y emisión de electrones (ver

Figura 12). La RF (fluorescencia recurrente) proporciona a priori una relajación rápida y protección contra la fragmentación (M.A. Allodi, 2013). Un precedente claro es el estudio de la región denominada Orión, que está bañada por la luz ultravioleta de las estrellas del cúmulo del Trapecio. Es un área de intensa actividad, con formación de estrellas y astroquímica. La radiación en este espacio erosiona el gas y el polvo de la nebulosa en un proceso conocido como fotoevaporación (Sahu et al., 2021b).

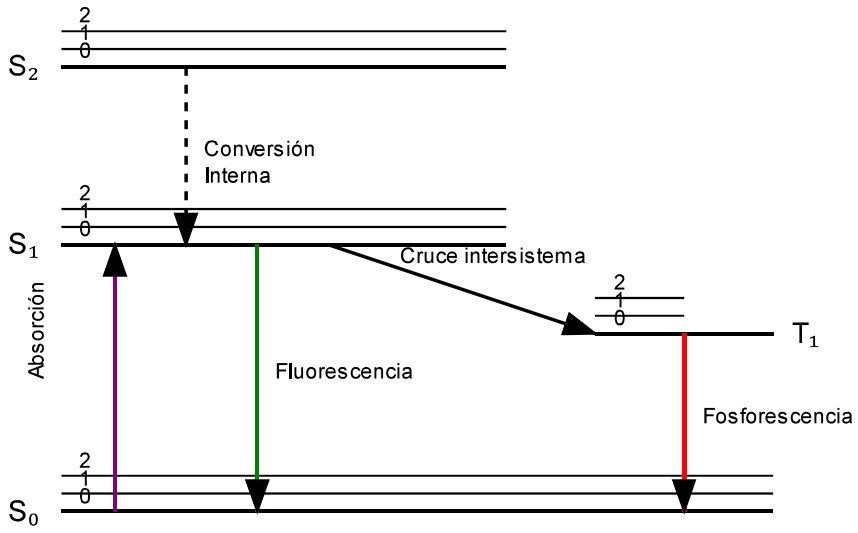



Figura 12. Diagrama de Jablonsky (imagen original de Joseph R. Lakowicz y colaboradores; adaptada y editada por el autor).

## RADICALES Y DI-RADICALES

La reactividad de los radicales demuestra que los enlaces simples covalentes propuestos en la ley del octeto de Lewis no contemplan especies como los carbenos y el oxígeno en su estado triplete. Es así que existen diferentes disposiciones para ejemplificar la química

presente en este tipo de especies: el estado singlete, el estado doblete y el estado triplete (Gerbig & Ley, 2013).

En este orden de ideas, las moléculas que contienen un electrón desapareado se denominan di-radicales, radicales libres o simplemente radicales. Cada electrón tiene un momento magnético y un número cuántico de espín de S = 1/2 con componentes magnéticos $M_s$ = +1/2 y $M_s = -1/2$ (Power, 2003 Stuyver et al., 2019).

## CÁLCULOS

### ENERGÍA LIBRE DE REACCIÓN

Tomando en cuenta la ecuación 3, es posible considerar la variación de energía libre de reacción ($\Delta G_r$) a partir de la ecuación 6, ya que es el cambio de $\Delta G_r$ cuando se lleva a cabo en condiciones estándar. En este caso, para reacciones en fase gaseosa, la condición que permite este proceso es la presión (1 atm). Así que, cuando los reactivos en fase estándar se convierten en productos, y el resultado de $\Delta G_r$ es un valor negativo, significa que la reacción es un proceso espontáneo en condiciones estándar. Cabe aclarar que un proceso espontáneo no indica nada acerca de la velocidad real del proceso, ya que puede permanecer sin cambio durante mucho tiempo en ausencia de energía.

$$\Delta G_r = G_{Productos} - G_{Reactivos} \qquad \textbf{Ec } 6$$

**Ecuación 6.** Energía libre de reacción

## FORMULACIÓN TERMODINÁMICA DEL ESTADO DE TRANSICIÓN

La energía libre de Gibbs de activación ($\Delta G^{\ddagger}$) se formula termodinámicamente dentro de la teoría del estado de transición, ya que permite establecer una relación cuantitativa entre la cinética química (velocidad de reacción) y la termodinámica del proceso a partir de esta función de estado.

$$\Delta G^{\ddagger} = G_{\text{Complejo}} - G_{\text{Reactivos}} \qquad \textbf{Ec 7}$$

**Ecuación 7**. Energía libre de activación.

La ecuación 7 define la relación matemática de la energía libre de activación ($\Delta G^{\ddagger}$), que es una medida fundamental en la teoría del estado de transición. Muestra que $\Delta G^{\ddagger}$ es igual a la resta entre la energía libre de Gibbs del complejo activado (G complejo) menos la energía libre de Gibbs de los reactantes ver figura 13.

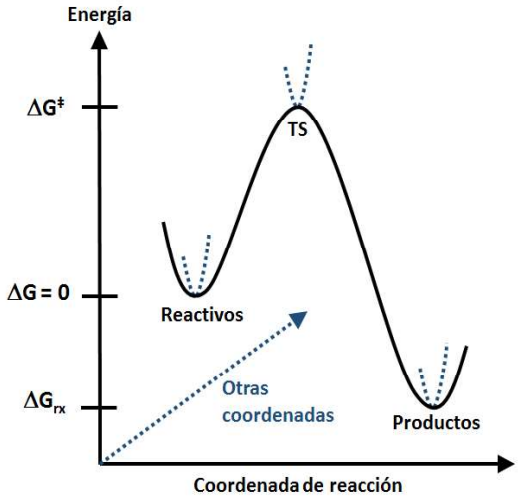



Figura 13. Ilustración esquemática de un camino de reacción.

## TEORÍA DE LOS FUNCIONALES DE LA DENSIDAD DFT

Existen diferentes métodos mecano-cuánticos para resolver problemas químicos. Dentro de estos, se encuentra la teoría del funcional de la densidad (*Density Functional Theory*, DFT), que permite completar un modelo teórico a partir del cálculo de los procesos termodinámicos. Además, es posible realizar un estudio de reactividad eficiente a la hora de proponer un mecanismo de reacción. DFT requiere la elección de un funcional de correlación de intercambio para la descripción precisa de un sistema molecular. Los funcionales de correlación de intercambio son construidos por la comunidad científica de acuerdo con las características químicas de las moléculas implicadas o del medio ambiente (Hu & Chen, 2021 Sánchez, 2011).

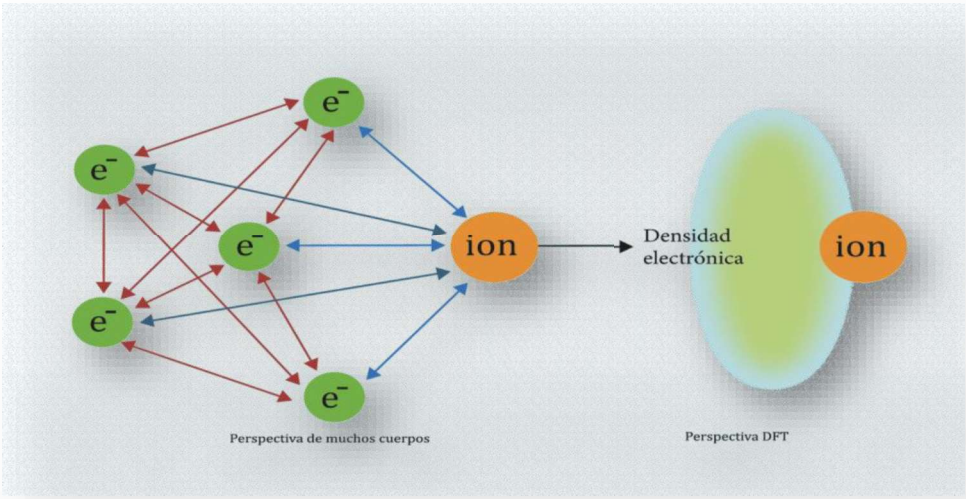



Figura 14. Teoría Funcional de densidad: Un enfoque cuántico

DFT, parte del teorema de Hohenberg-Kohn, demuestra cómo la densidad electrónica del estado basal determina el potencial núcleo-electrón. Por esto, se utiliza para describir y calcular las propiedades electrónicas y estructurales de sistemas atómicos y moleculares.

Asimismo, se emplea para obtener la energía y otras propiedades de un sistema a partir de un número de electrones. Es así que la aproximación de Kohn y Sham (ver Ecuación 8) describe la energía electrónica del estado basal, expresándola como un funcional de la densidad electrónica, tal como se observa en la Figura 14 (Burke, 2012 Rimola et al., 2022).

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_{ni}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ne}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + \Delta T\,[\rho(\mathbf{r})] + \Delta V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$$

**Ecuación 8.** Aproximación matemática de Kohn y Sham. **Ec**.8

Donde $T_{ni}[\rho(r)]$ es la cinética para un sistema de electrones que no interaccionan, $V_{ne}[\rho(r)]$ se presenta como el potencial externo, $V_{ee}[\rho(r)]$ es la repulsión electrón-electrón clásica, y los otros dos términos son 1 la correlación a la energía cinética por la interacción de electrones y 2 las correcciones no clásicas a la energía de repulsión electrón-electrón. La ecuación 8 se puede representar como la densidad en términos moléculas, tomando la forma de la ecuación 9

$$E[\rho(\mathbf{r})]\sum_{i}^{N}\left(\left\langle \chi_i \left| -\frac{1}{2}\nabla_i^2 \right| \chi_i \right\rangle - \left\langle \chi_i \left| \sum_{k}^{nuclei} \frac{Z_\kappa}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_\kappa|} \right| \chi_i \right\rangle\right) + \sum_{i}^{N}\left\langle \chi_i \left| -\frac{1}{2}\int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right| \chi_i \right\rangle + E_{xc}\,[\rho(\mathbf{r})] \qquad \textbf{Ec}.9$$

**Ecuación 9**. Densidad en términos de moléculas

Donde N y nuclei corresponden al número de electrones y núcleos, respectivamente, asociando la función de onda a un determinante de Slater.

$$\rho = \sum_{i=1}^{N} \langle \chi_i | \chi_i \rangle \qquad \textbf{Ec}.10$$

**Ecuación 10.** Orbitales moleculares formados como una combinación lineal de funciones base

Donde el $\chi i$ de la ecuación 10 son los orbitales moleculares formados como una combinación lineal de funciones base. Y los términos $\Delta T + \Delta V_{ee}$ se reúnen en Exc $[\rho(\mathbf{r})]$, que se denomina la energía de intercambio-correlación. La expresión matemática exacta de Exc es

desconocida, y el esfuerzo asociado al desarrollo de DFT, Corresponde a la determinante de funciones de la densidad que determinan el valor de Exc de una forma aproximada, por lo general para sistemas de capa abierta (Cramer, 2003).

**FUNCIONES BASE**

Las funciones base, conocidas como orbitales tipo Slater (STO) y de tipo gaussiano (GTO), representan los orbitales moleculares (ver figura 15). Estas funciones influyen generalmente en la exactitud con la que se representa un sistema molecular a partir de los cálculos de la estructura electrónica. Así, para este trabajo se utilizó GTO, abarcando la contracción, funciones base y las funciones base de Pople (Martin, 2003).

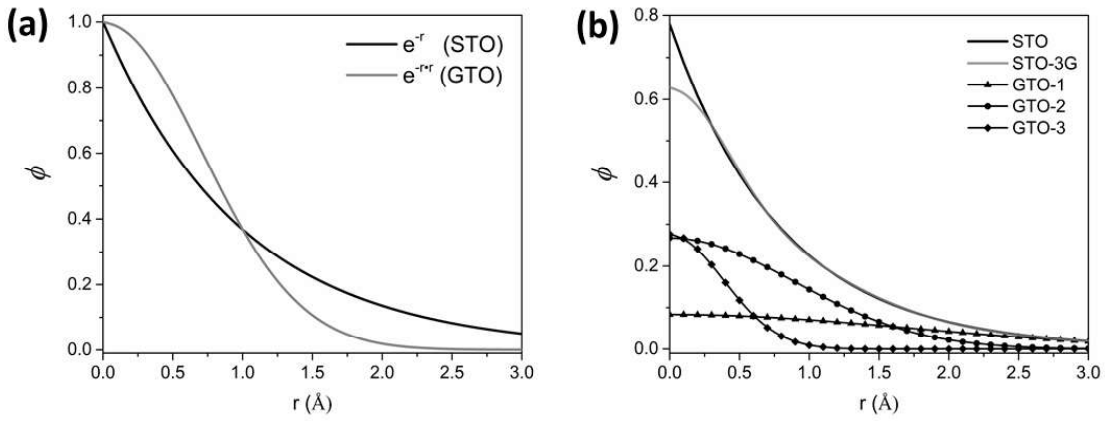



Figura 15. Comportamiento de las funciones STO y GTO. (a) Comparación de entre una función STO y una función GTO. (b) Construcción de una función STO-3G por la suma de tres funciones GTO (GTO-1, GTO-2 y GTO-3) y comparación con una función STO.

**ORBITALES DE TIPO GAUSSIANO: GTO**.

Las funciones de tipo gaussiano son esenciales en la química teórica y se utilizan para describir la densidad de electrones en átomos y moléculas. Estas funciones describen el

comportamiento cuántico de los electrones, en la química computacional, las funciones de tipo gaussiano se utilizan para construir un conjunto de bases, que por lo general son combinaciones lineales (M05-2X/6-31+G*) de estas funciones (Cha et al., 2023). Por ejemplo, se puede utilizar GTO para calcular la energía de activación de una reacción, generando las probabilidades para que ocurra una reacción química. Esto es importante ya que, normalmente, estas interacciones se consideran centradas en los núcleos, ajustando la descripción de un enlace entre átomos no enlazados y mejorando las interacciones de Van der Waals (Gamez-Garcia & Galano, 2017) .

**FUNCIONAL**

La función M05-2X combina DFT con la teoría del intercambio-correlación de Lee, Yang y Parr. Esta función se utiliza para predecir propiedades moleculares y reactividad química en sistemas orgánicos (Josa et al., 2013). El método M05-2X es especialmente adecuado para sistemas con átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno, ya que tiene en cuenta las interacciones electrostáticas, la polarizabilidad y la dispersión de London. También se utiliza en cálculos de equilibrio ácido-base, cinética y termodinámica de reacciones químicas (Krishnan et al., 1980; H).

**FUNCIONES BASE DE POPLE**

Las bases de Pople son funciones de valencia utilizadas en cálculos de estructura electrónica en donde la nomenclatura provee información al esquema de contracción para 6-31+G* el primer número indica el número de primitivas utilizadas para funciones contraídas de los orbitales atómicos internos y los números después del guion, indican el número de primitivas que se utilizan para representar los orbitales atómicos de valencia ya que solo hay dos

números después del guion siendo las funciones base DZ también incluye el símbolo "+" este indica que se han agregado funciones difusas adicionales al conjunto básico para mejorar su precisión, mientras que el símbolo "*" indica que se han agregado funciones de polarización a algunos de los orbitales (Pitman et al., 2023).

## SUPERFICIE DE ENERGÍA POTENCIAL (PES)

El cálculo de la superficie de energía potencial *(potential energy scan*, PES) es uno de los conceptos más importantes en la química computacional, ya que representa la relación entre la energía del sistema químico y su geometría (es decir, las posiciones de los átomos). Este concepto es de gran interés, ya que puede proporcionar información útil sobre las propiedades químicas y la reactividad de sistemas químicos, que permiten calcular los estados de transición dentro de los mecanismos de reacción (Kwon et al., 2021 Guo et al., 20G21). Por ejemplo, en la figura 16 se observa una superficie de energía potencial para la expulsión del átomo de oxígeno desde un peróxido intermediario. El scan relajado permitió encontrar un máximo que conecta reactivos con productos, el cual puede ser utilizado como una estructura de partida para calcular un estado de transición siguiendo el flujo de trabajo esquematizado en la figura 16.

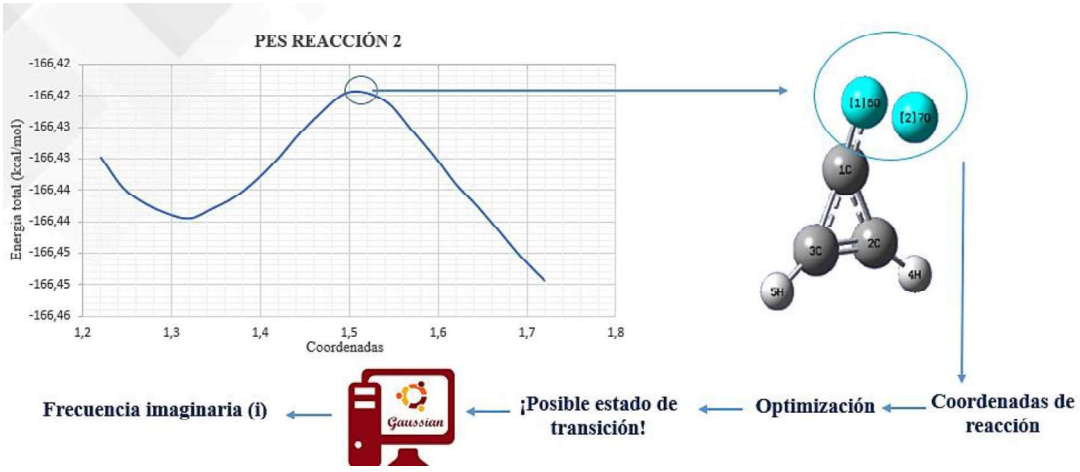



Figura 16. Escaneo total de energía potencial. Imagen original de Gaussian View 05 (2024). Adaptada y editada por el autor.

## EFECTO TÚNEL

El efecto túnel es importante en muchas reacciones químicas. En la teoría del estado de transición, se asume que la coordenada de reacción es separable de los demás grados de libertad. El túnel se incluye multiplicando la constante de velocidad, asumiendo que se presenta una corrección cuántica del movimiento de la coordenada de reacción (túnel) a una temperatura T específica. Además, la corrección cuántica del movimiento de la coordenada de reacción debe tener en cuenta la reflexión no clásica a energías por encima de la altura de la barrera, así como la transmisión no clásica a energías por debajo de la altura de la barrera. La región de túnel domina el promedio térmico en las condiciones típicas en las que se ha empleado la corrección cuántica. En muchos casos, es suficiente utilizar aproximaciones simples basadas en barreras de energía potencial parabólicas o del tipo Eckart (ver figura 17) que brindan una solución matemática, la cual representa un cambio significativo en la constante de velocidad (Garrett & Truhlar', 1979).

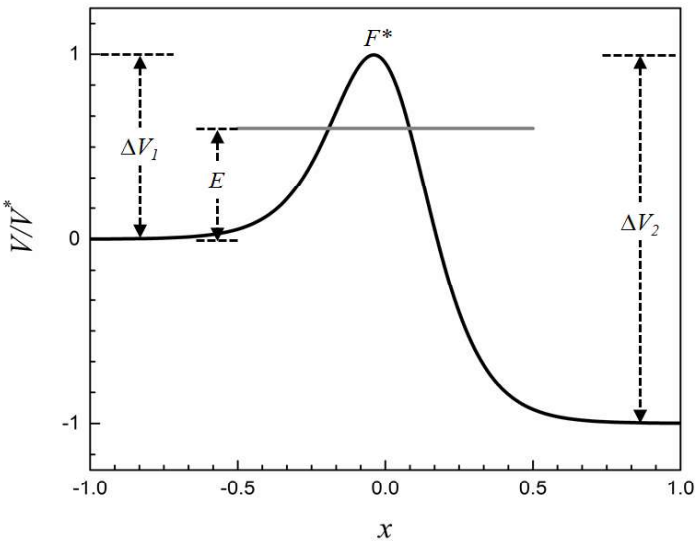



Figura 17. Función asimétrica de Eckart.

## OBJETIVOS

### OBJETIVO GENERAL

Evaluar *in silico* los parámetros termodinámicos de la energía libre de activación en reacciones químicas ion- molécula y molécula-radical en el medio interestelar en un rango de (20 a 300 K).

### OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Optimizar las geometrías de menor energía de las especies químicas ($CH_4$, $CD_4$. c-$C_3H_2$) y (SO, $O_2$. y $OH^{\bullet}$) mediante DFT (Teoría funcional de densidad)
- Calcular las energías de activación para las reacciones propuestas (Ion - molécula y molécula-radical)

- Calcular las funciones termodinámicas del estado de transición para las reacciones propuestas (Ion- molécula y molécula-radical)

## METODOLOGÍA

La metodología que se ha empleado en este trabajo de grado se basa en libros como: Química Física (Atkins 2000), Química Cuántica, (Bertrán et al. 2000), Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models (Cramer 2003).

### EQUIPOS Y SOFTWARE

• Software Gaussian 09 Interfase grafica GaussView 5.0

• Computador HP LV19114 RAM. Intel (R) Core (TM) i5-3470S CPU @ 2.90GHz del departamento de química.

• Microsoft Excel

• Mendeley Elsevier

### CARACTERÍSTICAS DEL MÉTODO

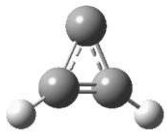
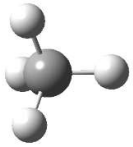
Se emplearon las interfaces de GAUSSIAN 09 y GAUSS VIEW 5.0, en donde se realizaron las estructuras en 2D de las reacciones propuestas, obteniendo una salida de archivo (.gjf). Los sistemas estudiados se calcularon utilizando la metodología del funcional de la densidad

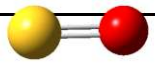
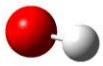
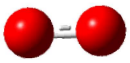
(DFT), en concreto con el funcional M05-2X y el conjunto de funciones base de Pople 6-31+G*, que incluye funciones de polarización para todos los átomos.

## OPTIMIZACIÓN GEOMÉTRICA Y ENERGÍAS DE RADICALES Y MOLÉCULAS NEUTRAS

Se realizó el cálculo de las geometrías optimizadas (OPT), longitudes de enlace, ángulos de enlace, ángulos diedros y momentos dipolares. Se calcularon las energías libres de Gibbs y se realizó un análisis termodinámico (FREQ) en el nivel de cálculo M05-2X/6-31+G*. Se consideraron las cargas y multiplicidades adecuadas para cada sistema, según se especifica en la Tabla 2 y 3. La optimización geométrica permitió obtener las estructuras estables de las moléculas que ayudaron a definir las reacciones seleccionadas (ver tabla 4), mientras que el cálculo de frecuencias proporcionó información sobre las energías. Esto se llevó a cabo utilizando Gaussian 09 y empleando el método de Teoría del funcional de la densidad (DFT).

**Tabla 2.** Estructuras seleccionadas, optimizadas con el método M05-2X/6-31+G*.

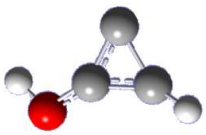
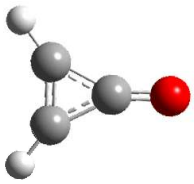
| | |
|---|---|
|  | Ciclopropenilideno c-$C_3H_2$. multiplicidad singlete, carga 0 y peso molecular 38.015g/mol |
|  | Metano $CH_4$ multiplicidad singlete, carga 0 y peso molecular 16.031 g/mol |
| | Monóxido de azufre SO multiplicidad triplete, carga 0 y peso molecular 47.966 g/mol |

| | |
|---|---|
|  | |
|  | Radical hidroxilo $OH^{\bullet}$ multiplicidad doblete, carga 0 y peso molecular 17.000 g/mol |
|  | Oxígeno molecular O multiplicidad triplete, carga 0 y peso molecular 31.98983 g/mol |

## OPTIMIZACIÓN GEOMÉTRICA Y ENERGÍAS DE LOS PRODUCTOS

A partir del programa GaussView, se construyeron las moléculas tridimensionales, partiendo de geometrías previas no optimizadas. Se optimizaron las geometrías de los productos, obteniendo longitudes de enlace, ángulos de enlace, ángulos diedros y momentos dipolares, evolucionando las posiciones atómicas hasta alcanzar el mínimo energético. Se realizó un análisis vibracional con el fin de confirmar que las estructuras corresponden a un mínimo en la superficie de energía potencial.

**Tabla 3**. Productos optimizados con el método M05-2X/6-31+G*

| | |
|---|---|
|  | c-$C_3HOH$ multiplicidad singlete, carga 0 y peso molecular 54.010 g/mol |
|  | Ciclopropenona c-$C_3H_2O$ multiplicidad singlete, carga 0 y peso molecular 54.010 g/mol |

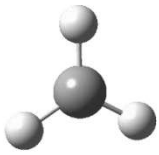
| | |
|---|---|
|  | Agua $H_2O$ multiplicidad singlete, carga 0 y peso molecular 18.010 g/mol |
|  | Radical metil $CH_3^{\bullet}$ multiplicidad doblete, carga 0 y peso molecular 15.023 g/mol |
|  | Oxígeno atómico O multiplicidad triplete, carga 0 y peso molecular 15.994 g/mol |
|  | Azufre atómico S multiplicidad triplete, carga 0 y peso molecular 32.066 g/mol |
|  | Hidrógeno atómico H multiplicidad doblete, carga 0 y peso molecular 1.007 g/mol |

**Tabla 4.** Reacciones seleccionadas para el estudio metodológico.

| **Reacciones seleccionadas** | | | |
|---|---|---|---|
| **Reacción 1** | $c\text{-}C_3H_2 + O_2$ | $\rightarrow$ | $c\text{-}C_3H_2O + O$ |
| **Reacción 2** | $c\text{-}C_3H_2 + SO$ | $\rightarrow$ | $c\text{-}C_3H_2O + S$ |
| **Reacción 3** | $c\text{-}C_3H_2 + OH^{\bullet}$ | $\rightarrow$ | $c\text{-}C_3HOH + H$ |
| **Reacción 4** | $CH_4 + OH^{\bullet}$ | $\rightarrow$ | $CH_3^{\bullet} + H_2O$ |
| **Reacción 5** | $CD_4 + OH^{\bullet}$ | $\rightarrow$ | $CD_3^{\bullet} + HDO$ |

## ESCANEO DE ENERGÍA POTENCIAL (PES)

Se realizó un escaneo relajado de la superficie de energía potencial (PES) para la reacción 1, entre oxígeno en estado triplete ($O_2$) y ciclopropenilideno ($c\text{-}C_3H_2$) en estado singlete. Este proceso se llevó a cabo utilizando el comando Opt=modredundant y seleccionando los

átomos que asociados a la coordenada de reacción que dan origen a los productos. Además, se realizaron escaneos similares para las reacciones 2 y 3. Todos los cálculos se efectuaron con el método (DFT) en el nivel de cálculo M05-2X/6-31+G*

## ESTRUCTURA Y ENERGÍA DE LOS ESTADOS DE TRANSICIÓN

Se verificó si las estructuras corresponden a máximos en la superficie de energía potencial (PES) y se tomaron los posibles estados de transición. A estos se les realizó el cálculo de optimización y energías en el nivel de teoría M05-2X/6-31+G*. La identidad de los estados de transición se confirmó con el número de frecuencia imaginarias.

## CÁLCULO DE COORDENADAS INTRÍNSECAS DE REACCIÓN

Esto se realiza para confirmar que el TS obtenido conecta apropiadamente reactivos y productos. En algunos casos, puede ser que no sea el caso, por eso es importante realizar el cálculo.

## CÁLCULO DE ORBITALES MOLECULARES

Se calcularon los OM y se extrajeron las imágenes de contorno SOMO, HOMO y LUMO de las 5 reacciones propuestas. Debido a la interfaz del programa, se realizó el cálculo complementario 6-31+G(d) ROM05-2X para observar el solapamiento de los intermediarios apropiadamente a partir de los contornos brindados por GaussView.

## CÁLCULO DE CONSTANTES DE VELOCIDAD Y ENERGÍA LIBRE DE ACTIVACIÓN

Para obtener la constante de velocidad de los cinco sistemas propuestos, se utilizó la ecuación 5 y, con la ecuación 7 se determinó la energía libre de activación (ΔG‡).

## CÁLCULO DE EFECTO TÚNEL

Se realizó el cálculo de tunelización para las reacciones 3, 4 y 5 a partir de las entalpías de reacción, entalpías de activación, masas reducidas, constantes de fraccionamiento y frecuencia imaginaria de las 5 reacciones propuestas.

# RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

## REACCIÓN 1 $c\text{-}C_3H_2 + O_2 \rightarrow c\text{-}C_3H_2O + O$

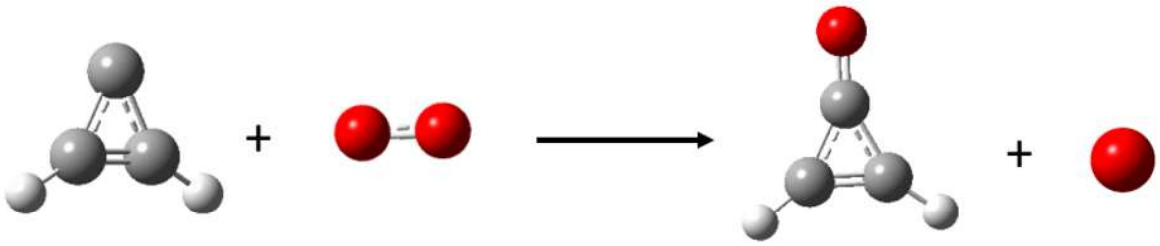


Figura 18. Ractivos y productos para la reacción 1

Las moléculas de ciclopropenilideno ($c\text{-}C_3H_2$) y oxígeno molecular ($O_2$) fueron sujetas a cálculos de optimización y frecuencia en el nivel de teoría M05-2X/6-31+G* con el fin de establecer su estructura de menor energía.

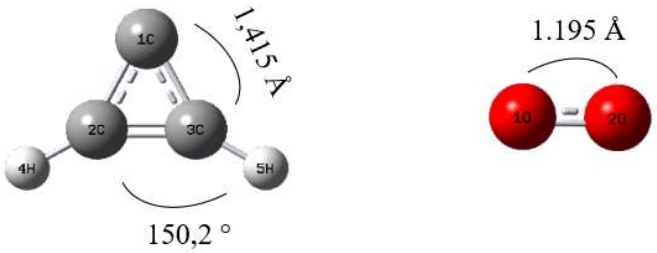



Figura 19. Molécula de ciclopropenilideno c-C3H2 y O2 optimizada.

El ciclopropenilideno (c-$C_3H_2$) presenta multiplicidad singlete y una carga de cero. Por otro lado, las distancias entre átomos, como el C1 y C2, son de 1.415 Å (ver tabla 5 y figura 19), siendo cercanas a los valores reportados por Muhasina y colaboradores (1.427 Å) (Muhasina et al., 2021).

**Tabla 5**. Distancias de enlace. ángulo de enlace y momento dipolar para el ciclopropenilideno (c-$C_3H_2$)

| Parámetro | Método M05-2X/6-31+G* | Valor reportado | Diferencia |
|---|---|---|---|
| **Momento dipolar** | 3.516 µ | 3.411-3.602 µ | 0.106-0.085 µ |
| **C2-C3 (R)** | 1.326 Å | 1.331 Å | 0.002 Å |
| **C2-H4 (R)** | 1.078 Å | 1.078 Å | 0 Å |
| **C3-H5 (R)** | | | |
| **C1-C2 (R)** | 1.415 Å | 1.427 Å | 0.012 Å |
| **C1-C3 (R)** | | | |
| **H5-C2-C3 (A)** | 150.2 ° | 149.6 ° | 0.6 ° |

**Tabla 6**. Distancias de enlace y momento dipolar calculados para el oxígeno molecular $O_2$

| Parámetro | Método M05-2X/6-31+G* | Valor reportado | Diferencia |
|---|---|---|---|
| Momento dipolar | 0 µ | 0 µ | 0 µ |
| O1-O2 (r) | 1.195 Å | 1.205 Å | 0.014 Å |

En la tabla 6 se observa que la longitud de enlace para el oxígeno molecular en estado triplete ($O_2$) es de 1.195 Å la cual concuerda con la reportada (1.205 Å). Además, se detallan las longitudes de enlace calculadas para el oxígeno molecular con distintos conjuntos de bases en la bibliografía, las cuales varían desde 1.085 Å hasta 1.448 Å (Minaev & Panchenko, 2020).

Las estructuras del carbeno singlete c-$C_3H_2$ y oxígeno triplete $O_2$ que se agrupan en las tablas 5 y 6 no presentan diferencias significativas entre los valores bibliográficos y teóricos, en cuanto a distancias de enlace. Por otro lado, en los ángulos de enlace del c-$C_3H_2$ (solo en el ángulo α H5-C3-C2) se observa una diferencia de 0.06° una diferencia mínima. Adicionalmente, el c-$C_3H_2$ exhibe una deslocalización electrónica en los enlaces C-C (1.326 Å y 1.415 Å) lo que indica que la molécula demuestra dobles enlaces y situaciones intermedias que favorecen su reactividad. Por lo anterior, se tiene que sus productos se conformarían con los estados permitidos (ver tabla 7) (Ahmadvand et al., 2014a).

**Tabla 7.** Reacciones permitidas por espín para la reacción 1 c-$C_3H_2$ + $O_2$

| **Reactivos** | **Productos** | **espín** |
|---|---|---|
| **Singlete + triplete** | Singlete + triplete | Permitido |
| **Singlete + triplete** | Singlete | No permitido |

Para la reacción permitida se han estudiado sus posibles productos (p) ciclopropenona en estado singlete y oxígeno atómico en estado triplete.

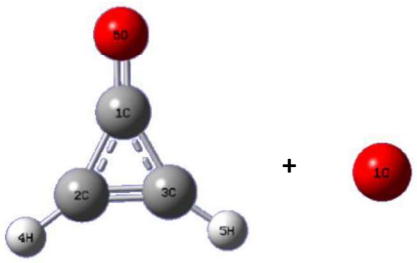



Figura 20. Molécula de ciclopropenona (c-$C_3H_2O$) y oxígeno atómico (O) optimizada.

Al realizar las optimizaciones, se observa que la molécula de ciclopropenona, es una cetona cíclica, la cual presenta una disposición plana, en la figura 20 se muestra la estructura optimizada para la ciclopropenona incluyendo la numeración de los distintos átomos, así como su disposición en la molécula.

La ciclopropenona (c-$C_3H_2O$) es un compuesto abundante en el MIS, fue observada por primera vez en la nube molecular Sagitario B2 por Hollis et al y posteriormente, se encontró en la nube molecular densa L1527 (Hollis et al., 2006).

**Tabla 8**. Distancias de enlace, ángulo de enlace y momento dipolar para la ciclopropenona c-$C_3H_2O$.

| **Parámetro** | **Método M05-2X/631+G*** | **Valor reportado** | **Diferencia** |
|---|---|---|---|
| **Momento dipolar** | 4.601 μ | 4.367 μ | 0.234 μ |
| **C1-O4 (R)** | 1.326 Å | 1.202 Å | 0.124 Å |
| **C1-H4 (R)** | 1.080 Å | 1.083 Å | 0.003 Å |
| **C3-H5 (R)** | | | |
| **C1-C2 (R)** | 1.426 Å | 1.431 Å | 0.005 Å |
| **C1-C3 (R)** | | | |
| **C2-C3 (R)** | 1.343 Å | 1.344 Å | 0.001 Å |
| **H5-C2-C3 (A)** | 144.5 ° | 144.2 ° | 0.30 ° |

Los datos de la molécula singlete c-$C_3H_2O$ que se agrupan en la tabla 8 no presentan diferencias significativas entre los valores bibliográficos y teóricos en cuanto a distancias de enlace. En contraste, el ángulo de enlace de la ciclopropenona (H5-C2-C3) 0.30 ° arroja una diferencia mínima. No obstante, presenta una disminución de 5.70 º respecto al c-$C_3H_2$ mencionada anteriormente. Asimismo, exhibe una deslocalización electrónica en sus enlaces de carbono, lo que permite inferir otras posibles estructuras para esta molécula. Ahora, si nos enfocamos en la estructura de la ciclopropenona (Figura 20) es una molécula orgánica con carácter prebiótico, ya que, hace parte de aquellas moléculas orgánicas que forman anillos con electrones π deslocalizados, y son estables. Para que una molécula sea aromática tiene que cumplir las reglas de Hückel (El Hadki et al., 2019). Así que, la molécula debe ser plana, tener 4n+2 electrones π, siendo n= 0,1,2,3 y tener los MO (orbitales moleculares) enlazantes y no enlazantes llenos y principalmente los MO antienlazantes* vacíos. En el caso del sistema de la ciclopropenona, se confirma una estructura plana, los MO enlazantes están llenos y los antienlazantes vacíos, tiene 2 electrones π, siendo n=0 y hay posibilidad de un movimiento electrónico a través del ciclo, es decir, no hay conjugación porque el C1 tiene hibridación $sp^2$ formando así una cetona cíclica (Gobre et al., 2023).

**Tabla 9.** Energía Gibbs de conformación de reactivos y productos para la reacción 1

| **R-especie 1** | **G hartree** | **R-especie 2** | **G hartree** |
|---|---|---|---|
| C-$C_3H_2$ | -115.3 | $O_2$ | -150.3 |
| **P-especie 1** | **G hartree** | **P-especie 2** | **G hartree** |
| C-$C_2H_3O$ | -190.6 | O | -75.0 |
| 1 hartree = 627.509 kcal/mol | | | |
| $\Delta G_r^\circ$ | | -19.658 | kcal/mol |

Tomando la energía mínima de formación (Gibbs) para reactivos (R) y productos (P), se obtiene la variación de la energía libre (ver ecuación 6) para el sistema propuesto. Se observa que la reacción es espontánea y, por tanto, exergónica en las condiciones a las que están sometidas las moléculas en las nubes moleculares (> 10 K), siguiendo el concepto de espontaneidad, las energías se calcularon con el funcional M05-2X y las funciones base de Pople 6-31+G* (ver tabla 9).

Con referencia a lo previamente explicado. Se realizó, un escaneo de energía potencial para encontrar la conformación de mayor energía más estable entre el rompimiento y la conformación de enlaces.

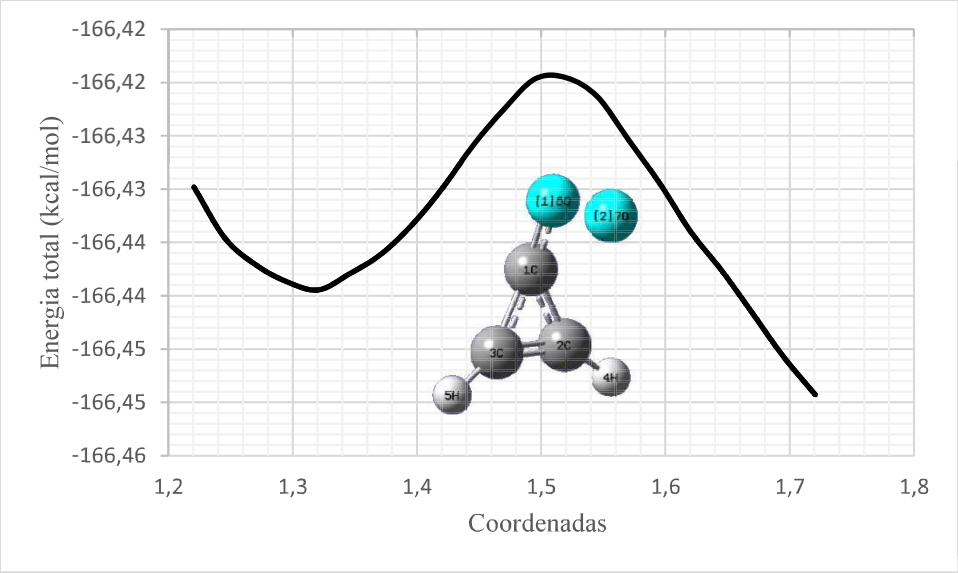



Figura 21. Escaneo de energía potencial para la ciclopropenona y el oxígeno atómico.

En el (PES) que se observa en la figura 21 se logra al examinar la selección de una coordenada de reacción propuesta, desde el oxígeno [2] O7 hasta el [1] O6 el PES generado en Gaussian 09 presentó 21 intermediarios para las coordenadas propuestas, el intermediario seleccionado de mayor energía (-166.41 kcal/mol) muestra una distorsión entre los enlaces de las

moléculas seleccionadas generando un punto estacionario que puede llegar a los productos propuestos (c-$C_3H_2O$ + O), lo anterior confirma que el escaneo soporta el dato expuesto en la tabla 9 sobre la espontaneidad de la reacción.

El resultado extraído del (PES) anteriormente descrito. Se Tomo, como intermediario para la reacción 1 y se generó el cálculo de frecuencias imaginarias (TS) con el fin de obtener la energía libre de activación a partir del cálculo de frecuencias en Gaussian.

Se obtiene una frecuencia imaginaria de 1035.52i $cm^{-1}$ a partir de intermediario, dando por entendido que se presenta un estado de transición a partir de la ruptura y formación de enlaces de los reactivos propuestos, así mismo el cálculo de energía libre, arroja un dato de -265.60 Hartree el cual a partir de la ecuación 7 permite calcular la energía libre de activación (ver figura 22), obteniendo 26.01 kcal/mol (ver tabla 10).

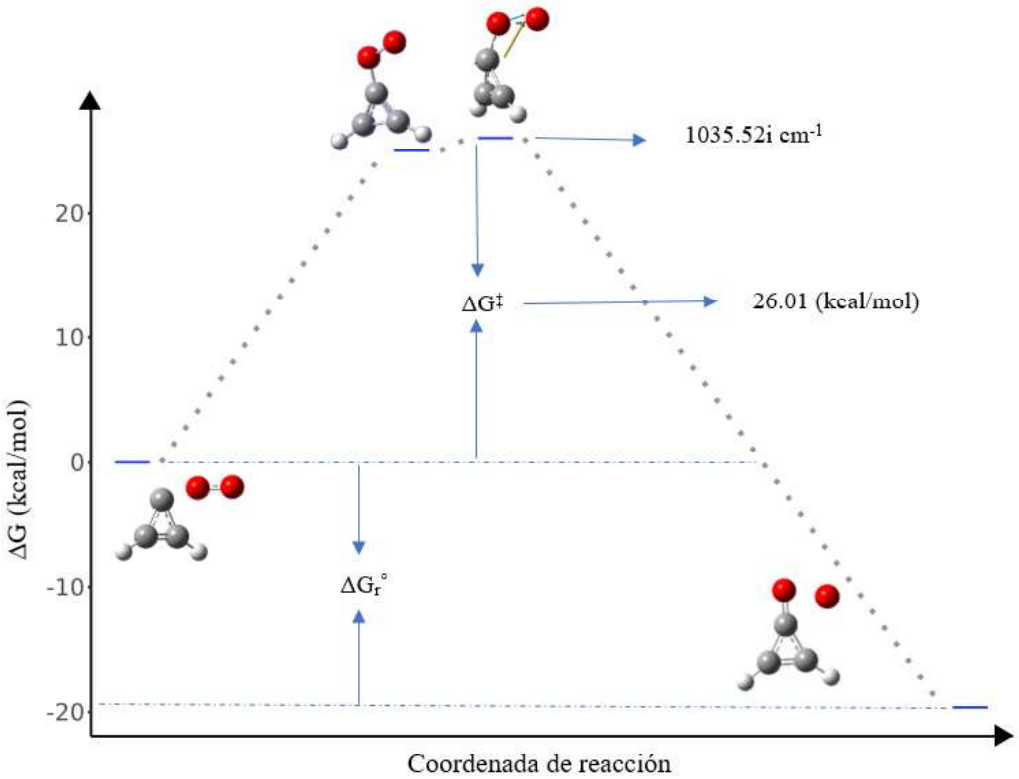


Figura 22. Perfil de energía para la formacion de ciclopropenona y oxígeno atómico TS.

**Tabla 10**. Variables para el cálculo de energía libre de activación.

| R-especie 1 | G hartree | R-especie 2 | G hartree | G TS hartree | $\Delta G^{\ddagger}$ TS (kcal/mol) |
|---|---|---|---|---|---|
| **C-$C_3H_2$** | -115.3 | $O_2$ | -150.31 | -265.60 | 26.01 |

Al obtener un mecanismo de reacción de un solo paso, se genera un proceso reactivo eficiente esto sucede en el momento que chocan los reactivos promoviendo la formación del enlace C-O y la ruptura de los átomos para el oxígeno triplete determinando la trayectoria dentro del mecanismo de reacción.

Con el fin de validar los datos anteriormente expuestos, se calculó las coordenadas intrínsecas de reacción (IRC), con el objetivo de establecer si el punto estacionario, se conforma a partir de las trayectorias de los productos y reactivos propuestos.

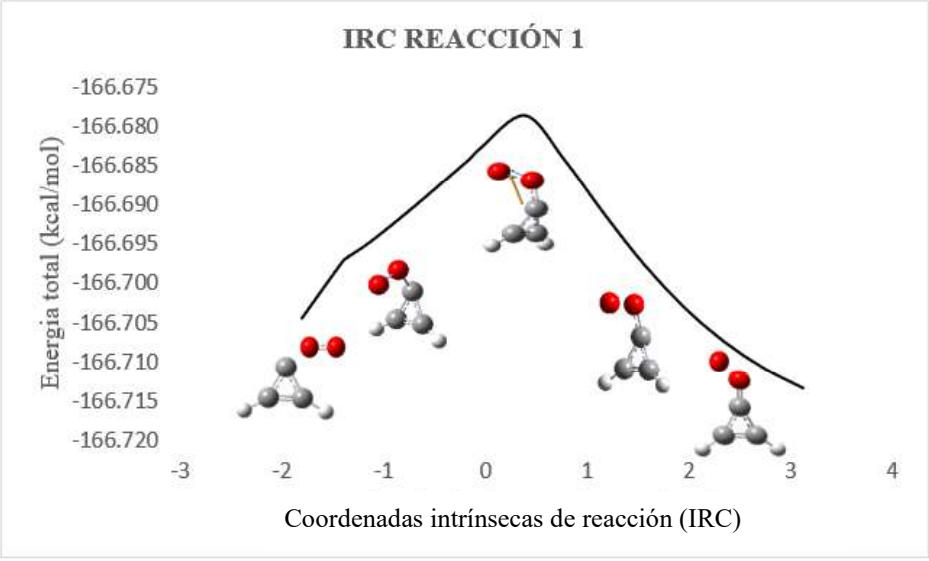



Figura 23. Coordenadas intrínsecas para el estado de transición presente en la reacción 1

El seguimiento de las coordenadas intrínsecas de reacción (IRC), en ambas direcciones de la reacción 1 (de TS a reactivo y de TS a producto ver la figura 23) representa la energía desde aproximadamente -166.720 hasta -166.675 kcal/mol vistas en el eje Y además el eje X muestra las coordenadas intrínsecas de reacción desde -3 hasta 4 en donde el punto 0 representa el estado de transición respaldando la precisión de los cálculos realizados mediante la metodología utilizada. Ya que, la gráfica permite visualizar el camino de mínima energía que sigue la reacción mostrando la transformación gradual desde los reactivos hasta los productos, en donde el punto más alto de la curva representa el TS, el cual se presenta como la configuración de mayor energía, Obteniendo un mecanismo eficiente para la obtención de ciclopropenona.

Finalmente, se presentan los orbitales moleculares (imágenes de contorno) para observar la distribución de carga en el punto de silla encontrado en la reacción 1 este análisis proporciona

una visión detallada de cómo se distribuyen las cargas en el punto estacionario, lo que ayuda a entender mejor las propiedades de la reacción estudiada.

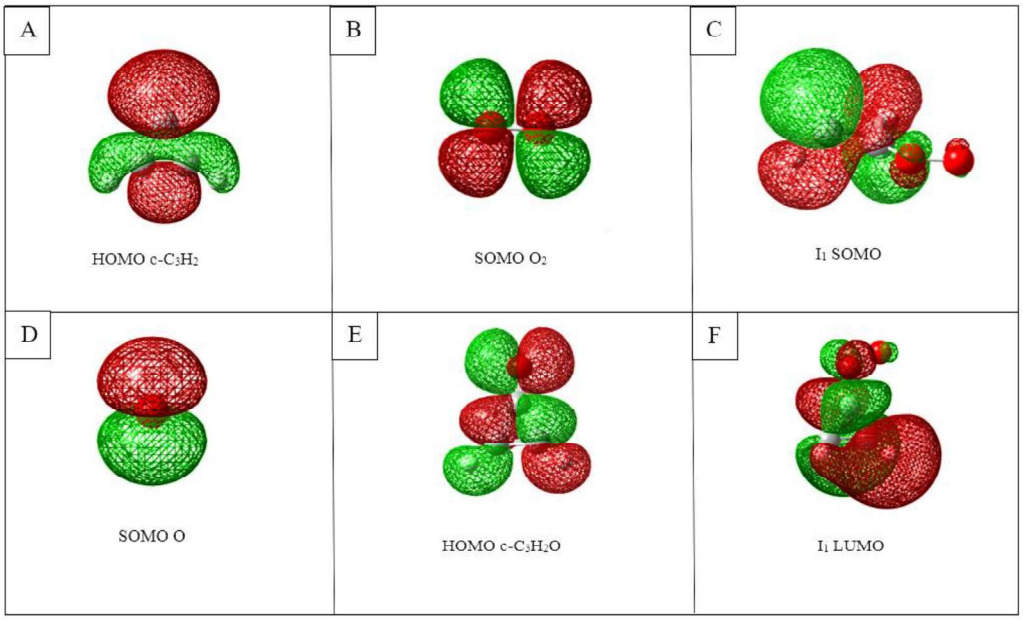



Figura 24. Imágenes HOMO, SOMO y LUMO para la reacciòn

En la figura 24 se observa en el recuadro A un carbeno con todos los niveles ocupados (HOMO) en la parte superior donde se encuentra el orbital rojo se proyecta la presencia de los electrones desapareados de la molécula brindándole la característica principal de los carbenos, siendo un orbital antienlazante ($sp^2$), en el recuadro 2 se presenta el oxígeno molecular triplete en un nivel SOMO esta característica se la brinda el espín desapareado que se encuentra en un nivel de mayor energía según la teoría del orbital molecular el recuadro B proyecta un orbital antienlazante pi ($\pi^*$), en la imagen C se observa que al entrar B en A de forma perpendicular se forma un intermediario SOMO, revelando una reacción termodinámicamente posible tal como se ha demostrado en anteriores resultados, esto ocurre porque el carbeno en estado singlete tiende a reaccionar fácilmente con átomos fuertemente electronegativos provocando colisiones efectivas que generan productos con spines

permitidos, que presentan compuestos como D oxígeno atómico y E ciclopropenona (Jabłoński, 2021; Northey et al., 2014).

La formación de ciclopropenona y oxígeno atómico (ver figura 18) se calcula utilizando la teoría del estado de transición (TST), la cual asume que la reacción procede a través de un estado de máxima energía bien definido. Este enfoque da como resultado una barrera de energía de activación de 26.01 kcal/mol que debe superarse para que la reacción tenga lugar. La existencia de este estado de transición implica que la cinética de la reacción está controlada principalmente por la superación de esta barrera energética.

La formación de ciclopropenona a partir del ciclopropenilideno singlete y oxigeno molecular triplete ha sido analizada por Seyedsaeid y colaboradores utilizando la teoría de colisiones sin una barrera de energía, este enfoque teórico considera que la cinética de la reacción está controlada por la compleja interacción entre los reactivos, sin necesidad de un estado de transición claramente definido.

En comparación con la energía de activación calculada por Seyedsaeid y colaboradores (26.6 kcal/mol) se tiene una diferencia de energía de 0.59 kcal/mol

**REACCIÓN 2 c-$C_3H_2$ + SO → c-$C_3H_2O$ + S**

Se tomo, en cuenta la posibilidad de la reacción entre el ciclopropenilideno y el monóxido de azufre (ver figura 25) en donde a partir de un estudio de coordenadas del átomo de oxígeno - carbeno y azufre - carbeno la reacción favorecida es la que forma la ciclopropenona, esto se analizó con un PES para los reactivos propuestos. (Lovas, 1992).

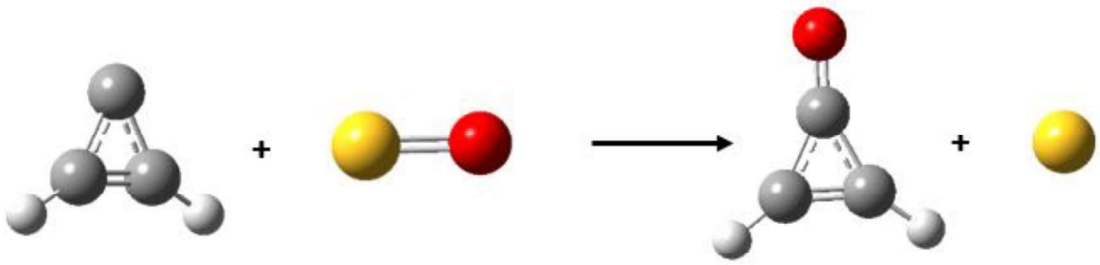


Figura 25. Reacción de ciclopropenilideno (c-$C_3H_2$) y monóxido de azufre (SO) para la formacion de ciclopropenona (c-$C_3H_2O$) y azufre atómico (S).

Las moléculas de ciclopropenilideno (c-$C_3H_2$) tal como se muestra en la tabla 2 y monóxido de azufre (SO) fueron sujetas a cálculos de optimización y frecuencia (M05-2X/6-31+G*) con el fin de establecer su estructura de menor energía.

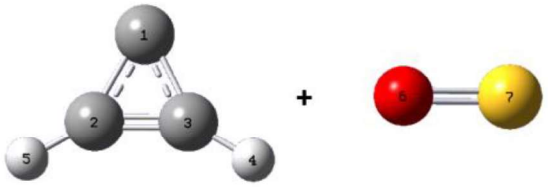



Figura 26. ciclopropenilideno (c-$C_3H_2$) y monóxido de azufre (SO)

**Tabla 11.** Distancias de enlace y momento dipolar calculados para el monóxido de azufre.

| **Parámetro** | **Método M05-2X/6-31+G*** | **Valor reportado** | **Diferencia** |
|---|---|---|---|
| **Momento dipolar** | 1.891 μ | 1.550 μ | 0.341 μ |
| **O6-S7 (r)** | 1.506 Å | 1.500 Å | 0.006 Å |

**Tabla 12.** Distancias de enlace para el monóxido de azufre con conjuntos de bases estándar diferentes, calculadas con la teoría del funcional de densidad (NIST. 2024).

| | | STO-3G | 3-21G | 3-21G* | 6-31G | 6-31G* | 6-31G** | 6-31+G** | 6-311G* | 6-311G** | 6-31G(2df,p) | 6-311+G(3df,2p) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Hartree Fock | alta frecuencia | 1.533 | 1.574 | 1.486 | 1.583 | 1.466 | 1.466 | 1.465 | 1.461 | 1.461 | 1.448 | 1.442 |
| | Rohf | | 1.569 | 1.481 | 1.583 | 1.466 | 1.466 | 1.457 | 1.461 | 1.461 | | 1.433 |
| funcional de densidad | Asociación de LSD | 1.603 | 1.624 | 1.536 | 1.638 | 1.517 | 1.517 | 1.515 | 1.511 | 1.511 | 1.496 | |
| | BLYP | 1.626 | 1.652 | 1.566 | 1.668 | 1.545 | 1.545 | 1.542 | 1.540 | 1.540 | 1.522 | 1.513 |
| | B1B95 | 1.585 | 1.524 | 1.524 | 1.622 | 1.504 | 1.504 | 1.502 | 1.499 | 1.499 | 1.486 | No disponible |
| | B3LYP | 1.598 | 1.623 | 1.538 | 1.637 | 1.518 | 1.518 | 1.516 | 1.512 | 1.512 | 1.497 | 1.488 |
| | B3LYPultrafina | | 1.623 | | | 1.518 | 1.518 | 1.516 | 1.512 | | 1.497 | 1.488 |
| | B3PW91 | 1.594 | 1.617 | 1.532 | 1.630 | 1.511 | 1.511 | 1.509 | 1.506 | 1.506 | 1.491 | 1.483 |
| | mPW1PW91 | 1.587 | 1.611 | 1.526 | 1.624 | 1.505 | 1.505 | 1.503 | 1.500 | 1.500 | 1.486 | 1.478 |
| | M06-2X | 1.571 | 1.599 | 1.519 | 1.612 | 1.500 | 1.500 | 1.498 | 1.495 | 1.495 | 1.482 | 1.476 |
| | PBEPBE | 1.617 | 1.642 | 1.555 | 1.657 | 1.534 | 1.534 | 1.531 | 1.529 | 1.529 | 1.513 | 1.504 |
| | PBEPBEultrafino | | 1.642 | | | 1.534 | 1.534 | 1.531 | 1.529 | | 1.513 | 1.504 |
| | PBE1PBE | 1.586 | 1.526 | 1.526 | 1.624 | 1.506 | 1.506 | 1.503 | 1.500 | 1.500 | 1.486 | 1.478 |
| | HSEh1PBE | 1.587 | 1.612 | 1.527 | 1.626 | 1.507 | 1.507 | 1.504 | 1.501 | 1.501 | 1.487 | 1.479 |
| | TPSSH | 1.602 | 1.628 | 1.543 | 1.641 | 1.520 | 1.520 | 1.518 | 1.515 | 1.515 | 1.500 | 1.492 |
| | WB97X-D | 1.584 | 1.606 | 1.522 | 1.618 | 1.502 | 1.502 | 1.500 | 1.497 | 1.497 | 1.484 | 1.476 |
| | B97D3 | 1.618 | 1.641 | 1.555 | 1.657 | 1.534 | 1.534 | 1.532 | 1.528 | 1.528 | 1.511 | 1.502 |

En la tabla 11 se observa que la longitud de enlace y momento dipolar para el monóxido de azufre (SO, ver figura 26) no presentan diferencias significativas con los valores reportados en la literatura. Para complementar, no se reportan datos con el funcional M05-2X/6-31+G* que podría ofrecer una perspectiva adicional sobre las medidas expuestas en el NIST (ver tabla 12). El funcional M05-2X conocido por su capacidad para describir correctamente sistemas de enlace múltiple junto con el conjunto de bases 6-31+G* podría proporcionar una comparación valiosa y más completa de los parámetros de enlace del SO, permitiendo una evaluación más exhaustiva de la precisión de los cálculos teóricos en comparación con los datos experimentales (Linstrom, 2024).

Para la reacción permitida se han estudiado sus posibles productos (p) ciclopropenona en estado singlete y azufre atómico en estado triplete. Con el fin, de obtener los parámetros termodinámicos y evidenciar la espontaneidad del sistema propuesto.

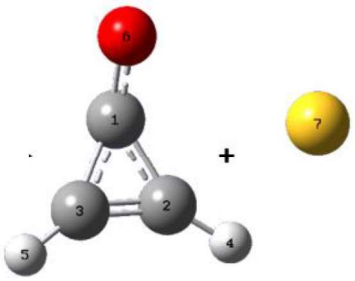



Figura 27. ciclopropenona (c-$C_3H_2O$) y azufre atómico (s).

**Tabla 13**. Distancias de enlace, ángulo de enlace y momento dipolar para la ciclopropenona.

| Parámetro | Método M05-2X/6-31+G* | Valor reportado | Diferencia |
|---|---|---|---|
| **Momento dipolar** | 4.601 μ | 4.367 μ | 0.234 μ |
| **C1-O6 (R)** | 1.313 Å | 1.202 Å | 0.111 Å |
| **C3-H5 (R)** | 1.078 Å | 1.083 Å | 0.005 Å |
| **C2-H4 (R)** | | | |
| **C1-C2 (R)** | 1.428 Å | 1.431 Å | 0.003 Å |
| **C1-C3 (R)** | | | |
| **C3-C2 (R)** | 1.343 Å | 1.344 Å | 0.001 Å |
| **H4-C3-C2 (A)** | 147.5 ° | 144.2 ° | 3.3 ° |

Los datos de la molécula singlete c-$C_3H_2O$ que se agrupan en la tabla 13 (ver figura 27) no presentan diferencias altas con los valores reportados en la literatura, en cuanto a distancias de enlace. En contraste, el ángulo de enlace de la ciclopropenona (H5-C2-C3) arroja una diferencia de 3.3 ° infiriendo que la conformación presenta una flexión significativa respecto al doble enlace. No obstante, presenta una disminución de 2.70 º respecto al c-$C_3H_2$. siendo menor la diferencia respecto a la reacción 1 (c-$C_3H_2$ + $O_2$ → c-$C_3H_2O$ + O).

**Tabla 14.** Energía Gibbs de conformación de reactivos y productos para la reacción 2

| R-especie 1 | G hartree | R-especie 2 | G hartree |
|---|---|---|---|

| | | | |
|---|---|---|---|
| **c-$C_3H_2$** | -115.3 | SO | -473.3 |
| **P-especie 1** | **G hartree** | **P-especie 2** | **G hartree** |
| **c-$C_2H_3O$** | -190.6 | S | -398.0 |
| **1 hartree = 627.509 kcal/mol** | | | |
| $\Delta G_r^\circ$ | | | -18.224 kcal/mol |

Para el sistema propuesto, se observa que la reacción es espontánea y, por tanto, exergónica en las condiciones a las que están sometidas las moléculas en las nubes moleculares (> 10 K). siguiendo el concepto de espontaneidad (ver tabla 14).

Con referencia a lo previamente explicado, se realiza un escaneo de energía potencial para encontrar la conformación más estable entre el rompimiento y la conformación de enlaces.

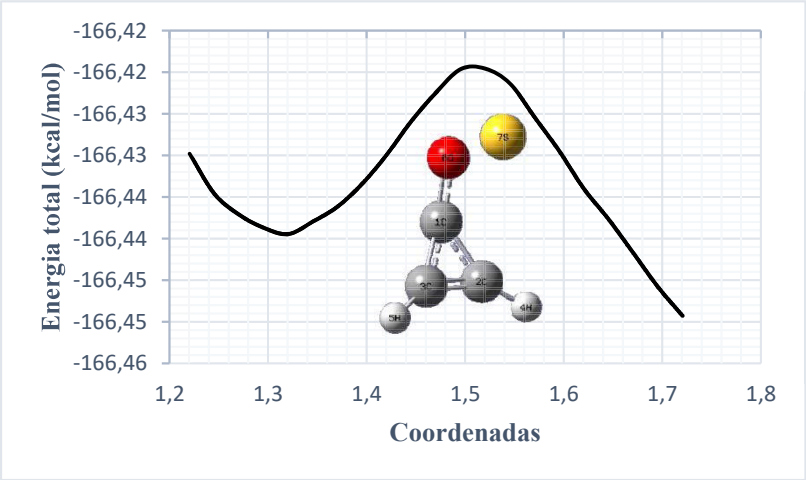



Figura 28. Escaneo de energía potencial para la ciclopropenona y el monóxido de azufre.

Se seleccionaron los átomos de oxígeno (O6) y azufre (S7), para analizar el desplazamiento del átomo de oxígeno, La trayectoria de la reacción, se evalúa desde el oxígeno O6 hasta el C1 a lo largo de PES (ver figura 28), se presenta un rango de energía que varía de -166.46 y -166.42 kcal/mol presentando un cambio de energía total aproximadamente de 0.04 kcal/mol,

además, se observa una barrera energética característica de una reacción activa en donde se visualiza un máximo de energía cerca a la coordenada 1.5  esta estructura se tomó como el intermediario para la formación de ciclopropenona.

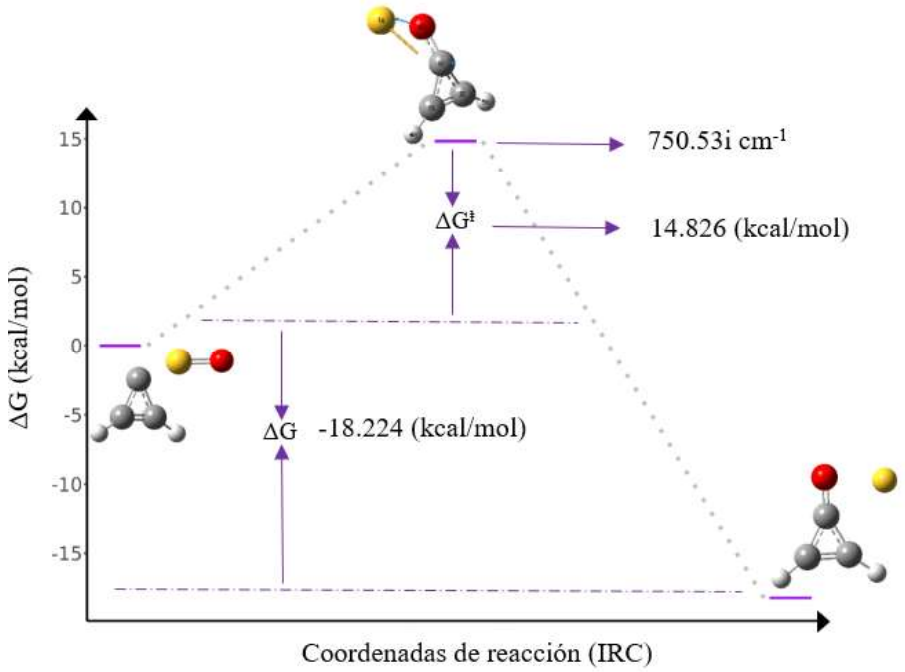



Figura 29. Perfil de energía para la formación de ciclopropenona y azufre TS.

Al determinar el estado de transición (TS), se analiza el punto estacionario asociado a la formación de ciclopropenona y monóxido de azufre. En la figura 29, se presenta una frecuencia imaginaria de 750.53i $cm^{-1}$ lo que indica que la reacción sigue un mecanismo de un solo paso. Esta frecuencia imaginaria negativa confirma que el punto estacionario corresponde a un estado de transición y no solo a una estructura de máxima energía calculada en el (PES). Para los datos reportados se infiere que la reacción presenta una reacción de adición irreversible, y una pendiente que muestra una rápida formación de productos a partir de un descenso pronunciado de energía, indicando así, la formación de productos más estables y una reacción exotérmica en esta dirección.

Además, se calcula la energía libre para el intermediario, siendo de -588.64 hartree. Usando esta información, se determina la energía libre de Gibbs de activación, que resulta ser 14.826 kcal/mol (ver Tabla 15). La energía libre de activación proporciona una medida de la barrera energética que la reacción debe superar, lo que es crucial para evaluar la espontaneidad del proceso.

**Tabla 15**. Variables para el cálculo de energía libre de Gibbs de activación

| **R-especie 1** | **G hartree** | **R-especie 2** | **G hartree** | **G I 2 hartree** |
|---|---|---|---|---|
| **c-$C_3H_2$** | -115.3 | SO | -150.3 | -265.6 |
| **$\Delta G^{\ddagger}$ TS** | | | 21.778 (kcal/mol) | |

Con el fin de validar los datos anteriormente expuestos, se realiza el cálculo de las coordenadas intrínsecas de reacción (IRC) esto con el objetivo de observar si el punto estacionario, se conforma a partir de las trayectorias de los productos y reactivos propuestos.

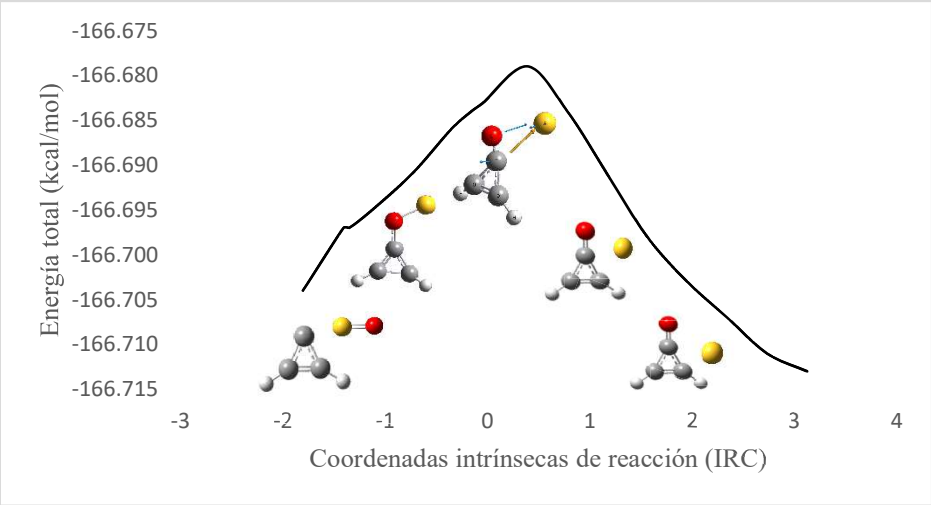



Figura 30. Coordenadas intrínsecas para el estado de transición presente en la reacción 2

En la figura 30 el IRC de la reacción 2 (de TS a reactivo y de TS a producto), muestra una energía inicial para los reactivos de -166.710 kcal/mol, una energía del estado de transición de -166.680 kcal/mol y una energía final de -166.705 kcal/mol infiriendo una barrera de activación relativamente baja.

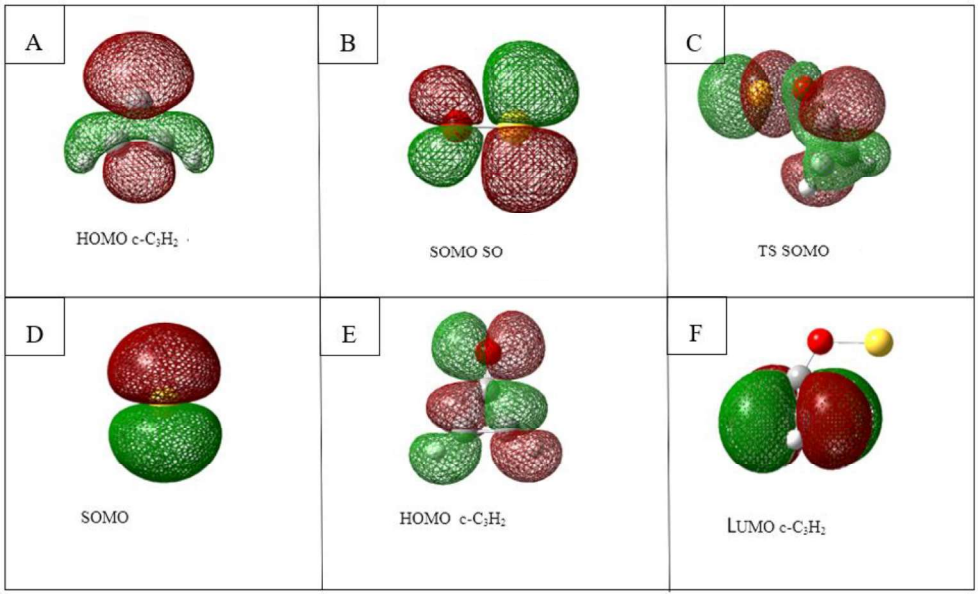



Figura 31. Imágenes HOMO y LUMO para el estado de transición de la reacción 2

En el orbital HOMO de la figura 31 inciso A se observa que la densidad electrónica en el monóxido de azufre está dominada por el oxígeno, que atrae la mayor parte de los electrones hacia sí mismo, esto hace que el monóxido de azufre actúe como electrófilo (ver inciso B figura 31) propenso a reaccionar con nucleófilos como el ciclopropenilideno. En la figura C se muestra como la estructura HOMO presenta una distribución interna que le confiere estabilidad al producto final (c-$C_3H_2O$) encontrando en la figura D que la estructura LUMO del estado de transición analizado revela la conformación electrofílica de la ciclopropenona.

**REACCIÓN 3 c-$C_3H_2$ + OH → c-$C_3HOH$ + H**

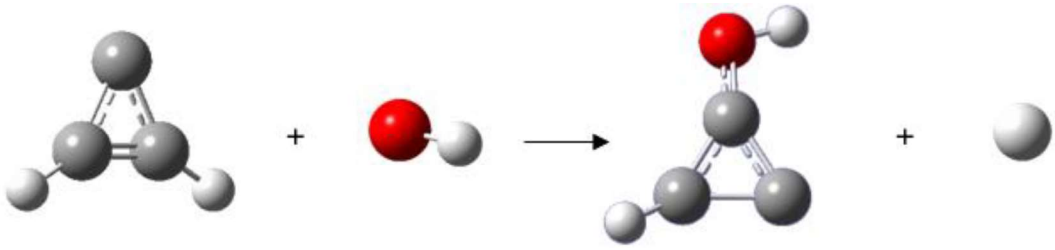


Figura 32. Reacción de ciclopropenilideno (c-$C_3H_2$) y radical libre (OH•) para la formacion de ciclopropenona (c-$C_3HOH$) y hidrógeno atómico (H).

Los reactivos y productos (ver figura 32) fueron sujetos a cálculos de optimización y frecuencia.

Al comparar los resultados de la tabla 16 para el radical libre hidroxilo (ver figura 33), se observa que las longitudes de enlace calculadas mostraron una diferencia poco significativa de 0.384 Å con respecto a los datos experimentales reportados para el radical libre en fase gas dentro del MIS por Jan meisner y colaboradores. Asimismo, se reportan valores a partir de cálculos basados en DFT para el momento dipolar del radical libre (OH•), que van desde 1.158 μ hasta 2.026 μ lo cual verifica la efectividad del funcional propuesto en la metodología planteada (Meisner et al., 2017).

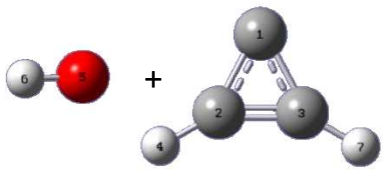



Figura 33. Molécula de ciclopropenilideno c-$C_3H_2$ y OH• optimizada.

**Tabla 16.** Distancias de enlace y momento dipolar para el radical libre $OH^{\bullet}$

| Parámetro | Método M05-2X/6-31+G* | Valor reportado | Diferencia |
|---|---|---|---|
| **Momento dipolar** | 1.928 μ | 1.158-2.206 μ | N. A |
| **O6-H5 (R)** | 0.976 Å | 1.36 Å | 0.384 Å |

Para el isómero (c-$C_3HOH$ ver figura 34) Las longitudes de enlace calculadas mostraron diferencias en el rango de 0.003 Å a 0.018 Å respecto a los valores reportados. En particular, las variaciones fueron de 0.010 Å entre 1.315 Å y 1.325 Å. 0.012 Å entre 1.406 Å y 1.418 Å. y 0.018 Å entre 1.414 Å y 1.432 Å. Las diferencias menores, como 0.004 Å y 0.003 Å evidencian una alta precisión en la determinación de longitudes de enlace. El ángulo calculado que se presenta en la tabla 17 mostró una diferencia de 0.1° con respecto a otros trabajos, indicando una concordancia en la geometría molecular. Estas comparaciones destacan la robustez del funcional M05-2X/6-31+G* subrayando su eficacia en la caracterización precisa de las propiedades estructurales de los compuestos estudiados (Gardner et al., 2015).

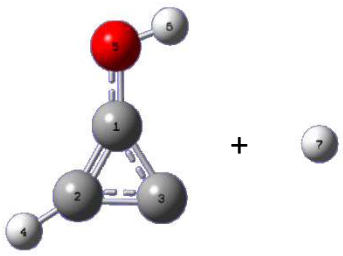



Figura 34. Molécula de isomero c-$C_3HOH$ y $OH^{\bullet}$ optimizada

**Tabla 17.** Distancias de enlace. ángulo de enlace y momento dipolar c-$C_3HOH$.

| Parámetro | Método M05-2X/6-31+G* | Valor reportado | Diferencia |
|---|---|---|---|
| **Momento dipolar** | 2.227 μ | 2.360 μ | 0.133 μ |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **C1-O5 (r)** | 1.315 Å | 1.325 Å | 0.010 Å |
| **C3-C1 (r)** | 1.406 Å | 1.418 Å | 0.012 Å |
| **C3-C2 (r)** | 1.414 Å | 1.432 Å | 0.018 Å |
| **C1-C2 (r)** | 1.326 Å | 1.330 Å | 0.004 Å |
| **H4-C2 (R)** | 1.078 Å | 1.081 Å | 0.003 Å |
| **H4-C2-C3 (α)** | 145.8° | 145.9 ° | 0.1 ° |

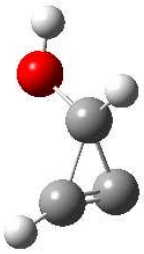
La variación $\Delta G_r^\circ$ calculada para la reacción 3 es de -3.734 kcal/mol lo que indica que la reacción es espontánea. este valor negativo de la energía libre sugiere que la reacción favorece la formación de productos desde el punto de vista termodinámico, con este resultado, se puede proceder al análisis de los estados de transición para comprender mejor los mecanismos y las barreras asociadas con el proceso de reacción (ver tabla 18).

**Tabla 18.** Energías calculadas para la reacción 3

| **R-especie 1** | **G (hartree)** | **R-especie 2** | **G (hartree)** |
|---|---|---|---|
| **c-$C_3H_2$** | -115.3 | $OH^\bullet$ | -75.724 |
| **P-especie 1** | **G (hartree)** | **P-especie 2** | **G (hartree)** |
| **c-$C_3$H-OH** | -190.5 | H | -0.508 |
| $\Delta Gr^\circ$ | | | -3.734 **(kcal/mol)** |

La energía calculada para la reacción de adición del radical libre ($OH^\bullet$) al ciclopropenilideno (c-$C_3H_2$) presenta un intermediario directo que tiene una energía libre de reacción de -37.164 kcal/mol I 1 (ver tabla 19) este valor indica que la reacción es exergónica. Por lo anterior, se procede a calcular las energías para los estados de transición, evaluando la diferencia en la energía libre con respecto a los reactivos. Este análisis es necesario para comprender mejor los mecanismos involucrados en la formación del producto final que se mencionará más adelante.

**Tabla 19.** Intermediario I 1 c-$C_3HOH_2$ entrada del radical hidroxilo $OH^{\bullet}$



| Especies | | G (hartree) |
|---|---|---|
| **Reactivo 1** | c-$C_3H_2$ | -115.3 |
| **Reactivo 2** | $OH^{\bullet}$ | -75.724 |
| **I 1** | c-$C_3HOH_2$ | -191.1 |
| **ΔGr° I 1** | | -37.164 **(kcal/mol)** |

Para determinar la conformación más estable durante el rompimiento y la formación de enlaces en los intermediarios asociados con la formación del isómero c-$C_3HOH$. Se realizaron los estados de transición a partir de los métodos suministrados por Gaussian 09 (TS, TSQ2 Y TSQ3) con el fin de encontrar la ruta más eficiente.

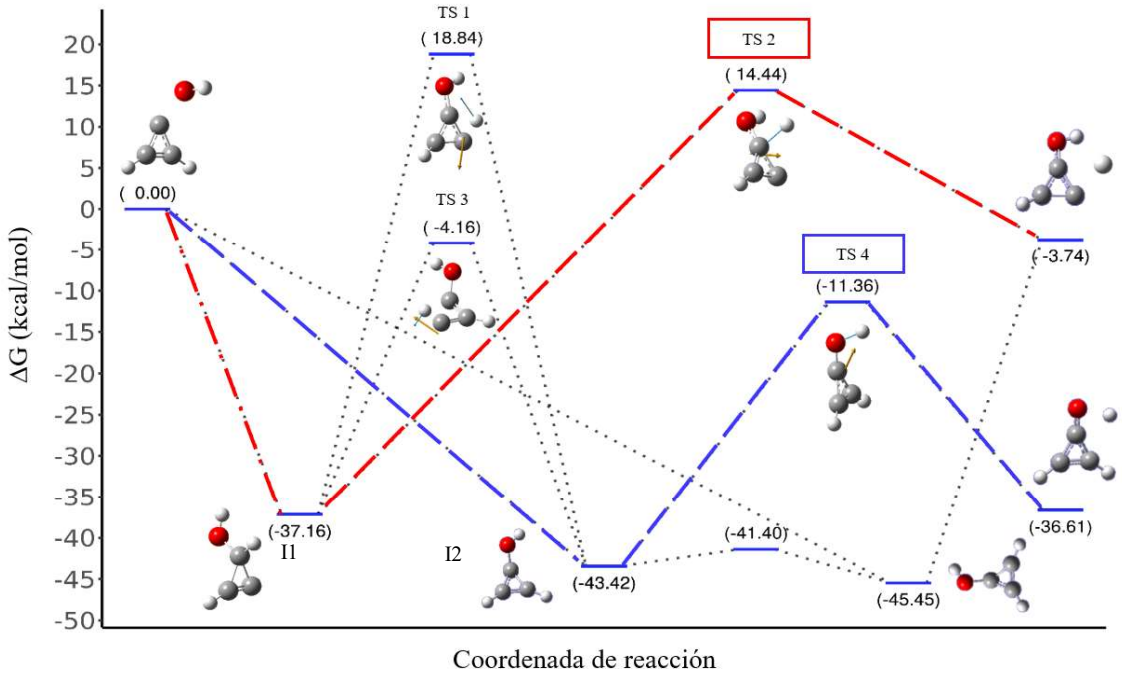



Figura 35. Diagrama de energía reacción 3

**Tabla 20.** Energía libre de activación para los estados de transición y frecuencias imaginarias para la reacción 3

| R-especie 1 | G (hartree) | G (TS) (hartree) | $\Delta G^{\ddagger}$ TS (kcal/mol) | Freq imaginaria $cm^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| **TS 2 c-$C_3HOH_2$** | -191.1 | -191.0 | 51.609 | -931.34 |
| **TS 1 c-$C_3HOH_2$** | -191.1 | -191.0 | 56.086 | -1232.70 |
| **TS 3 c-$C_3HOH_2$** | -191.1 | -191.0 | 33.007 | -980.38 |

**Tabla 21**. Energías libres de activación para la reacción 3 reportados y calculados.

| $\Delta G^{\ddagger}$ TS (kcal/mol) | $\Delta G^{\ddagger}$ reportados |
|---|---|
| 51.609 | No reportado |
| 56.086 | 58.000 |
| 33.007 | 31.800 |

La comparación de los datos presentados en la tabla 20 y los resultados de Athena R. Flint y Ryan C. Fortenberry de la tabla 21 son los siguientes: Según el diagrama de energía (figura 35) para TS3, se ha calculado una energía libre de 33.007 kcal/mol, comparada con el valor previamente reportado de 31.800 kcal/mol; para TS2, se ha determinado una energía libre de 51.609 kcal/mol, un valor notablemente diferente y no reportado anteriormente; y para TS1, la energía libre de activación es de 56.086 kcal/mol, frente al valor reportado de 58.000 kcal/mol. La identificación de un nuevo estado de transición aporta una energía libre de 51.609 kcal/mol para TS2, lo que destaca una discrepancia significativa con los datos previos. Este nuevo valor ofrece una revisión más precisa de los mecanismos de reacción y las rutas cinéticas involucradas. La incorporación de este estado de transición no solo mejora la precisión en la descripción de la termodinámica de la reacción, sino que también facilita una

comparación más detallada con los datos anteriores gracias a su reproducibilidad (Flint & Fortenberry, 2022).

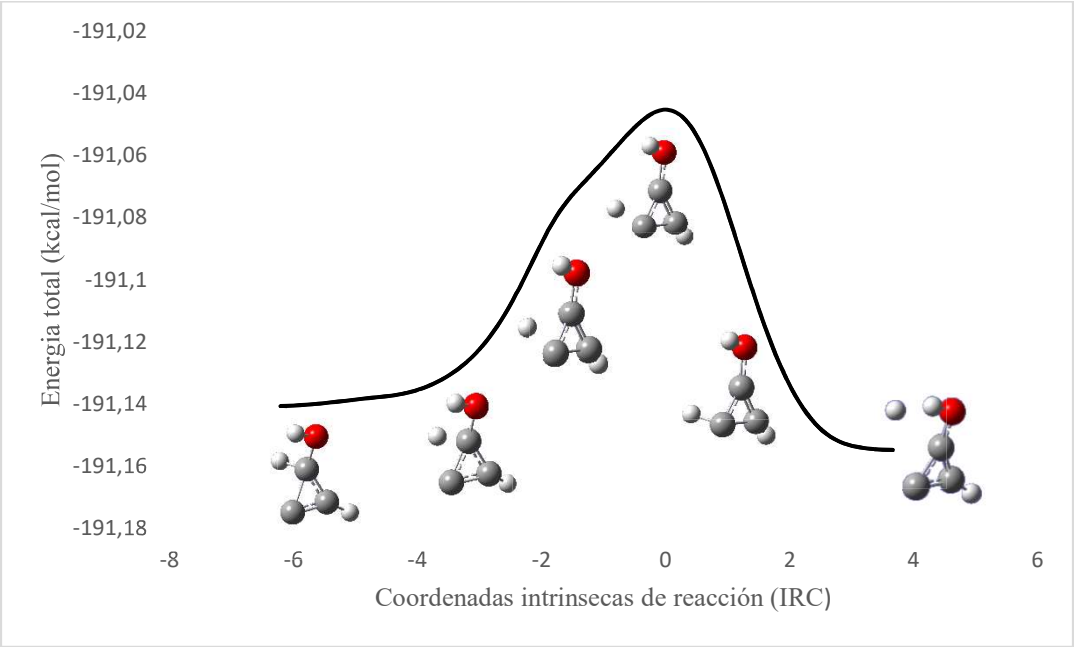



Figura 36. Coordenadas intrínsecas de reacción para el estado de transición 1

Para el estado de transición TS1 con una energía libre de activación de 56.086 kcal/mol, el IRC de la figura 36 indica que el proceso de reacción involucra una transposición del hidrógeno dentro del ciclopropenilideno. Esta transposición significa que el hidrógeno se desplaza de una posición a otra dentro del ciclo, lo que está asociado con una alta barrera energética. La energía libre de activación relativamente alta, sugiere que se necesita una cantidad significativa de energía para superar el estado de transición.

En la investigación de Athena R. Flint y Ryan C. Fortenberry, se reporta una energía de activación de 58.00 kcal/mol para el estado de transición 1 que es significativamente más alta en comparación con las 56.086 kcal/mol calculadas. Una energía de activación de 58.00

kcal/mol indica que la barrera energética para la reacción es relativamente alta, lo que sugiere que la formación de productos es poco eficiente. Descartando una reacción más rápida y efectiva. En el contexto de las nubes moleculares, donde las condiciones de temperatura son bajas y la energía disponible es limitada, una energía de activación baja es crucial. Ya que, permite que las reacciones químicas necesarias para la formación de nuevas moléculas ocurran rápido.

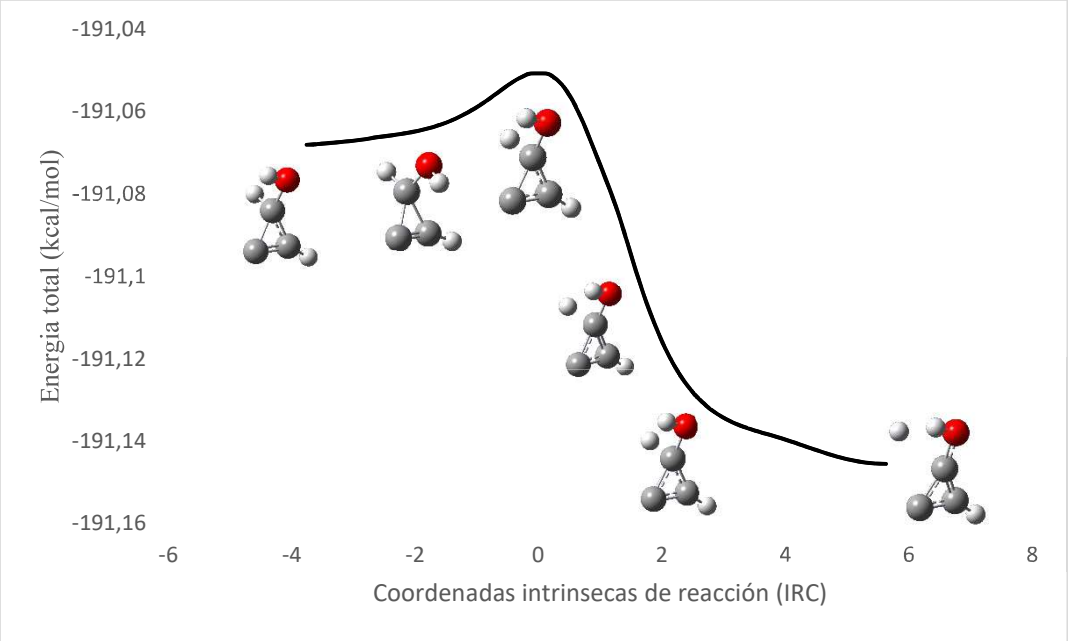



Figura 37. Coordenadas intrínsecas de reacción para el estado de transición 2

Comparando los estados de transición TS1 y TS2 se observa que TS2 tiene una energía libre de activación de 51.609 kcal/mol que es significativamente menor que la alta barrera energética de 56.086 kcal/mol asociada con TS1. Esto sugiere que las reacciones que atraviesan TS2. El IRC de la figura 37 demuestra cómo se presenta la expulsión de un

hidrógeno enlazado al carbono de carbeno que cuenta con los dos electrones libres, si se mira en detalle se observa que en este también esta enlazado el radical libre lo que indica que el movimiento de electrones en este estado promueve la salida directa del átomo. Este ocurre con mayor rapidez. La ausencia de TS2 en el estudio de Flint y Fortenberry podría reflejar que; A pesar de su barrera energética más baja en comparación con TS1 y TS2 es eficiente en el contexto específico de su estudio. Este análisis subraya la importancia de la energía de activación en la determinación de la rapidez y eficacia de las reacciones químicas dentro de las nubes moleculares.

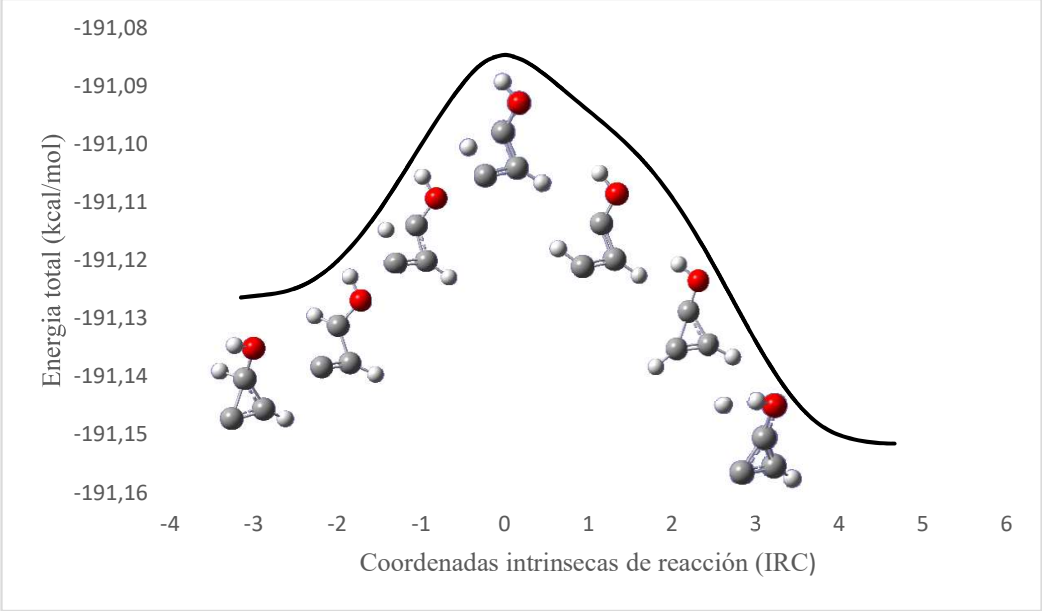



Figura 38. Coordenadas intrínsecas de reacción para el estado de transición 3

En el estudio de Athena R. Flint y Ryan C. Fortenberry, la energía libre reportada para el estado de transición 3 es 31.800 kcal/mol que en comparación con la energía libre del estado de transición calculado para el TS3 es de 33.007 kcal/mol esta energía libre de activación del

estado de transición se obtiene a partir de la variación de energía entre los reactivos propuestos y el producto I1. En el artículo de Fortenberry la variación de energía para el I1 es de -48.0 kcal/mol. mientras que en el análisis realizado en este estudio es de -37.16 kcal/mol (Ver tabla 19).

Aunque estos valores muestran una diferencia considerable, ambos estudios conducen al mismo estado de transición. Esta variación en los valores se debe a los diferentes de los funcionales utilizados, lo que sugiere una concordancia general en la identificación del estado de transición, a pesar del cambio en la cuantificación de la energía de activación.

Aunque este valor muestra una diferencia considerable en comparación con otras fuentes, el resultado del (IRC) de la figura 38 confirma que tanto los productos como los reactivos propuestos están correctamente identificados en el TS3. De lo anterior se infiere que, a pesar de las diferencias en la cuantificación de la energía de activación, existe una consistencia en la identificación del estado de transición, validando así los resultados en ambos estudios.

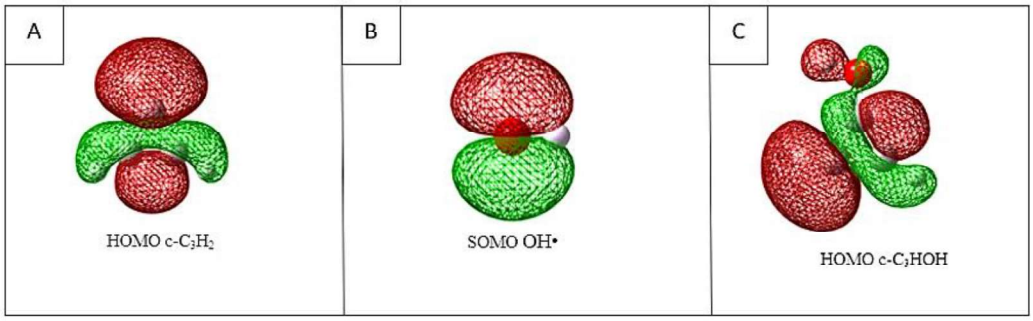



Figura 39. Orbitales moleculares, para reactivos y productos reacción 3

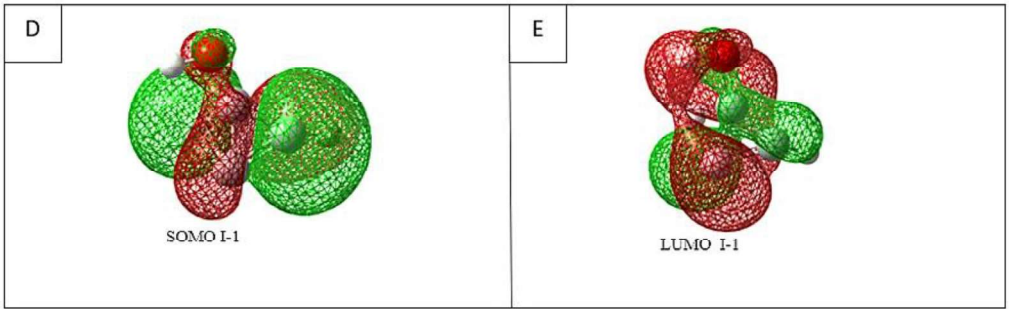



Figura 40. Imágenes de contorno de orbitales molecualres para el estado de transición TS1 reacción 3

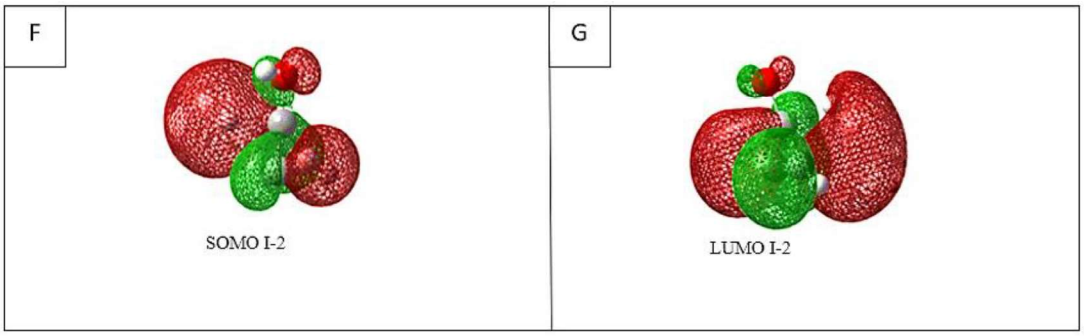



Figura 41. Imágenes de contorno de orbitales molecualres para el estado de transición TS2 reacción 3

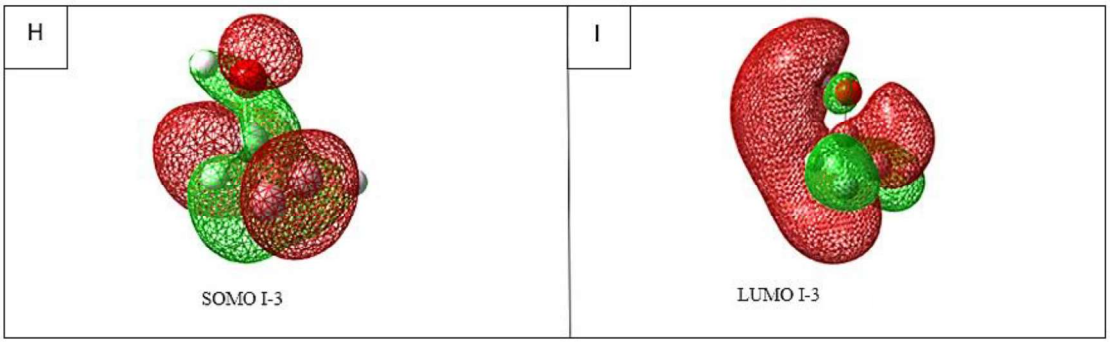
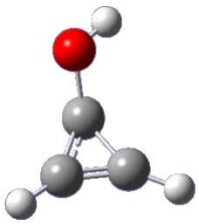



Figura 42. Imágenes de contorno de orbitales molecualres para el estado de transición TS3 reacción 3

Los orbitales de los reactivos en la Figura 39 demuestran que en la figura A el orbital HOMO del ciclopropenilideno presenta una distribución electrónica simétrica en sus contornos rojo y verde alrededor del carbeno, indicando la deslocalización de los electrones π en la molécula. Por otro lado, en la imagen B (SOMO) para el radical libre $OH^{\bullet}$ representa la característica fundamental de los radicales la cual demuestra como un electrón desapareado es crucial para la reactividad del isómero c-$C_3HOH$, finalmente para el producto que se presenta en la figura 40 se observa en la figura C una localización de mayor energía HOMO que propone una distribución electrónica la cual refleja una formación de C-OH cabe aclarar que la molécula en formación para los tres estados de transición no es la ciclopropenona exactamente lo que se forma en el producto del sistema 3 es un isómero debido a la reactividad del radical libre hidroxilo que promueve el enlace con el di-radical c-$C_3H_2$

Por otra parte, la figura 41 (SOMO) I1 muestra las características estructurales y el inicio de la interacción entre reactivos, es claro que existe una distorsión que promueve un rompimiento de enlaces conservando la parcialidad de la estructura original, así mismo, presenta una redistribución electrónica, enfocado en las funciones de polarización (*) por otro lado, (LUMO) I1 presenta el orbital receptor mostrando en el contorno rojo una trasferencia electrónica que refleja una aproximación positiva respecto a la aproximación de los reactivos.

Tabla 21. Variación de energía libre a partir de reactivos e intermediario I2



| Especies | | G (hartree) |
|---|---|---|
| **Producto 1** | c-$C_3H_2O$ | -190.6 |
| **Producto 2** | H | -0.508 |
| **Reactivo I 2** | c-$C_3HOH_2$ | -191.1 |
| **$\Delta Gr^\circ$ I 2** | | 10.73 **(kcal/mol)** |
| **$\Delta G^\ddagger$** | | 31.89 **(kcal/mol)** |

El mecanismo de reacción para la formación de la ciclopropenona que se presenta en la reacción 3 representado por el color azul transcurre a partir de un proceso unimolecular de dos pasos, desde la descomposición del intermediario I2 (ver tabla 1) formando un intermediario (TS4) con una energía libre de activación de 31.89 kcal/mol hasta la reorganización interna que promueve la formación de dos productos la cetona cíclica y el hidrogeno atómico, este proceso es un complemento a los valores reportados por Jean-Christophe Loison y colaboradores, también es una contribución al diagrama de energía presentado por frontaverry y colaboradores en donde se proyectan los datos para la obtención del isómero (c-$C_3HOH$).

**REACCIÓN 4 $CH_4 + OH^\bullet \rightarrow CH_3^\bullet + H_2O$ y 5 $CD_4 + OH^\bullet \rightarrow CD_3^\bullet + H_2O$**

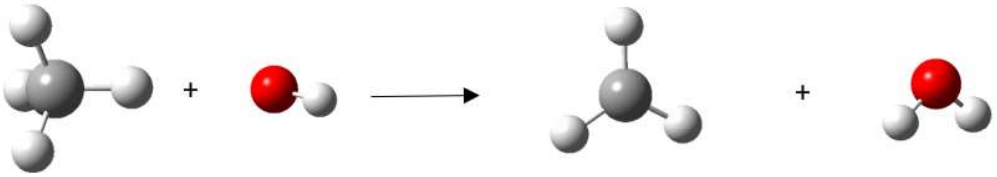


Figura 43. Reactivos y productos para los sistemas 4 y 5

En lo que respecta a la reacción 4 y 5 (ver figura 43) han sido investigadas anteriormente, tanto teórica como experimentalmente, para descubrir las reglas fundamentales de reactividad química. Es así, que, a través de la metodología planteada, se han optimizado y comparado los ángulos de enlace y grados, de reactivos y productos planteados.

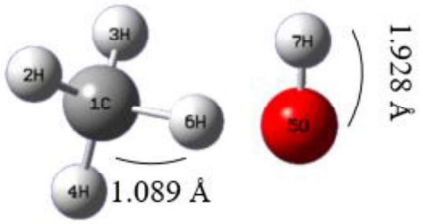



Figura 44. Reactivos optimizados para las reacciones 4 y 5

**Tabla 22.** Distancia de enlace y momento dipolar para el metano ($CH_4$)

| **Parámetro** | **Método M05-2X/6-31+G*** | **Valor reportado** | **Diferencia** |
|---|---|---|---|
| **Momento dipolar** | 0 μ | 0 μ | N.A |
| **C1-H6 (R)** | 1.089 Å | 1.090 Å | 0.001 Å |

En la tabla 22 se reportan los resultados para la estructura del metano ($CH_4$). El funcional seleccionado proporcionó valores clave para la comparación con los valores reportados, la distancia de enlace para C1-H6 es de 1.089 Å (ver figura 44), mientras que el valor reportado es de 1.090 Å. La diferencia entre estos dos valores es de 0.001 Å (Gruber & Czakó, 2020). La cercanía de estos valores sugiere una concordancia excelente entre el resultado del funcional M05-2X/6-31+G* y el valor reportado, lo cual indica que la metodología utilizada proporciona una estimación adecuada de las distancias de enlace en esta molécula.

En lo que respecta, al radical libre hidroxilo, se observa que existe una diferencia significativa entre los valores calculados por el método y los valores reportados, sobre todo para el momento dipolar como para la distancia de enlace O5-H7. La mayor diferencia se encuentra en el momento dipolar, con una variación de 0.258 μ en general, los valores calculados por el método computacional presentan una concordancia razonable, pero no exacta, con los valores experimentales y teóricos reportados para el radical libre hidroxilo. Esto sugiere que el método de cálculo utilizado proporciona una aproximación aceptable, de las propiedades del radical libre (ver tabla 23).

**Tabla 23.** Coordenadas intrínsecas de reacción para el estado de transición 4 y 5

| Parámetro | Método M05-2X/6-31+g* | Valor reportado | Diferencia |
|---|---|---|---|
| **Momento dipolar** | 1.928 μ | 1.67 μ | 0.258 μ |
| **O5-H7 (R)** | 0.976 Å | 0.971 Å | 0.005 Å |

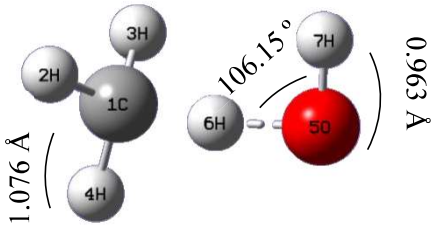



Figura 45. Angulos de enlace, distancias y momento dipolar para productos optimizados de las reacciones 4 y 5

**Tabla 24**. Datos calculados, reportados y deferencia entre ángulos de enlace, distancias y momento dipolar para $H_2O$ Y HDO

| Parámetro | Método M05-2X/6-31+G* | Valor reportado | Diferencia |
|---|---|---|---|
| **Momento dipolar** | 2.29 μ | 1.86 μ | 0.43 μ |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **O5-H6 (R)** | 0.963 Å | 0.966 Å | 0.003 Å |
| **H6-O5-7H (α)** | 106.15º | 104.5 º | 1.65 º |

Los valores de la tabla 24 muestras que para el $H_2O$ se obtiene un momento dipolar de 2.29 μ comparado con el valor reportado de 1.86 μ se calcula una diferencia de 0.43 μ una diferencia minúscula entre el cálculo teórico y el experimental, Por otra parte, el Angulo que se presenta en la tabla 24 para $H_2O$ y el HDO es de 106.15º ( ver figura 45), mientras que el valor reportado es de 104.5º con una diferencia razonable de 1.65º esto indica una aproximación positiva de la metodología de cálculo para este parámetro geométrico.

**Tabla 25.** Datos calculados, reportados y deferencia entre ángulos de enlace, distancias momento dipolar para el $CH_3$ y el $CD_3$

| **Parámetro** | **Método M05-2X/6-31+G*** | **Valor reportado** | **Diferencia** |
|---|---|---|---|
| **Momento dipolar** | 0.007 μ | 0 μ | N.A μ |
| **C1-H4 (R)** | 1.076 Å | 1.078 Å | Å |

En la tabla 25 se presenta un momento dipolar para el $CH_3$ y $CD_3$ de 0.007 y el valor reportado es 0 esto se presenta por que el radical libre metilo, tiene una baja polaridad. Por otra parte la distancia de enlace del radical libre metilo es de 1.076 Å mientras que el valor reportado es de 1.078 Å, la diferencia calculada es 0.002 Å se deduce que el cálculo y el valor reportado presentan una concordancia entre los valores, para las distancias de enlace, esto quiere decir, que el funcional de cálculo empleado (M05-2X/6-31+G*) proporciona una mejor estimación de las propiedades estructurales que de las propiedades electrónicas de estos sistemas (J. Li & Guo, 2015).

Teniendo en cuenta lo anterior, se extrajeron las energías libres calculadas para la reacción 4 y 5 con el fin de obtener las energías libres de reacción $\Delta G < 0$

**Tabla 26.** Energías libre productos y reactivos para las reacciones 4 y 5

| **R-especie 1** | **G (hartree)** | **R-especie 2** | **G (hartree)** |
|---|---|---|---|
| $CD_4$ | -40.484 | $OH^{\bullet}$ | -75.724 |
| $CH_4$ | -40.470 | $OH^{\bullet}$ | -75.724 |
| **P-especie 1** | **G (kcal/mol)** | **P-especie 2** | **G (hartree)** |
| $CD_3^{\bullet}$ | -39.821 | HDO | -76.404 |
| $CH_3^{\bullet}$ | -39.821 | $H_2O$ | -76.404 |

**Tabla 27.** Energías libres de reacción 4 y 5

| **Reacción** | **ΔG (kcal/mol)** |
|---|---|
| **4** | -10.242 |
| **5** | -18.748 |

Según la tabla 27 los ($\Delta G_r^{\circ}$) para el $CH_4$ y $CD_4$ con el radical libre $OH^{\bullet}$ presentan un valor termodinámicamente espontaneo, en comparación sus energías libres son similares ya que como se observa en la tabla 26 las energías libres no varían significativamente. La tabla 28 expone los $\Delta G^{\ddagger}$ presentando una diferencia de un 1kcal/mol lo que sugiere un efecto cinético isotópico bajo.

**Tabla 28.** Energías libres de activación y frecuencias imaginarias para reacciones 4 y 5

| **Reacción** | **G (TS)** | **$\Delta G^{\ddagger}$ TS (kcal/mol)** | **Freq imaginaria cm-1** |
|---|---|---|---|
| **4** | -116.1 | 12.970 | 1096.140 |
| **5** | -116.1 | 11.508 | 1529.260 |

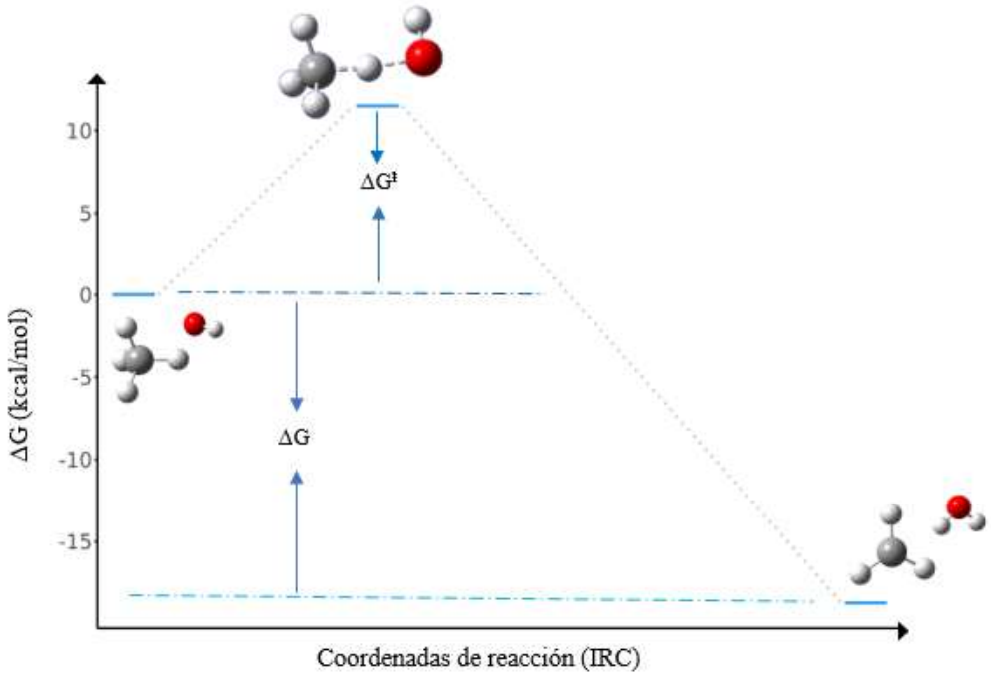



Figura 46. Energías libre productos y reactivos

Del diagrama de energía se infiere (figura 46) un ataque inicial del radical OH• al metano ($CH_4$), formando un complejo de transición de máxima energía en donde se presenta una ruptura del enlace C-H y una transferencia de hidrógeno, generando el radical metilo $CH_3^{\bullet}$. Y $H_2O$ con una energía libre de activación 12.970 kcal/mol para la reacción 4 y 11.508 kcal/mol para la reacción 5

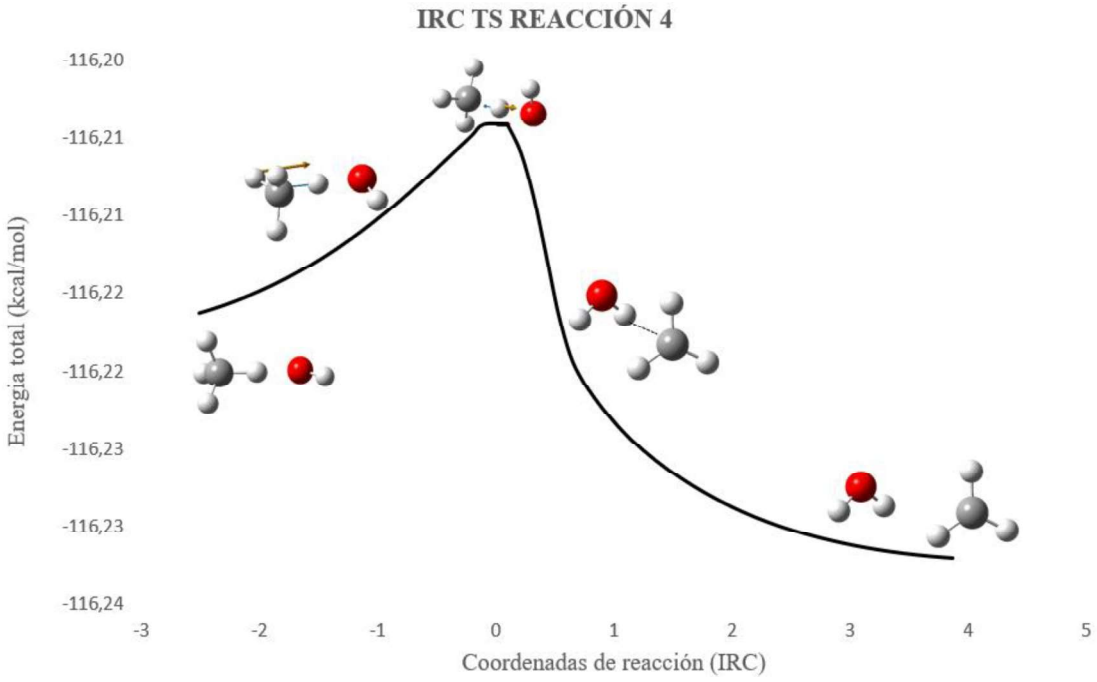



Figura 47. Coordenadas intrisecas de reacción para los sistemas 4 y 5

Para las coordenadas intrínsecas de reacción (figura 47), en el extremo izquierdo del gráfico, se observa que la energía de los reactivos ($CH_4$ + $OH^{\bullet}$) se encuentra alrededor de -116,21 kcal/mol este, es el nivel de energía inicial del sistema antes de que ocurra la reacción. Así mismo, se observa, que en el pico más alto de energía dentro del IRC se representa el estado de transición de las reacciones 4 y 5 esto se verifica con las energías libres calculadas anteriormente. En este punto, la energía alcanza un máximo de aproximadamente -116,20 kcal/mol esta es la barrera energética que los reactivos deben superar para proceder hacia los productos. Por otro lado, Hacia el extremo derecho del gráfico, se observa que la energía de los productos finales ($H_2O$ + $CH_3^{\bullet}$) se encuentra en aproximadamente -116.23 kcal/mol este nivel de energía es menor que el de los reactivos iniciales, lo que indica que la reacción es exotérmica. La diferencia de energía entre los reactivos (-116,21 kcal/mol) y los productos (-116,23 kcal/mol) es de aproximadamente 0,02 kcal/mol el valor representa el cambio

energético total de la reacción, que al ser negativo indica que se libera una pequeña cantidad de energía durante el proceso.

En lo que respecta a la parte reactiva, dentro de las reacciones 4 y 5 el nucleófilo es el radical hidroxilo ($OH^{\bullet}$) ya que, posee un par de electrones desapareados que le confieren alta reactividad y capacidad de donar electrones, confiriéndole esta característica. Por otro lado, el electrófilo es la molécula de metano ($CH_4$) es una molécula estable, y su carbono central puede atraer y aceptar electrones del nucleófilo $OH^{\bullet}$.

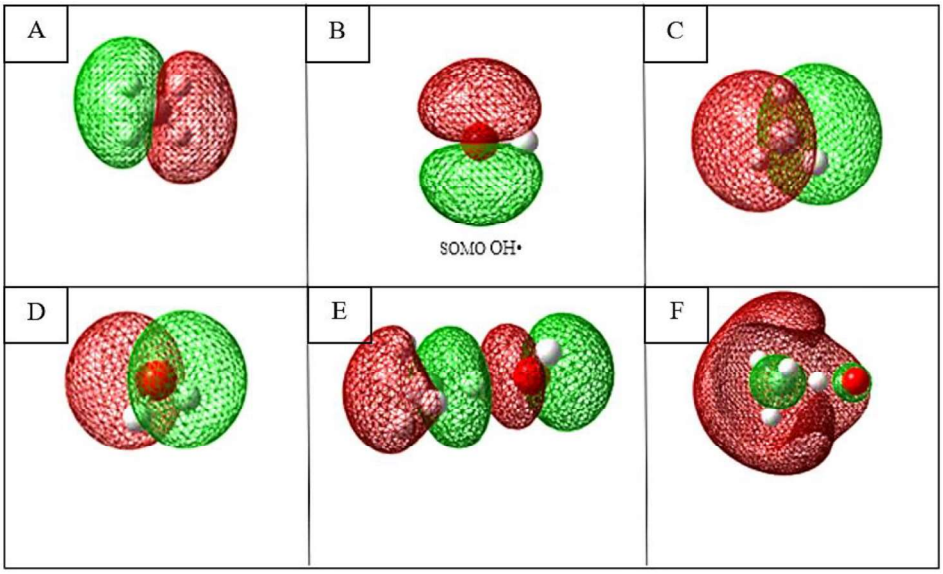



Figura 48. Orbitales moleculares para las reacciones 4 y 5

Por otra parte, en la orbitales moleculares representados por las imágenes de contorno (figura 48) se observa que en el ataque del radical libre $OH^{\bullet}$ al metano $CH_4$ se presenta un intermediario radicalario, representado por la estructura C el radical libre $CH_3^{\bullet}$, se forma por la abstracción de un átomo de hidrógeno del metano por parte del radical $OH^{\bullet}$. Los radicales libres son especies altamente reactivas que pueden participar en reacciones en cadena o de propagación radicalaria dentro de las nubes moleculares, confiriendo una característica

prebiótica para posible formación de moléculas con más átomos y el valor agregado se presenta en la estabilidad relativa del radical metilo $CH_3^{\bullet}$ jugando un papel importante en la cinética y el mecanismo de la reacción global.

## CONSTANTES DE VELOCIDAD

**Tabla 29.** Constantes de velocidad para la reacción 1 c-$C_3H_2$ + $O_2$ ⟶ c-$C_3H_2O$ + O

| **Temperatura en (K)** | **$O_2$ ($s^{-1}$)** |
|---|---|
| **20** | $4.3\times10^{-227}$ |
| **50** | $6.7\times10^{-84}$ |
| **100** | $5.3\times10^{-36}$ |
| **200** | $6.6\times10^{-12}$ |
| **300** | $8.5\times10^{-04}$ |

Para la reacción 1, se calcularon las constantes de velocidad (ver tabla 29) a partir de la teoría del estado de transición, a diferencia de los valores reportados por Saeid Ahmadv y colaboradores, quienes calcularon la constante de velocidad para la misma reacción utilizando la teoría de colisiones. El dato reportado para una temperatura de 10 Kelvin es $1\times10^{-9}$ $cm^3$ $molécula^{-1}$ $s^{-1}$, representando una reacción entre las moléculas propuestas de mayor velocidad. Sin embargo, en el estudio propuesto, sí se encontró una barrera de energía. Esto se debe a que el cálculo para encontrar la energía de activación se realizó tomando las energías libres del intermediario propuesto, tal como lo proponen trabajos previos con reacciones unimoleculares, claro, con otro tipo de moléculas (Fernández-Ramos et al., 2006). El valor reportado suministra una energía de 26.6 kcal/mol; sin embargo, este valor fue calculado con las energías eléctricas, sin una barrera de energía (Ahmadvand et al., 2014b).

En lo que respecta a estas constantes, se observa que la velocidad de la reacción es cada vez más lenta debido a la disminución de la temperatura. Este fenómeno tiende a presentarse en espacios como nubes moleculares debido al entorno extremo en el que permanecen y a la poca radiación que reciben en el espacio frío que se registra dentro de los contornos de la nube molecular. Cabe recalcar que la parte inferior de una nube molecular está llena de hidrógeno ionizado (Regiones H II) a temperaturas mayores de 1000 K, mientras que en el entorno frío de la nube se presentan temperaturas de hasta 10 K; las temperaturas propuestas se identifican a partir de la combinación de estos dos entornos (Kakiichi & Gronke, 2021).

**Tabla 30**. Constantes de velocidad para la reacción 2 c-$C_3H_2$ + SO ⟶ c-$C_3H_2O$ + S

| **Temperatura en (K)** | **SO $s^{-1}$** |
|---|---|
| **20** | $4.0\times10^{-151}$ |
| **50** | $1.6\times10^{-53}$ |
| **100** | $8.2\times10^{-21}$ |
| **200** | $2.6\times10^{-04}$ |
| **300** | $9.9\times10^{01}$ |

La electronegatividad del azufre (S) y del oxígeno (O) juegan un papel importante en las velocidades de reacción reportadas en la tabla 30 (reacción 2). En cuanto al azufre, tiene una electronegatividad de 2.58, mientras que el oxígeno tiene una electronegatividad más alta de 3.44. Una electronegatividad más baja implica que el azufre tiene una menor capacidad de atraer electrones hacia sí mismo en comparación con el oxígeno. Esto significa que los enlaces que el azufre forma son más polarizables y pueden redistribuirse más fácilmente durante la formación de nuevos enlaces.

En la reacción con SO, la menor electronegatividad del azufre facilita la reestructuración de los orbitales electrónicos y la redistribución de carga necesaria para la formación de nuevos

enlaces. Esto conlleva a una barrera de activación más baja y, por lo tanto, una cinética de reacción más rápida.

En contraste, en la reacción con $O_2$, la mayor electronegatividad del oxígeno implica una mayor resistencia a la redistribución electrónica, lo que se traduce en una barrera de activación más alta y una cinética de reacción más lenta (Minaev, 2002).

**Tabla 31**. Constantes de velocidad para la reacción 3 I 1(TS1) c-$C_3H_2$ + $OH^{\bullet}$ ⟶ c-$C_3HOH$ + H

| **Temperatura en (K)** | **Kappa** | **I1 k ($s^{-1}$)** |
|---|---|---|
| **20** | 0 | 0.0 |
| **50** | $2.4\times10^{181}$ | $1.8\times10^{-52}$ |
| **100** | $6.7\times10^{62}$ | $3.7\times10^{-48}$ |
| **200** | $1.8\times10^{13}$ | $3.9\times10^{-36}$ |
| **300** | $9.7\times10^{06}$ | $8.4\times10^{-22}$ |

**Tabla 32.** Constantes de velocidad para la reacción 3 I2(TS2) c-$C_3H_2$ + $OH^{\bullet}$ ⟶ c-$C_3HOH$ + H

| **Temperatura en (K)** | **Kappa** | **I2 k ($s^{-1}$)** |
|---|---|---|
| **20** | 0 | 0.0 |
| **50** | $6.08\times10^{147}$ | $1.7\times10^{-66}$ |
| **100** | $3.89\times10^{43}$ | $1.3\times10^{-57}$ |
| **200** | $6.22\times10^{07}$ | $1.0\times10^{-36}$ |
| **300** | $2.89\times10^{06}$ | $4.6\times10^{-19}$ |

**Tabla 33.** Constantes de velocidad para la reacción 3 I3(TS3) c-$C_3H_2$ + $OH^{\bullet}$ ⟶ c-$C_3HOH$ + H

| **Temperatura en (K)** | **Kappa** | **I3 ($s^{-1}$)** |
|---|---|---|
| **20** | 0 | 0.0 |
| **50** | $1.33\times10^{99}$ | $7.4\times10^{-34}$ |
| **100** | $2.83\times10^{31}$ | $4.3\times10^{-29}$ |
| **200** | $7.71\times10^{07}$ | $2.7\times10^{-16}$ |

| | | |
|---|---|---|
| **300** | 3.08 | $1.7\times10^{-11}$ |

**Tabla 34**. Constantes de velocidad para la reacción 3 TS4

| Temperatura | Kappa | TS4 k ($s^{-1}$) |
|---|---|---|
| **20** | $9{,}7\times10^{164}$ | 0,0 |
| **50** | $2{,}7\times10^{60}$ | $1{,}1\times10^{-67}$ |
| **100** | $1{,}2\times10^{26}$ | $5{,}0\times10^{-32}$ |
| **200** | $4{,}1\times10^{04}$ | $2{,}4\times10^{-18}$ |
| **300** | $2{,}2\times10^{01}$ | $8{,}2\times10^{-10}$ |

Para las tablas 31, 32 y 33 se infiere que las constantes de velocidad más eficientes para que se presente el isómero c-$C_3HOH$ corresponden al estado de transición 3 (TS). Este punto estacionario también presenta una energía libre de activación de 33.00 kcal/mol (ver tabla 21), siendo el estado de menor energía calculado. Con base en esto, se infiere que, si bien los cálculos teóricos basados en la teoría del estado de transición proporcionan una aproximación razonable, existe una diferencia con respecto a los resultados experimentales reportados para esta reacción química (Liaison et al., 2016).

Vale la pena recalcar que los perfiles de energía libre estudiados permitieron proponer la existencia de dos estados de transición: uno que conecta dos intermediarios de reacción y otro que conecta un intermediario y los productos finales, los cuales no habían sido identificados en estudios previos realizados por otros autores.

**Tabla 35.** Constantes de velocidad para la reacción 4 $CH_4 + OH^{\bullet} \rightarrow CH_3 + H_2O$

| Temperatura (K) | Kappa | k ($cm^3$ molécula $^{-1}$ $s^{-1}$) | k ($cm^3$ molécula $^{-1}$ $s^{-1}$) reportado |
|---|---|---|---|
| **20** | $5.96\times10^{55}$ | $2.9\times10^{-58}$ | N. A |
| **50** | $1.89\times10^{23}$ | $2.6\times10^{-27}$ | $3.8\times10^{-27}$ |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **100** | $5.83\times10^{08}$ | $1.7\times10^{-20}$ | $8.4\times10^{-20}$ |
| **200** | $1.18\times10^{02}$ | $2.3\times10^{-16}$ | $2.7\times10^{-16}$ |
| **300** | 8.52 | $7.7\times10^{-14}$ | $6.1\times10^{-14}$ |

**Tabla 36.** Constantes de velocidad para la reacción 4 $CD_4 + OH^{\bullet} \rightarrow CD_3 + HDO$

| **Temperatura (K)** | **Kappa** | **k ($cm^3$ moléculas $^{-1}$ $s^{-1}$)** |
|---|---|---|
| **20** | $3.8\times10^{121}$ | $8.7\times10^{+07}$ |
| **50** | $7.9\times10^{42}$ | $5.2\times10^{-08}$ |
| **100** | $5.2\times10^{109}$ | $7.2\times10^{-20}$ |
| **200** | $7.1\times10^{01}$ | $6.3\times10^{-17}$ |
| **300** | 3.9 | $1.7\times10^{-14}$ |

La tabla 34 muestra que, A 100 K, la constante de velocidad k reportada es $1.7x10^{-20}$ $cm^3$ $molécula^{-1}\cdot s^{-1}$, mientras que el valor reportado es $8.4x10^{-20}$ $cm^3$ $molécula^{-1}\cdot s^{-1}$. La diferencia relativamente pequeña entre estos valores sugiere que los cálculos, que incluyeron la corrección por tunelización mediante el potencial de Eckart, lograron modelar adecuadamente la cinética a esta temperatura más baja. El potencial de Eckart es un modelo que permite considerar los efectos cuánticos de tunelización a través de la barrera de energía de activación, mejorando la precisión de los cálculos cinéticos a bajas temperaturas, el efecto túnel para el cálculo de la constante de velocidad es fundamental, ya que para las reacciones 4 y 5 cambia la magnitud de la constante en varios órdenes de magnitud. Los resultados obtenidos concuerdan con los valores experimentales y teóricos disponibles en la literatura, lo que confirma la robustez del método computacional utilizado. (De & Le Picard, 2019).

A 200 K, la constante de velocidad k reportada es $2.3x10^{-16}$ $cm^3$ $molécula^{-1}\cdot s^{-1}$, mientras que el valor recalculado es $2.7x10^{-16}$ $cm^3$ $molécula^{-1}\cdot s^{-1}$. Nuevamente, la diferencia indica que los cálculos, incluyendo la corrección por tunelización, lograron representar adecuadamente la cinética a esta temperatura intermedia.

Llegando a 300 K, la constante de velocidad reportada es $7.1x10^{-14}$ $cm^3$ $molécula^{-1}·s^{-1}$, mientras que el valor recalculado es $6.1x10^{-14}$ $cm^3$ $molécula^{-1}·s^{-1}$. Aquí la diferencia es un poco más significativa, pero sigue siendo del mismo orden de magnitud. Por otra parte, las temperaturas de 20 y 50 K indican que a estas condiciones extremas la reacción se vuelve más lenta. Curiosamente, a la temperatura aún más baja de 20 K, se proporciona un valor de $2.9×10^{58}$ $cm^3$/molécula·s. sugiriendo que a esta temperatura tan fría la velocidad de reacción es lenta en extremo (Ali & Muthiah, 2022).

## CONCLUSIONES

1. Para todas las moléculas estudiadas, se ha podido comparar los parámetros geométricos estructurales calculados con los datos experimentales y teóricos reportados, presentando diferencias insignificantes, lo que demuestra que el funcional y las funciones base de Pople utilizadas, son adecuadas para los objetivos propuestos en este trabajo.
2. Para la reacción 1 ($c\text{-}C_3H_2 + O_2 \rightarrow c\text{-}C_3H_2O + O$) se identificó la existencia de un estado de transición que conecta reactivos con productos, el cual no había sido propuestos anteriormente. Dicho resultado permitió calcular las constantes de velocidad mediante el uso de la teoría del estado de transición, este valor solo había sido estimado por otros autores mediante el uso de la teoría de colisiones, lo que probablemente puede resultar en una sobreestimación de la velocidad de reacción para el sistema propuesto.
3. Para la reacción 2 ($c\text{-}C_3H_2 + SO \rightarrow c\text{-}C_3H_2 + S$) no existe en la literatura valores de energía libre de activación y constantes de velocidad obtenidos mediante métodos experimentales y teóricos. Sin embargo, se ha podido comprobar que el uso del funcional M05-2X y las funciones base 6-31+G(d) no modifican los parámetros geométricos de los reactivos (Tablas 11, 12 y 13).
4. En la reacción 3 ($c\text{-}C_3H_2 + OH^{\bullet} \rightarrow c\text{-}C_3H_2 + H$) se demuestra que el ciclopropenilideno sustituido $c\text{-}C_3HOH$ se forma a través de adiciones con barreras de energía entre $c\text{-}C_3H_2$ y el radical libre $OH^{\bullet}$. Todas las asociaciones dan como resultado la formación de uno o más intermediarios sumergidos en el pozo de energía potencial, lo que resulta en la expulsión de un radical de hidrógeno en el paso final del mecanismo. Vale la pena recalcar que, los perfiles de energía libre estudiados

permitieron proponer la existencia de dos estados de transición, uno que conecta dos intermediarios de reacción y otro que conecta un intermediario y los productos finales, los cuales no habían sido identificados en estudios previos realizados por otros autores.

5. Para las reacciones 4 y 5 ($CH_4 + OH^{\bullet} \rightarrow CH_3^{\bullet} + H_2O$ y $CD_4 + OH^{\bullet} \rightarrow CD_3^{\bullet} + H_2O$) se determinó que el efecto isotópico cinético es despreciable al comparar las constantes de velocidad cuando un átomo de hidrógeno o átomo de deuterio es abstraído por el radical $OH^{\bullet}$. Por otro lado, considerar el efecto túnel para el cálculo de la constante de velocidad es fundamental, cambiando la magnitud de la constante en varios órdenes de magnitud. Los resultados obtenidos concuerdan con los valores experimentales y teóricos disponibles en la literatura, lo que confirma la validez y robustez del método computacional utilizado.
6. Todos los datos estructurales y parámetros calculados se pueden usar para realizar futuras caracterizaciones experimentales o búsquedas en el MIS de estas u otras moléculas similares. También, se pueden usar como información de referencia para una futura comparación con los datos experimentales.
7. La importancia del efecto túnel es fundamental, especialmente a bajas temperaturas, donde las partículas pueden atravesar barreras energéticas incluso cuando clásicamente no tendrían suficiente energía para superarlas. Este fenómeno es particularmente importante porque permite que las reacciones químicas ocurran incluso a temperaturas cercanas al cero absoluto, el efecto túnel se convierte en el mecanismo dominante para muchas reacciones, especialmente aquellas que involucran la transferencia de partículas ligeras, permitiendo procesos vitales en condiciones extremas como las reacciones en el MIS.

8. Los resultados expuestos demuestran que los cálculos cuánticos son fundamentales para comprender y predecir mecanismos de reacción en el MIS, ya que permiten analizar con precisión las velocidades de reacción al calcular las barreras energéticas que deben superar los reactivos para convertirse en productos. Estas teorías son especialmente valiosas para estudiar la distribución de las nubes electrónicas moleculares durante la formación y ruptura de enlaces, proporcionando información detallada sobre cómo la temperatura afecta la energía cinética de las moléculas y su capacidad para superar dichas barreras energéticas.
9. Las 3 primeras reacciones exotérmicas para el c-$C_3H_2$ presentadas en este trabajo proporcionan información sobre la química del carbeno di-radical (ciclopropenilideno). Las especies radicales que interactúan con c-$C_3H_2$ en el MIS parecen requerir una alta electrofilicidad y la capacidad de conjugar la densidad de electrones con c-$C_3H_2$ para reaccionar químicamente. Los presentes resultados proporcionan pautas para identificar los derivados de c-$C_3H_2$ que pueden estar presentes en el MIS.
10. En lo que respecta a las reacciones ion-molécula en el MIS representan un desafío significativo para el análisis computacional, especialmente a temperaturas extremadamente bajas de alrededor de 10K. A estas temperaturas, los efectos cuánticos se vuelven predominantes, y la validación de estos cálculos se complica aún más por la limitada disponibilidad de datos experimentales y teóricos a estas temperaturas extremas, lo que hace que la precisión de las predicciones teóricas sea crucial para comprender la química del MIS.

## RECOMENDACIONES

1. Se recomienda complementar los resultados expuestos con parámetros espectroscópicos teóricos, para futuras caracterizaciones experimentales o búsquedas en el MIS de estas moléculas.
2. Realizar cálculos con funcionales y funciones base diferentes para obtener datos complementarios de la reacciónes estudiadas.
3. Considerar el efecto túnel en la predicción de constantes de velocidad en reacciones de abstracción o transposición de átomo de hidrógeno mediante el uso del potencial de Eckart o cualquier otro que permita estimar los coeficientes de transmisión, para las reacciones presentes en el MIS específicamente en nubes moleculares.
4. Por último, tener presente las condiciones de temperaturas y entornos, dentro del medio interestelar, y las dificultades asociadas a su modelamiento, para realizar la relación químico-astronómica adecuada.
5. Para la reacción 4, debido a las desviaciones observadas entras las constantes de velocidad calculadas y las reportadas experimentalmente, proponer un mecanismo de reacción alternativo al estudiado en este trabajo y con anterioridad por otros autores.

# RESULTADOS DE APRENDIZAJE

La apropiación de los conocimientos se cumplió a cabalidad, siguiendo las indicaciones de los docentes a cargo del estudiante, alcanzando el 100% de los objetivos planteados. Durante este proceso, se demostró un compromiso constante con el aprendizaje y una correcta asimilación de los contenidos establecidos en el programa

| |
|---|
| **RAP1:** Se desarrollaron los procesos de comunicación efectiva y asertiva de resultados mediante la sustentación oral en simposios y congresos respetando los derechos de autor. |
| **RAP2: Se `p**resentaron informes demostrando los resultados obtenidos en cada uno de los análisis. |
| **RAP3:** Se desarrollo la metodología y la transferencia de conceptos y/o datos para la solución de los objetivos planteados. |

# BIBLIOGRAFÍA


Ahmadvand, S., Zaari, R. R., & Varganov, S. A. (2014a). Spin-forbidden and spin-allowed cyclopropenone (C-H2C3O) formation in interstellar medium. *Astrophysical Journal*, *795*(2). https://doi.org/10.1088/0004-637X/795/2/173

Ahmadvand, S., Zaari, R. R., & Varganov, S. A. (2014b). Spin-forbidden and spin-allowed cyclopropenone (C-H2C3O) formation in interstellar medium. *Astrophysical Journal*, *795*(2). https://doi.org/10.1088/0004-637X/795/2/173

Ali, M. A., & Muthiah, B. (2022). Effect of Water and Formic Acid on ·OH + CH4 Reaction: An Ab Initio/DFT Study. *Catalysts*, *12*(2). https://doi.org/10.3390/catal12020133

Antonio, ocaña et al. (2020). *INTERESTELAR (T = 21-107 K) CON UNA NUEVA TÉCNICA CRESU PULSADA GAS-PHASE REACTIVITY OF OH RADICAL WITH OXYGENATED ORGANIC MOLECULES AT INTERSTELLAR CONDITIONS (T = 21 − 107 K) BY USING A NEW PULSED CRESU TECHNIQUE*.

Amado-González, E.(2004). Cinética de sistemas gaseosos con formación de moléculas de $H_2O$ en función de temperatura. *Bistua:2 (2), 33-42*

Balucani, N. (2009). Elementary reactions and their role in gas-phase prebiotic chemistry. In *International Journal of Molecular Sciences* (Vol. 10, Issue 5, pp. 2304–2335). https://doi.org/10.3390/ijms10052304

Bao, J. L., & Truhlar, D. G. (2017). Variational transition state theory: Theoretical framework and recent developments. In *Chemical Society Reviews* (Vol. 46, Issue 24, pp. 7548–7596). Royal Society of Chemistry. https://doi.org/10.1039/c7cs00602k

Brigiano, F. S., Jeanvoine, Y., Largo, A., & Spezia, R. (2018). The formation of urea in space: I. Ion-molecule, neutral-neutral, and radical gas-phase reactions. *Astronomy and Astrophysics*, *610*. https://doi.org/10.1051/0004-6361/201731610

Burke, K. (2012). Perspective on density functional theory. *Journal of Chemical Physics*, *136*(15). https://doi.org/10.1063/1.4704546

Cernicharo, J., Agúndez, M., Cabezas, C., Tercero, B., Marcelino, N., Pardo, J. R., & De Vicente, P. (2021). Pure hydrocarbon cycles in TMC-1: Discovery of ethynyl cyclopropenylidene, cyclopentadiene, and indene. *Astronomy and Astrophysics*, *649*. https://doi.org/10.1051/0004-6361/202141156

Cernicharo, J., Heras, A. M., Tielens, A. G. G. M., Pardo, J. R., Herpin, F., Guélin, M., & Waters, L. B. F. M. (2001). INFRARED SPACE OBSERVATORY'S DISCOVERY OF C 4 H 2 , C 6 H 2 , AND BENZENE IN CRL 618. In *The Astrophysical Journal* (Vol. 546).

Cha, T. H., Kim, G. C., & Ri, K. J. (2023). Molecular properties calculated with Gaussian basis sets optimized in molecule's local environments. *Chemical Physics*, *570*. https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2023.111890

Chen, L.-F., Li, D., Quan, D., Zhang, X., Chang, Q., Li, X., & Xiao, L. (2022). Chemical Variations Across the TMC-1 Boundary: Molecular Tracers from the Translucent Phase to the Dense Phase. *The Astrophysical Journal*, *928*(2), 175. https://doi.org/10.3847/1538-4357/ac5a45

Cordiner, M. A., Buckle, J. V., Wirström, E. S., Olofsson, A. O. H., & Charnley, S. B. (2013). On the ubiquity of molecular anions in the dense interstellar medium. *Astrophysical Journal*, *770*(1). https://doi.org/10.1088/0004-637X/770/1/48

Cramer, C. J. (n.d.). *Essentials of Computational Chemistry Theories and Models Second Edition*.

Dalgarno, A. (2006). *The galactic cosmic ray ionization rate*. www.pnas.orgcgidoi10.1073pnas.0602117103

De Caprariis, B., De Filippis, P., Herce, C., & Verdone, N. (2012). Double-gaussian distributed activation energy model for coal devolatilization. *Energy and Fuels*, *26*(10), 6153–6159. https://doi.org/10.1021/ef301092r

De, D., & Le Picard, M. (2019). *Membres du jury*.

Divita Gupta, S. C. sid E. I. R. (2019). *Low Temperature Kinetics of the Reaction Between Methanol and the CN Radical*.

El Hadki, H., Lakbaibi, Z., Salah, M., Marakchi, K., Kabbaj, O. K., Senent, M. L., & Komiha, N. (2019). The formation of interstellar organic molecules: H2C3O a DFT and ELF theoretical study. *Mediterranean Journal of Chemistry*, *9*(3), 175–189. https://doi.org/10.13171/mjc93190924420nk

Fernandez ines. (2023). *Estudio Teórico de la Ionización y Protonación de los sistemas [2H, C, X] (X=O, S, N o P) en el Medio*. https://uvadoc.uva.es/bitstream/handle/10324/49765/TFG-G5149.pdf;jsessionid=6FA27CC697F7178C9C8F7BE47831D1CF?sequence=1

Fleming, I. (2010). *Molecular orbitals and organic chemical reactions* (I. Fleming, Ed.).

Flint, A. R., & Fortenberry, R. C. (2022). The Formation of Monosubstituted Cyclopropenylidene Derivatives in the Interstellar Medium via Neutral–Neutral Reaction Pathways. *The Astrophysical Journal*, *938*(1), 15. https://doi.org/10.3847/1538-4357/ac8f4a

Fortenberry, R. C. (2024). A Vision for the Future of Astrochemistry in the Interstellar Medium by 2050. In *ACS Physical Chemistry Au* (Vol. 4, Issue 1, pp. 31–39). American Chemical Society. https://doi.org/10.1021/acsphyschemau.3c00043

Fuente, A., Rivière-Marichalar, P., Beitia-Antero, L., Caselli, P., Wakelam, V., Esplugues, G., Rodríguez-Baras, M., Navarro-Almaida, D., Gerin, M., Kramer, C., Bachiller, R., Goicoechea, J. R., Jiménez-Serra, I., Loison, J. C., Ivlev, A., Martín-Doménech, R., Spezzano, S., Roncero, O., Muñoz-Caro, G., … Marcelino, N. (2023). Gas phase Elemental abundances in Molecular cloudS (GEMS): VII. Sulfur elemental abundance. *Astronomy and Astrophysics*, *670*. https://doi.org/10.1051/0004-6361/202244843

Gamez-Garcia, V. G., & Galano, A. (2017). Systematic search for chemical reactions in gas phase contributing to methanol formation in interstellar space. *Journal of Physical Chemistry A*, *121*(39), 7393–7400. https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b05797

Gardner, G. T. ., Prugh, Tom., Renner, Michael., & Mastny, Lisa. (2015). *State of the world 2015 : confronting hidden threats to sustainability*. Island Press.

Garrett, B. C., & Truhlar', D. G. (1979). Semiclassical Tunneling Calculations. In *Semiclassical Tunneling Calculations The Journal of Physical Chemistry* (Vol. 83, Issue 22).

Gerbig, D., & Ley, D. (2013). Computational methods for contemporary carbene chemistry. In *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* (Vol. 3, Issue 3, pp. 242–272). https://doi.org/10.1002/wcms.1124

Gobre, V. V., Rao, S. S., Gejji, S. P., Bartolotti, L. J., & Pathak, R. K. (2023). Theoretical Appraisal of Cyclopropenone: Aggregation and Complexes with Water. *Journal of Physical Chemistry A*, *127*(29), 6071–6080. https://doi.org/10.1021/acs.jpca.3c02937

Goldsmith, P. F., Liseau, R., Bell, T. A., Black, J. H., Chen, J. H., Hollenbach, D., Kaufman, M. J.,

Gottlieb, C. A., & Ball, J. A. (1973). *INTERSTELLAR SULFUR MONOXIDE* (Vol. 184).

Gruber, B., & Czakó, G. (2020). Benchmark: Ab initio characterization of the abstraction and substitution pathways of the OH + CH4/C2H6reactions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *22*(26), 14560–14569. https://doi.org/10.1039/d0cp02560g

Guélin, M., & Cernicharo, J. (2022). Organic Molecules in Interstellar Space: Latest Advances. In *Frontiers in Astronomy and Space Sciences* (Vol. 9). Frontiers Media S.A. https://doi.org/10.3389/fspas.2022.787567

Guerrero-Méndez, L., Lema-Saavedra, A., Jiménez, E., Fernández-Ramos, A., & Martínez-Núñez, E. (2023). Gas-phase formation of glycolonitrile in the interstellar medium. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *25*(31), 20988–20996. https://doi.org/10.1039/d3cp02379f

Guo, L., Wang, W., Liu, Y., Ma, D., Xu, C., & Zhou, Y. (2021). Quasi-classical trajectory study of inelastic collision energy transfer between H2CO and H2 on a full-dimensional potential energy surface. *Chemical Physics Letters*, *781*. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2021.139014

Hashimoto, Y., Takayanagi, T., & Murakami, T. (2023). Theoretical Calculations of the Thermal Rate Coefficients for the Interstellar NH3+ + H2 → NH4+ + H Reaction on a New Δ-Machine Learning Potential Energy Surface. *ACS Earth and Space Chemistry*, *7*(3), 623–631. https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.2c00384

Herbst, E. (2001). The chemistry of interstellar space. *Chemical Society Reviews*, *30*(3), 168–176. https://doi.org/10.1039/a909040a

Hollis, J. M., Remijan, A. J., Jewell, P. R., & Lovas, F. J. (2006). *CYCLOPROPENONE (c-H 2 C 3 O): A NEW INTERSTELLAR RING MOLECULE*.

Hu, W., & Chen, M. (2021). Editorial: Advances in Density Functional Theory and Beyond for Computational Chemistry. In *Frontiers in Chemistry* (Vol. 9). Frontiers Media S.A. https://doi.org/10.3389/fchem.2021.705762

Jabłoński, M. (2021). Study of beryllium, magnesium, and spodium bonds to carbenes and carbodiphosphoranes. *Molecules*, *26*(8). https://doi.org/10.3390/molecules26082275

Jean, Y. , V. F. , & B. J. K. (1993). *AN INTRODUCTION TO MOLECULAR ORBITALS* (Jeremy Burdett, Ed.).

Jorgensen, J. K., Belloche, A., & Garrod, R. T. (2020). *Astrochemistry During the Formation of Stars*. https://doi.org/10.1146/annurev-astro-032620-021927

Josa, D., Rodríguez-Otero, J., Cabaleiro-Lago, E. M., & Rellán-Piñeiro, M. (2013). Analysis of the performance of DFT-D, M05-2X and M06-2X functionals for studying π···π interactions. *Chemical Physics Letters*, *557*, 170–175. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.12.017

Kakiichi, K., & Gronke, M. (2021). Radiation Hydrodynamics of Turbulent H ii Regions in Molecular Clouds: A Physical Origin of LyC Leakage and the Associated Lyα Spectra. *The Astrophysical Journal*, *908*(1), 30. https://doi.org/10.3847/1538-4357/abc2d9

Kauffman, S. A., Jelenfi, D. P., & Vattay, G. (2020). Theory of chemical evolution of molecule compositions in the universe, in the Miller–Urey experiment and the mass distribution of interstellar and intergalactic molecules. *Journal of Theoretical Biology*, *486*. https://doi.org/10.1016/j.jtbi.2019.110097

Kennedy, I., Geering, H., Rose, M., & Crossan, A. (2019). A simple method to estimate entropy and free energy of atmospheric gases from their action. *Entropy*, *21*(5). https://doi.org/10.3390/e21050454

Kennedy, I. R., & Hodzic, M. (2021). Partitioning entropy with action mechanics: Predicting chemical reaction rates and gaseous equilibria of reactions of hydrogen from molecular properties. *Entropy*, *23*(8). https://doi.org/10.3390/e23081056

Kim, J.-G., Gong, M., Kim, C.-G., & Ostriker, E. C. (2023). Photochemistry and Heating/Cooling of the Multiphase Interstellar Medium with UV Radiative Transfer for Magnetohydrodynamic Simulations. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, *264*(1), 10. https://doi.org/10.3847/1538-4365/ac9b1d

Krishnan, R., Binkley, J. S., Seeger, R., & Pople, J. A. (1980). Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. *The Journal of Chemical Physics*, *72*(1), 650–654. https://doi.org/10.1063/1.438955

Kwon, H. Y., Morrow, Z., Kelley, C. T., & Jakubikova, E. (2021). Interpolation Methods for Molecular Potential Energy Surface Construction. *Journal of Physical Chemistry A*, *125*(45), 9725–9735. https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c06812

Li, H., Kermani, M. M., Ottochian, A., Crescenzi, O., Janesko, B. G., Truhlar, D. G., Scalmani, G., Frisch, M. J., Ciofini, I., & Adamo, C. (n.d.). *Modeling Multi-Step Organic Reactions: Can Density Functional Theory Deliver Misleading Chemistry?*

Li, J., & Guo, H. (2015). Communication: An accurate full 15 dimensional permutationally invariant potential energy surface for the OH + CH4 → H2O + CH3 reaction. *Journal of Chemical Physics*, *143*(22). https://doi.org/10.1063/1.4937570

Linstrom, P. J. , & M. W. G. (2024). *The NIST Chemistry WebBook: A chemical data resource on the internet. Journal of Chemical & Engineering Data*. A Chemical Data Resource on the Internet. Journal of Chemical & Engineering Data.

Li, X., Lu, B., Wang, L., Xue, J., Zhu, B., Trabelsi, T., Francisco, J. S., & Zeng, X. (2022). Unraveling sulfur chemistry in interstellar carbon oxide ices. *Nature Communications*, *13*(1). https://doi.org/10.1038/s41467-022-34949-4

Li, D., Lis, D. C., Melnick, G., Neufeld, D., Pagani, L., Snell, R., Benz, A. O., Bergin, E., Bruderer, S., Caselli, P., Caux, E., Encrenaz, P., … Yildiz, U. (2011). Herschel measurements of molecular oxygen in Orion. *Astrophysical Journal*, *737*(2). https://doi.org/10.1088/0004-637X/737/2/96

Loison, J. C., Agúndez, M., Marcelino, N., Wakelam, V., Hickson, K. M., Cernicharo, J., Gerin, M., Roueff, E., & Guélin, M. (2016). The interstellar chemistry of H2C3O isomers. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, *456*(4), 4101–4110. https://doi.org/10.1093/mnras/stv2866

Lovas, F. J. , S. R. D. , O. T. , & Y. S. (1992). Microwave spectra and electric dipole moments for low-J levels of interstellar radicals: SO, C2S, C3S, c-HC3, CH2CC, and c-C3H2. *Astrophysical Journal*, *399*(1).

M.A. Allodi. (2013). *Complementary and Emerging Techniques for Astrophysical Ices Processed in the Laboratory*. https://doi.org/10.1007/s11214-013-0020-8

Martin, R. L. (2003). Natural transition orbitals. *Journal of Chemical Physics*, *118*(11), 4775–4777. https://doi.org/10.1063/1.1558471

Ma, Y., Zhang, M., Li, C., Wang, H., Wang, C., Zhang, S., Liu, Y., Zheng, Y., Yuan, L., & Yang, J. (2022). *Gas Column Density Distribution of Molecular Clouds in the Third Quadrant of the Milky Way MWISP-The Milky Way Imaging Scroll Paiting View project MCSF-General View project Gas Column Density Distribution of Molecular Clouds in the Third Quadrant of the Milky Way*. https://doi.org/10.48550/arXiv.2206.03963

Meisner, J., Lamberts, T., & Kästner, J. (2017). Atom Tunneling in the Water Formation Reaction H2 + OH → H2O + H on an Ice Surface. *ACS Earth and Space Chemistry*, *1*(7), 399–410. https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.7b00052

Mendoza, E., Duronea, N., Ronsó, D., Corazza, L. C., van der Tak, F., Paron, S., & Nyman, L. Å. (2021). Interrelations Between Astrochemistry and Galactic Dynamics. In *Frontiers in Astronomy and Space Sciences* (Vol. 8). Frontiers Media S.A. https://doi.org/10.3389/fspas.2021.655450

Minaev, B. F. (2002). Electronic mechanisms of molecular oxygen bioactivation. In *Ukrainskii biokhimicheskii zhurnal* (Vol. 74, Issue 3, pp. 11–19). https://doi.org/10.1070/RC2007v076n11ABEH003720

Minaev, B. F., & Panchenko, A. A. (2020). New Aspects of the Airglow Problem and Reactivity of the Dioxygen Quintet O2(5Πg) State in the MLT Region as Predicted by DFT Calculations. *Journal of Physical Chemistry A*, *124*(46), 9638–9655. https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c07310

Muhasina, P. V., Binoy, A. M., & Parameswaran, P. (2021). Correlation between bonding, philicity and substituent effects in cyclopropenylidenes. *Computational and Theoretical Chemistry*, *1205*. https://doi.org/10.1016/j.comptc.2021.113437

Nesterenok, A. V. (2019). Chemical evolution of cold dark clouds in the vicinity of supernova remnants. *Journal of Physics: Conference Series*, *1400*(2). https://doi.org/10.1088/1742-6596/1400/2/022025

Northey, T., Zotev, N., & Kirrander, A. (2014). Ab initio calculation of molecular diffraction. *Journal of Chemical Theory and Computation*, *10*(11), 4911–4920. https://doi.org/10.1021/ct500096r

Pitman, S. J., Evans, A. K., Ireland, R. T., Lempriere, F., & McKemmish, L. K. (2023). Benchmarking Basis Sets for Density Functional Theory Thermochemistry Calculations: Why Unpolarized Basis Sets and the Polarized 6-311G Family Should Be Avoided. *Journal of Physical Chemistry A*, *127*(48), 10295–10306. https://doi.org/10.1021/acs.jpca.3c05573

Power, P. P. (2003). Persistent and stable radicals of the heavier main group elements and related species. *Chemical Reviews*, *103*(3), 789–809. https://doi.org/10.1021/cr020406p

Puzzarini, C., & Barone, V. (2020). A never-ending story in the sky: The secrets of chemical evolution. In *Physics of Life Reviews* (Vol. 32, pp. 59–94). Elsevier B.V. https://doi.org/10.1016/j.plrev.2019.07.001

Qasim, D., Fedoseev, G., Chuang, K. J., He, J., Ioppolo, S., van Dishoeck, E. F., & Linnartz, H. (2020). An experimental study of the surface formation of methane in interstellar molecular clouds. *Nature Astronomy*, *4*(8), 781–785. https://doi.org/10.1038/s41550-020-1054-y

Rice, T. S., Goodman, A. A., Bergin, E. A., Beaumont, C., & Dame, T. M. (2016). A UNIFORM CATALOG OF MOLECULAR CLOUDS IN THE MILKY WAY. *The Astrophysical Journal*, *822*(1), 52. https://doi.org/10.3847/0004-637x/822/1/52

Rimola, A., Balucani, N., Ceccarelli, C., & Ugliengo, P. (2022). Tracing the Primordial Chemical Life of Glycine: A Review from Quantum Chemical Simulations. In *International Journal of Molecular Sciences* (Vol. 23, Issue 8). MDPI. https://doi.org/10.3390/ijms23084252

Roueff, E., & Lique, F. (2013). Molecular excitation in the interstellar medium: Recent advances in collisional, radiative, and chemical processes. In *Chemical Reviews* (Vol. 113, Issue 12, pp. 8906–8938). https://doi.org/10.1021/cr400145a

Sahu, D., Liu, S. Y., & Liu, T. (2021a). Anatomy of Orion Molecular Clouds—The Astrochemistry Perspective/Approach. In *Frontiers in Astronomy and Space Sciences* (Vol. 8). Frontiers Media S.A. https://doi.org/10.3389/fspas.2021.672893

Sahu, D., Liu, S. Y., & Liu, T. (2021b). Anatomy of Orion Molecular Clouds—The Astrochemistry Perspective/Approach. In *Frontiers in Astronomy and Space Sciences* (Vol. 8). Frontiers Media S.A. https://doi.org/10.3389/fspas.2021.672893

Sánchez, M. B. , A. J. Z. , C. R. , M. M. C. , C. L. M. , & M. G. S. (2011). Descripción teórica de complejos amoniacales de Ni (II) por la teoría del funcional de la densidad. Revista Cubana de Química. *Revista Cubana de Química*.

S J. H. Lacy, 1-5 J. S. Carr,2’5 Neal J. Evans II,1,5 F. Baas,3,5 J. M. Achtermann,1 ■5 and J. F. Arens4 R. (1991). DISCOVERY OF INTERSTELLAR METHANE: OBSERVATIONS OF GASEOUS AND SOLID CH ABSORPTION TOWARD YOUNG STARS IN MOLECULAR CLOUDS. *The Astrophysical Journal*. 376:556-560,1991

Spezzano, S., Caselli, P., Pineda, J. E., Bizzocchi, L., Prudenzano, D., & Nagy, Z. (2020). Distribution of methanol and cyclopropenylidene around starless cores. *Astronomy and Astrophysics*, *643*. https://doi.org/10.1051/0004-6361/201936598

Stuyver, T., Chen, B., Zeng, T., Geerlings, P., De Proft, F., & Hoffmann, R. (2019). Do Diradicals Behave like Radicals? In *Chemical Reviews* (Vol. 119, Issue 21, pp. 11291–11351). American Chemical Society. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00260

Sunoj, R. B. S. (2022). Coming of Age of Computational Chemistry from a Resilient Past to a Promising Future. In *Israel Journal of Chemistry* (Vol. 62, Issues 1–2). John Wiley and Sons Inc. https://doi.org/10.1002/ijch.202100106

Tang, N., Li, D., Heiles, C., Wang, S., Pan, Z., & Wang, J. J. (2016). Physical properties of CO-dark molecular gas traced by C +. *Astronomy and Astrophysics*, *593*. https://doi.org/10.1051/0004-6361/201528055

Tony, M. A., & Mansour, S. A. (2019). Removal of the commercial reactive dye Procion Blue MX-7RX from real textile wastewater using the synthesized Fe2O3 nanoparticles at different particle sizes as a source of Fenton's reagent. *Nanoscale Advances*, *1*(4), 1362–1371. https://doi.org/10.1039/c8na00129d

Van Der Tak, F. F. S., Aalto, S., & Meijerink, R. (2008). Detection of extragalactic H3O+. *Astronomy and Astrophysics*, *477*(1). https://doi.org/10.1051/0004-6361:20078824

Viegas, L. P. (2023). Multiconformer transition state theory rate constant and branching ratios for the OH-initiated reaction of $CH_3OCF_2CHF_2$ and its primary product, $HC(O)OCF_2CHF_2$. *Journal of Physical Organic Chemistry*, *36*(3). https://doi.org/10.1002/poc.4470

Weinreb, S. , B. A. H. , M. M. L. , & H. J. C. (1979). RADIO OBSERVATIONS OF OH IN THE INTERESTELAR MEDIUM. *NATURE*. https://acrobat.adobe.com/id/urn:aaid:sc:VA6C2:eb2fc717-4074-4fe5-a199-5e22a56854a6

Yu, J., Su, N. Q., & Yang, W. (2022). Describing Chemical Reactivity with Frontier Molecular Orbitalets. *JACS Au*, *2*(6), 1383–1394. https://doi.org/10.1021/jacsau.2c00085