



FACULTAD DE QUÍMICA Y DE FARMACIA  
PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE CHILE

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA  
FACULTAD DE QUÍMICA Y DE FARMACIA**

**Estudio Teórico de la Formación de PAHs y Derivados Mediante el  
Mecanismo HAVA: Uso de la Fuerza de Reacción en Reacciones de  
Interés Astroquímico en el Medio Interestelar**

**ALESSANDRA CRISTINA MISAD SAIDE**

Tesis para optar al Grado  
Académico de Doctor en  
Química.

Director de Tesis : **Dra. María Soledad Gutiérrez Oliva**

Santiago de Chile, junio de 2023

**PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE CHILE  
FACULTAD DE QUÍMICA Y DE FARMACIA  
DIRECCIÓN DE INVESTIGACIÓN Y POSTGRADO**

**ESTUDIO TEÓRICO DE LA FORMACIÓN DE PAHS Y DERIVADOS  
MEDIANTE EL MECANISMO HAVA: USO DE LA FUERZA DE REACCIÓN  
EN REACCIONES DE INTERÉS ASTROQUÍMICO EN EL MEDIO  
INTERESTELAR**

Tesis presentada por:

**Alessandra Misad Saide**

Para optar al Grado Académico de Doctor en  
Química.

APROBADA POR:

Dra. Viviana Guzmán  
Prof. Examinador



Dr. Pablo Jaque  
Prof. Examinador



Dr. Jorge Martínez  
Prof. Examinador



Dr. Alain Tundidor  
Prof. Examinador



Dra. María Soledad Gutiérrez  
Prof. Director de Tesis



**Junio - 2023**

A Hernán Saide e Isabel Burgos, se les extraña.

# Agradecimientos

Quisiera agradecer a todas las personas que de una u otra forma han sido parte de este proceso, tanto en lo personal como en lo laboral. Primero, agradecer a la profesora María Soledad Gutiérrez por haber hecho posible mi entrada al programa. A mi comisión: por haberme acompañado durante todo este proceso, por siempre estar disponible, y por haberme ayudado a crecer como investigadora. A mis compañeros del laboratorio. Mil páginas no son suficientes para agradecerles a cada uno de ustedes por todo el tiempo compartido, la infinita paciencia y el apoyo incondicional. A Bárbara Herrera quiero agradecerle por siempre tener su puerta abierta y por llenar el laboratorio de color y buenas vibras. To Chloe Shaves, for arriving just in time to give me that final push and for always lending an ear. Un agradecimiento especial a Margarita Aliaga y Lucía estrada: gracias por todas las gestiones y por siempre tener la mejor de las disposiciones; sin ustedes nada sería posible. A toda la Unidad de Espacios y Servicios y al personal de aseo. Gracias por siempre mantener nuestros espacios y computadores en óptimas condiciones y por estar ahí cada vez que no podíamos abrir una puerta o perdíamos las llaves. Gracias por estar disponibles para solucionar todos los problemas. Si había una constante era que siempre estarían ahí con la mejor de las caras y el más cariñoso saludo todas las mañanas. Gracias. Hicieron de mi estancia en la facultad una muy grata. Finalmente, Jackson. Gracias por creer en mí, por apoyarme y por ser mi roca. No hay palabras para expresar lo agradecida que estoy de haberte tenido a mi lado durante este proceso. No creo que ninguna otra persona hubiese podido contenerme como tú lo hiciste. En toda esta locura, tú fuiste mi lugar seguro.

Se agradece a Proyecto FONDECYT Regular 1201617 el financiamiento de este trabajo de tesis. Proyecto adjudicado por la profesora María Soledad Gutiérrez Oliva.

# Acrónimos y Abreviaciones

- **ALMA**: Atacama Large Millimeter Arrange
- **ASI**: Agenzia Spaziale Italiana
- **CSE**: Circumstellar Envelope
- **DIB**: Diffuse Interstellar Band
- **EAM**: Ethynyl Addition Mechanism
- **ESO**: European Southern Observatory
- **FUV**: Far Ultraviolet
- **HACA**: Hydrogen Abstraction Acetylene Addition
- **HAVA**: Hydrogen Abstraction Vinylacetylene Addition
- **HOMO**: Highest Occupied Molecular Orbital
- **ISM**: Interstellar Medium
- **LUMO**: Lowest Unoccupied Molecular Orbital
- **NASA**: National Aeronautics and Space Administration
- **PAH**: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
- **PDR**: Photo-Dissociation Region
- **UIR**: Unidentified Infrared Emission Band
- **UV**: Ultraviolet

# Índice General

<b>Agradecimientos</b>	II
<b>Acrónimos y Abreviaciones</b>	III
<b>Resumen</b>	xxIII
<b>I. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. El Medio Interestelar (ISM)	2
1.2. Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos y el ISM	4
1.2.1. Impacto de los PAHs en el ISM	6
1.2.2. Mecanismos de Formación de PAHs en el ISM	7
Envolturas Circumestelares (CSEs): primera propuesta	7
Titán: más allá de HACA	10
HAVA: de la combustión a nubes moleculares	11
1.3. Formulación del Proyecto	14
1.4. Marco Teórico	18
La ecuación de Schrödinger	18

## ÍNDICE GENERAL

v

Construcción de la PES . . . . .	20
Coordenada Intrínseca de Reacción . . . . .	23
1.4.1. Fuerza de Reacción . . . . .	24
1.4.2. Trabajos de Reacción . . . . .	25
1.4.3. Constante de Fuerza de Reacción . . . . .	25
1.4.4. Potencial Químico Electrónico . . . . .	26
1.4.5. Dureza . . . . .	27
1.4.6. Flujo Electrónico de Reacción . . . . .	27
<b>II. Hipótesis</b>	<b>29</b>
<b>III. Objetivos</b>	<b>30</b>
3.1. Objetivos Generales . . . . .	30
3.2. Objetivos Específicos . . . . .	31
<b>IV. Metodología</b>	<b>32</b>
4.1. Generalidades . . . . .	32
4.2. Benchmark: Elección del Funcional . . . . .	33
4.3. Mecanismos de Reacción . . . . .	33
<b>V. Resultados y Discusión</b>	<b>36</b>
5.1. Estudio Benchmark . . . . .	37
5.1.1. Estado del Arte . . . . .	37
5.1.2. Criterio: Parámetros Geométricos . . . . .	39

5.1.3. Criterio: Parámetros Energéticos . . . . .	41
i) Barreras Sumergidas . . . . .	42
ii) Energías de Reacción . . . . .	49
5.1.4. Carácter Multireferencial . . . . .	51
5.2. Efecto del grupo ciano en el mecanismo HAVA . . . . .	53
5.3. Formación de un segundo anillo aromático . . . . .	58
5.3.1. Reacción entre radical fenilo y vinilacetileno: formación de naftaleno . . . . .	58
5.3.2. Reacción entre cianofenilo y vinilacetileno: formación de 1-naftonitrilo y 2-naftonitrilo . . . . .	69
Efecto del grupo ciano en las energías de reacción . . . . .	71
Efecto del grupo ciano en las energías de activación . . . . .	74
Efecto del grupo ciano en la sincronicidad de las etapas . . . . .	78
5.3.3. Reacción entre radical cianofenilo y vinilacetileno: formación de 3-etinilisoquinolina . . . . .	81
Singularidad en la constante de fuerza de reacción . . . . .	87
Impacto del nitrógeno en el trabajo estructural $W_1$ . . . . .	89
Impacto del nitrógeno en las longitudes de enlace . . . . .	93
Posible región de estado de transición . . . . .	95
5.3.4. Reacción del radical fenilo con acilonitrilo: formación de quinolina . . . . .	99
5.4. Formación de un tercer anillo aromático . . . . .	105
5.4.1. Reacción entre naftilo y vinilacetileno: fenantreno . . . . .	105

Impacto de la geometría molecular en la constante de fuerza de reacción . . . . .	109
5.4.2. Reacción entre cianonaftilos y vinilacetileno: formación de fenantreno-9-carbonitrilo . . . . .	118
<b>VI. Conclusiones</b>	<b>124</b>
<b>Referencias Bibliográficas</b>	<b>128</b>
<b>Anexos</b>	<b>143</b>

# Índice de Tablas

1.1. Fases del Medio Interestelar. <sup>[1,2]</sup> . . . . .	4
5.1. Número de artículos publicados entre los años 1971 y 2021 según Web of Science . . . . .	38
5.2. Parámetros geométricos con respecto a la <b>Figura 5.2.</b> . . . . .	41
5.3. Diferencia energética entre reactantes y estado de transición a 10 K y $10^{-13}$ atm. $\Delta E = E_{TS} - (E_{Benceno} + E_{Vinilacetileno})$ . Se destacan en gris aquellos valores positivos que implican la existencia de una barrera energética por sobre la energía de los reactantes . . . . .	47
5.4. Número de pasos de los IRCs obtenidos con cada funcional . . . . .	48
5.5. Diferencias entre energías calculadas y energías experimentales <sup>[3,4]</sup> (kcal/mol). En gris claro, se muestran los valores más pequeños para cada parámetro, . . . . .	50
5.6. Test $A_\lambda$ para las moléculas seleccionadas ( $\times 10^{-4}$ ) . . . . .	52
5.7. Energía de disociación homolítica (kcal/mol) del enlace C-H del anillo aromático para la molécula de benceno y de benzonitrilo. En el caso del benzonitrilo, se considera la formación del radical en las posiciones <i>orto</i> , <i>meta</i> y <i>para</i> con respecto al grup ciano. . . . .	56

5.8. Entalpías relativas en kcal/mol, a 10 K, del complejo de Van der Waals (VdW), intermediarios (I1-I4), estados de transición (TS1-TS5) y producto (naftaleno). Valores extraídos del correspondiente diagrama entálpico ( <b>Figura 5.10</b> ) . . . . .	61
5.9. Energía de activación en kcal/mol ( $\Delta E^\ddagger$ ) y porcentajes de trabajos para las etapas de la reacción entre radical fenilo y vinilacetileno (VA), en la formación de naftaleno, según mecanismo HAVA (ver <b>Esquema 5.2</b> ). . . . .	62
5.10. Energías relativas en kcal/mol, a 10 K, del complejo de Van der Waals (VdW), intermediarios, estados de transición y producto (naftaleno para la reacción de fenilo ( <b>F</b> ), 1-naftonitrilo para <b>o1</b> y <b>m4</b> y 2-naftonitrilo para <b>m1</b> y <b>p</b> ) para cada reacción en referencia a sus respectivos reactantes iniciales. Valores extraídos de los correspondientes diagramas entálpicos ( <b>Figura 5.10</b> y <b>Figura 5.19</b> ). . . . .	74
5.11. Energías relativas en kcal/mol, a 10 K, del complejo de Van der Waals (VdW), intermediarios (I), estados de transición (TS) y producto para la reacción de <b>o4</b> . Valores extraídos del correspondiente diagrama entálpico ( <b>Figura 5.23</b> ). . . . .	82
5.12. Energías relativas en kcal/mol, a 10 K, del complejo de Van der Waals (VdW), intermediarios (I), estados de transición (TS) y producto (quinolina). Valores extraídos del diagrama de energía ( <b>Figura 5.36</b> ). . . . .	102
5.13. Energías de activación en kcal/mol para las etapas de la reacción de formación de naftaleno a partir de fenilo ( $\Delta E_{C_6H_5}^\ddagger$ ) y de formación de fenantreno a partir de naftilo ( $\Delta E_{C_8H_7}^\ddagger$ ), según mecanismo HAVA. Etapas representadas en <b>Esquema 5.2</b> y <b>Figura 5.9</b> , respectivamente.	108

# Índice de Figuras

1.1. Representación artística de Delta Orionis A. (Créditos imagen: NASA/CXC/M.Weiss) . . . . .	2
1.2. Bandas UIRs asociadas a vibraciones de PAHs. . . . .	6
1.3. Ejemplos de hidrocarburos aromáticos policíclicos: fenantreno (a), criseno (b), benzo [a] pireno (c). . . . .	6
1.4. Caminos de reacción posibles para la formación de naftaleno a partir de benceno por medio del mecanismo HACA. El camino <b>(a)</b> propuesto por Bittner y Howard en 1981, <b>(b)</b> propuesto por Frenklach en 1985, <b>(c)</b> propuesto por Frenklach en 1991. . . . .	9
1.5. Misión Cassini-Huygens. A la izquierda una foto de la nave espacial Cassini y a la derecha una foto del armado de la sonda Huygens. La misión denominada Cassini-Huygens, se llevó a cabo gracias a la cooperación entre las agencias espaciales NASA, ESO y ASI y tuvo gran impacto en el estudio de la formación de PAHs en el ISM. Fotos obtenidas de la base de datos de NASA. . . . .	10
1.6. Mecanismo propuesto por Bittner y Howard para la formación de naftaleno a partir de radical fenilo y vinilacetileno. . . . .	12
1.7. Etapas para la formación de naftaleno a partir de radical fenilo y vinilacetileno de acuerdo a datos obtenidos por Parker y col. . . . .	13

1.8. Productos posibles si a la etapa de ciclación en la propuesta de Parker y colaboradores ( <b>Figura 1.7</b> ) le siguiera inmediatamente una abstracción de hidrógeno. . . . .	13
1.9. Resultados experimentales corroborando el mecanismo HAVA a bajas temperaturas. Formación de naftaleno ( <b>III</b> ) a partir de benceno ( <b>I</b> ) con formación del radical fenilo ( <b>II</b> ) y continuando con la formación de fenantreno( <b>VI</b> ) y antraceno ( <b>VII</b> ). Las flechas naranjas simbolizan la abstracción de hidrógeno como consecuencia de la interacción con un fotón mientras que las flechas moradas simbolizan la adición de vinilacetileno $C_4H_4$ seguida de una ciclación y posterior abstracción de un hidrógeno. . . . .	14
1.10. Generalización de PES con dos grados de libertad. El IRC representado por una línea sólida en color negro. . . . .	20
1.11. <b>(a)</b> Perfil de Energía genérico. R y P corresponden a mínimos de la superficie de energía potencial y TS al punto silla por el cual pasa el IRC. $\Delta E^\ddagger$ es la energía de activación y $\Delta E^o$ la energía de reacción. <b>(b)</b> Perfil de Fuerza de Reacción generado a partir del perfil de energía. $F(\xi)$ está dividido en tres regiones delimitadas por los puntos críticos de la fuerza ( $\alpha$ y $\beta$ ). Se identifican los trabajos de reacción ( $W$ , $i=1-4$ ) que componen las energías de activación y de reacción. . . . .	23
1.12. Gráfico de la constante de fuerza de reacción para una reacción sincrónica (izquierda) y una reacción asincrónica (derecha). . . . .	26
5.1. Relación entre búsquedas de artículos referidos a DFT, PAHs e Interstellar, entre los años 1971 y 2021, en Web of Science. . . . .	37
5.2. Parámetros geométricos experimentales para benceno y benzonitrilo a considerar en el estudio. <b>(i)</b> = 1.3902 Å, <b>(ii)</b> = 1.09 Å, <b>(a)</b> = 1.45 Å, <b>(b)</b> = 1.39 Å, <b>(c)</b> = 1.40 Å, <b>(d)</b> = 1.40 Å. . . . .	40
5.3. Producto de la etapa de adición de vinilacetileno a fenilo, del mecanismo HAVA para la formación de naftaleno. . . . .	43

5.4. (a) Resultados de realizar un scan relajado sobre la rotación del ángulo dihedro formado por los átomos de carbono C1, C1', C2' y C3' (en rosado en la <b>Figura 5.3</b> ). (b) Ángulo dihedro (°) correspondiente a la geometría de menor energía. . . . .	44
5.5. (a) Resultados de realizar un scan relajado sobre la distancia de enlace entre los átomos de carbonos C1 - C1' en la <b>Figura 5.3</b> . (b) Distancia (Å) para la cual la energía del scan es máxima. . . . .	45
5.6. Mapa de potencial electrostático sobre densidad electrónica total. Isovalor de densidad = 0.0004. Funcional M08-HX, set de base 6-311++G(d,p). Escala continua de colores desde el rojo ( $-2.5e^{-2}$ ) al azul ( $2.5e^2$ ). Molécula de benceno (a) y benzonitrilo (b). Átomos de carbono en gris, hidrógenos en blanco y nitrógeno en azul. . . . .	54
5.7. Cargas naturales a partir de cálculo NBO. Funcional M08-HX, set de base 6-311++G(d,p). Molécula de benceno (a) y benzonitrilo (b). Átomos de carbono en gris, hidrógenos en blanco y nitrógeno en azul	55
5.8. Densidades de spin considerando un isovalor de 0.0035 para: fenilo (a) y los radicales cianofenilo: <i>orto</i> (b), <i>meta</i> (c) y <i>para</i> (d). Átomos de carbono en gris, átomos de hidrógeno en blanco y átomos de nitrógeno en azul. . . . .	57
5.9. Gráficos IRC, de fuerza de reacción y de constante de fuerza de reacción para las cinco etapas de la reacción de adición entre radical fenilo y vinilacetileno para la formación de naftaleno. Los trabajos de reacción se representan en los gráficos de fuerza de reacción: en rosado $W_1$ , en verde $W_2$ , en naranja $W_3$ y en celeste $W_4$ . La zona en amarillo en los gráficos de constante de fuerza de reacción denota la región del estado de transición. . . . .	60
5.10. Diagrama entálpico (en kcal/mol) a 10 K para reacción entre radical fenilo y vinilacetileno (R), que conduce a la formación de naftaleno (P), a través de cinco etapas (1-5). VdW complejo de Van der Waals, I1-I4 intermediarios de reacción, TS1-TS5 estados de transición. . . . .	61
5.11. Complejo de Van der Waals (VdW) para la reacción entre fenilo y vinilacetileno. . . . .	64

5.12. Gráficos de propiedades moleculares para la etapa de adición (etapa 1) de la reacción entre fenilo y vinilacetileno de acuerdo a la <b>Figura 5.13</b> . La región del estado de transición se denota en amarillo. . . . .	64
5.13. Primer intermediario (I1) de la reacción entre radical fenilo y vinilacetileno. Reactante de la segunda etapa de la reacción, consistente en la migración de H desde C2 a C2'. . . . .	65
5.14. Gráficos de propiedades moleculares para la primera migración de hidrógeno (etapa 2) de la reacción entre fenilo y vinilacetileno de acuerdo a la <b>Figura 5.13</b> . La región del estado de transición se denota en amarillo. . . . .	66
5.15. Variación del ángulo $\gamma$ durante la etapa 3 del mecanismo HAVA para la reacción de formación de naftaleno. Desde geometría I2 ( $\gamma = 180$ ) hasta TS3 ( $\gamma = 150.93$ ) ( <b>Figura 5.10</b> ). . . . .	66
5.16. Reactante (izquierda), estado de transición (centro) y producto (derecha) de la cuarta etapa de la reacción. Vista frontal (fila superior) y vista auxiliar del anillo involucrado en el proceso (fila inferior). Con una flecha roja se indica el hidrógeno que está migrando. . . . .	67
5.17. Mapa de potencial electrostático sobre densidad electrónica total. Isovalor de densidad = 0.0004. Escala continua de colores desde el rojo ( $-2.5e^{-2}$ ) al azul ( $2.5e^2$ ). Estado de transición de la etapa 2 ( <b>a</b> ) y estado de transición de la etapa 4 ( <b>b</b> ) de la reacción de formación de naftaleno ( <b>Esquema 5.2</b> ). . . . .	68
5.18. Gráficos IRC de las cinco etapas de las reacciones <b>o1</b> , <b>m1</b> , <b>m4</b> y <b>p</b> para la formación de 1-naftonitrilo ( <b>o1</b> y <b>m4</b> ) y 2-naftonitrilo ( <b>m1</b> y <b>p</b> ). . . . .	72
5.19. Diagramas entálpicos (en kcal/mol) a 10 K de las reacciones conducentes a la formación de 1-naftonitrilo ( <b>o1</b> y <b>m4</b> ) y 2-naftonitrilo ( <b>m1</b> y <b>p</b> ) a través de las cinco etapas (1-5). Reactantes (R), producto (P), complejo de Van der Waals (VdW), intermediarios de reacción (I1-I4) y estados de transición (TS1-TS5). . . . .	73

5.20. Gráficos de barra comparando las energías de activación directa e inversa junto con los porcentajes de los trabajos para las distintas etapas de las reacciones <b>o1</b> , <b>m1</b> , <b>m4</b> , <b>p</b> , que conducen a la formación de 1-naftonitrilo ( <b>o1</b> y <b>m4</b> ) y 2-naftonitrilo ( <b>m1</b> y <b>p</b> ). <b>F</b> indica la reacción de referencia entre fenilo y vinilacetileno para la formación de naftaleno. En rosado $W_1$ , en verde $W_2$ , en naranja $W_3$ y en celeste $W_4$ . . . . .	76
5.21. Gráficos de la gradiente reducida de la densidad electrónica (RDG) v/s la densidad electrónica multiplicada por el signo del autovalor del segundo Hessiano para ( <b>a</b> ) el estado de transición (TS1) y ( <b>c</b> ) el producto (I1) de la primera etapa de la reacción <b>m4</b> . Isosuperficies de la gradiente reducida de la densidad electrónica a un valor de 0.5 u.a., para ( <b>b</b> ) el estado de transición (TS1) y ( <b>d</b> ) el producto (I1) de la primera etapa de la reacción <b>m4</b> . Resultados obtenidos utilizando el software <b>Multiwfn</b> . . . . .	78
5.22. Gráficos de constantes de fuerza de reacción de las cinco etapas de las reacciones <b>o1</b> , <b>m1</b> , <b>m4</b> y <b>p</b> para la formación de 1-naftonitrilo ( <b>o1</b> y <b>m4</b> ) y 2-naftonitrilo ( <b>m1</b> y <b>p</b> ). La zona en amarillo denota la región del estado de transición. . . . .	80
5.23. Diagrama entálpico (en kcal/mol) a 10 K para reacción entre <i>orto</i> -cianofenilo y vinilacetileno (R), que conduce a la formación de 3-etinilisoquinolina (P), a través de cinco etapas (1-5). VdW complejo de Van der Waals, I1-I4 intermediarios de reacción, TS1-TS5 estados de transición. . . . .	82
5.24. IRCs, perfiles de fuerza de reacción y constantes de fuerza de reacción para las etapas de la reacción de formación de 3-etinilisoquinolina. Los trabajos de reacción se representan en los gráficos de fuerza de reacción: en rosado $W_1$ , en verde $W_2$ , en naranja $W_3$ y en celeste $W_4$ . La zona en amarillo en los gráficos de constante de fuerza de reacción denota la región del estado de transición. . . . .	84
5.25. Gráfico de barras comparando las energías de activación directa y los porcentajes de los trabajos de reacción de las distintas etapas de la reacción de formación de 3-etinilisoquinolina ( <b>o4</b> ). En rosado $W_1$ , en verde $W_2$ , en naranja $W_3$ y en celeste $W_4$ . . . . .	85

5.26. Estado de transición para la migración de hidrógeno en la formación de 3-etinilisoquinolina. El vector de desplazamiento (flecha color cian) muestra el sentido de la migración de hidrógeno. . . . .	85
5.27. Estado de transición alternativo para la migración de hidrógeno en la formación de 3-etinilisoquinolina. El vector de desplazamiento (flecha color cian) muestra que el hidrógeno migraría al átomo de nitrógeno y no al carbono radical. . . . .	86
5.28. Perfil de fuerza de reacción para la etapa 3 (migración de hidrógeno) de la reacción <b>o4</b> . En rosado $W_1$ , en verde $W_2$ , en naranja $W_3$ y en celeste $W_4$ . En gris y achurado se muestra la porción de trabajo estructural que ya no está presente a causa de la singularidad. . . .	88
5.29. Componentes en los cuales puede ser dividido nuestro sistema: anillo aromático (naranja), anillo que incluye al átomo de nitrógeno (morado) y radical etinil (verde). . . . .	88
5.30. Gráficos IRC, fuerza de reacción y constante de fuerza de reacción para la migración de hidrógeno de los sistemas de referencia. Los trabajos de reacción se representan en los gráficos de fuerza de reacción: en rosado $W_1$ , en verde $W_2$ , en naranja $W_3$ y en celeste $W_4$ . En amarillo se destaca la región del estado de transición principal. En la primera columna se muestran los sistemas correspondientes a cada fila de gráficos y se identifica con una flecha roja la migración de hidrógeno estudiada. . . . .	90
5.31. Longitudes de enlaces en Å para los enlaces identificados en los distintos colores. En los gráficos se muestra en negro los resultados para ciclohexenil, en magenta los resultados para 3-etinil-3,4-dihidroisoquinolinil y en celeste los resultados para 3,4,5,6-tetrahidropiridinil. Adicionalmente se destacan las zonas correspondientes a las singularidades en los gráficos de fuerza de reacción y constante de fuerza de reacción de 3-etinil-3,4-dihidroisoquinolinil en rosado y de 3,4,5,6-tetrahidropiridinil en celeste. . . . .	92

5.32. Gráficos de dureza y flujo de reacción para la migración de hidrógeno de los sistemas modelo. En amarillo se destaca la región del estado de transición principal y en morado la zona de la singularidad. En la primera columna se muestran los sistemas correspondientes a cada fila de gráficos y se identifica con una flecha roja la migración de hidrógeno estudiada. . . . .	96
5.33. Geometrías moleculares dentro de la zona morada para la migración de hidrógeno de la reacción <b>o2 (a)</b> y para el caso del 3,4,5,6-tetrahidropiridinil ( <b>b</b> ). El vector de desplazamiento (flecha color cyan) muestra que la frecuencia imaginaria está asociada al enlace que involucra el átomo de nitrógeno. . . . .	97
5.34. Geometrías de los reactantes de los IRC principales para la migración de hidrógeno de la reacción <b>o2 (a)</b> y para el caso del 3,4,5,6-tetrahidropiridinil ( <b>b</b> ) y productos de los IRC obtenidos a partir de geometrías de la zona morada de la migración de hidrógeno de la reacción <b>o2 (c)</b> y para el caso del 3,4,5,6-tetrahidropiridinil ( <b>d</b> ). . . . .	98
5.35. Gráficos IRC, de fuerza de reacción y de constante de fuerza de reacción para las cinco etapas de la reacción de adición entre radical fenilo y acrilonitrilo para la formación de quinolina. Los trabajos de reacción se representan en los gráficos de fuerza de reacción: en rosado $W_1$ , en verde $W_2$ , en naranja $W_3$ y en celeste $W_4$ . La zona en amarillo en los gráficos de constante de fuerza de reacción denota la región del estado de transición. . . . .	101
5.36. Diagrama entálpico (en kcal/mol) a 10 K para reacción entre radical fenilo y acrilonitrilo (R), que conduce a la formación de quinolina (P). Estados de transición (TS1-TS5) e intermediarios (I1-I5) para las cinco (1-5) etapas del mecanismo HAVA. . . . .	102
5.37. Geometrías de estados de transición para la etapa de ciclación de las reacciones conducentes a la formación de quinolina ( <b>a</b> ) y 3-etinilisoquinolina ( <b>b</b> ). Las flechas color cyan representan vectores de desplazamiento. . . . .	103

5.38. Gráficos IRC, de fuerza de reacción y de constante de fuerza de reacción para las cinco etapas de la reacción de adición entre naftilo y vinilacetileno para la formación de fenantreno. Los trabajos de reacción se representan en los gráficos de fuerza de reacción: en rosado  $W_1$ , en verde  $W_2$ , en naranja  $W_3$  y en celeste  $W_4$ . La zona en amarillo en los gráficos de constante de fuerza de reacción denota la región del estado de transición. . . . . 107

5.39. Porcentaje de trabajos de reacción que componen las energías de activación directa e inversa de cada etapa de la reacción de formación de fenantreno (fila superior) y de la reacción de formación de naftaleno (fila inferior). En rosado  $W_1$ , en verde  $W_2$ , en naranja  $W_3$  y en celeste  $W_4$ . . . . . 109

5.40. Constantes de fuerza de reacción para la etapa 4 de las reacciones de formación de naftaleno (izquierda) y de fenantreno (derecha). En amarillo se denota la región del estado de transición. . . . . 110

5.41. Gráficos IRC, de fuerza de reacción y de constante de fuerza de reacción para la etapa 4 entre naftilo y vinilacetileno para la formación de fenantreno de acuerdo al **Esquema 5.10**. Los trabajos de reacción se representan en los gráficos de fuerza de reacción: en rosado  $W_1$ , en verde  $W_2$ , en naranja  $W_3$  y en celeste  $W_4$ . La zona en amarillo en los gráficos de constante de fuerza de reacción denota la región del estado de transición. . . . . 113

5.42. Comparación de mapas de potencial electrostático sobre densidad electrónica total entre el estado de transición **(a)** de la etapa 4 de la reacción según el **Esquema 5.9** y el estado de transición **(b)** de la etapa 4 de la reacción según el **Esquema 5.10**. Isovalor de densidad = 0.0004. Escala continua de colores desde el rojo ( $-2.5e^{-2}$ ) al azul ( $2.5e^2$ ). . . . . 114

5.43. Isosuperficies de la gradiente reducida de la densidad electrónica a un valor de 0.5 u.a., para geometría del estado de transición **(a)** de **Figura 5.42**. Resultados obtenidos utilizando el software **Multiwfn**. . 115

5.44. Gráficos IRC, de fuerza de reacción y de constante de fuerza de reacción para la etapa 4 entre naftilo y vinilacetileno para la formación de fenantreno de acuerdo al **Esquema 5.10**. Los trabajos de reacción se representan en los gráficos de fuerza de reacción: en rosado  $W_1$ , en verde  $W_2$ , en naranja  $W_3$  y en celeste  $W_4$ . La zona en amarillo en los gráficos de constante de fuerza de reacción denota la región del estado de transición. . . . . 117

5.45. Gráficos IRC para las cinco etapas de las reacciones **1N1**, **1N4**, **2N1** y **2N4** para la formación de fenantreno-9-carbonitrilo por medio del mecanismo HAVA. . . . . 120

5.46. Gráficos de fuerza de reacción para las cinco etapas de las reacciones **1N1**, **1N4**, **2N1** y **2N4** para la formación de fenantreno-9-carbonitrilo por medio del mecanismo HAVA. Los trabajos de reacción se representan en los gráficos de fuerza de reacción: en rosado  $W_1$ , en verde  $W_2$ , en naranja  $W_3$  y en celeste  $W_4$ . . . . . 121

5.47. Gráficos de constante de fuerza de reacción para las cinco etapas de las reacciones **1N1**, **1N4**, **2N1** y **2N4** para la formación de fenantreno-9-carbonitrilo por medio del mecanismo HAVA. La zona en amarillo denota la región del estado de transición. . . . . 122

5.48. Gráfico de barra de energías de activación directa, junto con los porcentajes de los trabajos para la etapa 1 de las reacciones **1N1**, **1N4**, **2N1** y **2N4** conducentes a la formación de fenantreno-9-carbonitrilo. En rosado  $W_1$  y en verde  $W_2$ . . . . . 123

# Índice de Esquemas

1.1. Formación de PAHs de tres anillos por medio del mecanismo HAVA a partir de benzonitrilo. Cada flecha representa la reacción por medio del mecanismo HAVA: $+C_4H_4/-2H$ . Los colores de las flechas corresponden con el color de la especie reactante involucrada en la reacción. El recuadro central de línea discontinua enmarca la propuesta principal de investigación de este proyecto. . . . .	16
1.2. Nomenclatura a utilizar para identificar los 5 caminos de reacción de acuerdo a la posición del radical en el anillo aromático y la orientación de la molécula de vinilacetileno con respecto al grupo ciano. . .	17
1.3. Nomenclatura a utilizar para identificar los 4 caminos de reacción de acuerdo al reactante y la orientación de la molécula de vinilacetileno con respecto al grupo ciano, para la formación de fenantreno-9-carbonitrilo . . . . .	18
5.1. Adición de vinilacetileno a fenilo para la formación de I1. . . . .	52

5.2. Etapas del mecanismo HAVA para reacción entre radical fenilo y vinilacetileno (VA), que conduce a la formación de naftaleno. Ruptura del doble enlace del vinilacetileno y formación de enlace entre vinilacetileno y fenilo ( <b>1. Adición VA</b> ), seguido de una migración de hidrógeno en la que el sitio radical vuelve al anillo aromático ( <b>2. Migración de H</b> ) y se rompe el triple enlace de la cadena alifática, formándose un enlace C-C con el radical del anillo ( <b>3. Ciclación</b> ). Finalmente, tras una segunda migración de hidrógeno ( <b>4. Migración de H</b> ) y una abstracción de hidrógeno ( <b>5. Abstracción de H</b> ) se forma naftaleno ( <b>Producto</b> ). . . . .	59
5.3. Etapas del mecanismo HAVA partiendo de cianofenilo y vinilacetileno. Ruptura del doble enlace del vinilacetileno y formación de enlace entre vinilacetileno y cianofenilo ( <b>1. Adición VA</b> ), seguido de una migración de hidrógeno en la que el sitio radical vuelve al anillo aromático ( <b>2. Migración de H</b> ) y se rompe el triple enlace de la cadena alifática, formándose un enlace C-C con el radical del anillo ( <b>3. Ciclación</b> ). Finalmente, tras una segunda migración de hidrógeno ( <b>4. Migración de H</b> ) y una abstracción de hidrógeno ( <b>5. Abstracción de H</b> ) se forman los productos aromáticos 1-naftonitrilo y 2-naftonitrilo ( <b>Productos</b> ). . . . .	70
5.4. Etapas del mecanismo de reacción <b>o4</b> para la formación de 3-etinilisoquinolina. Ruptura del doble enlace del vinilacetileno y formación de enlace entre vinilacetileno y cianofenilo ( <b>1. Adición VA</b> ), seguido de la ruptura del triple enlace de CN que da paso a la ciclación ( <b>2. Ciclación</b> ). Tras una migración de hidrógeno ( <b>3. Migración de H</b> ) y una abstracción de hidrógeno ( <b>4. Abstracción de H</b> ) se forma 3-etinilisoquinolina ( <b>Producto</b> ). . . . .	81
5.5. Formación de 3-etinil-3,4-dihidroisoquinolina. . . . .	87
5.6. Sistema bajo estudio (3-etinil-3,4-dihidroisoquinolil) y sistemas modelo (ciclohexenil y 3,4,5,6-tetrahidropiridinil) para el estudio de las singularidades en la fuerza de reacción y constante de fuerza de reacción . . . . .	89

5.7. Etapas del mecanismo de reacción entre radical fenilo y acrilonitrilo, que conduce a la formación de quinolina. Ruptura del doble enlace del acetonitrilo y formación de enlace entre acrilonitrilo y radical fenilo ( <b>1. Adición VA</b> ), seguido de una migración de hidrógeno en la que el sitio radical vuelve al anillo aromático ( <b>2. Migración de H</b> ) y se rompe el triple enlace de la cadena alifática, formándose un enlace C-N con el radical del anillo ( <b>3. Ciclación</b> ). Finalmente, tras una segunda migración de hidrógeno ( <b>4. Migración de H</b> ) y una abstracción de hidrógeno ( <b>5. Abstracción de H</b> ) se forma quinolina ( <b>Producto</b> ). . . . .	100
5.8. Geometrías I3 de la reacción de formación de naftaleno (izquierda) y de la reacción de formación de quinolina (derecha). . . . .	104
5.9. Etapas del mecanismo HAVA para reacción entre naftilo y vinilacetileno (VA), que conduce a la formación de fenantreno. Ruptura del doble enlace del vinilacetileno y formación de enlace entre vinilacetileno y radical naftaleno ( <b>1. Adición VA</b> ), seguido de una migración de hidrógeno en la que el sitio radical vuelve al anillo aromático ( <b>2. Migración de H</b> ) y se rompe el triple enlace de la cadena alifática, formándose un enlace C-C con el radical del anillo ( <b>3. Ciclación</b> ). Finalmente, tras una segunda migración de hidrógeno ( <b>4. Migración de H</b> ) y una abstracción de hidrógeno ( <b>5. Abstracción de H</b> ) se forma fenantreno ( <b>Producto</b> ). . . . .	106
5.10. Etapas del mecanismo HAVA para reacción entre naftilo y vinilacetileno (VA), con orientación alternativa con respecto a <b>Esquema 5.9</b> , que conduce a la formación de fenantreno. Ruptura del doble enlace del vinilacetileno y formación de enlace entre vinilacetileno y radical naftaleno ( <b>1. Adición VA</b> ), seguido de una migración de hidrógeno en la que el sitio radical vuelve al anillo aromático ( <b>2. Migración de H</b> ) y se rompe el triple enlace de la cadena alifática, formándose un enlace C-C con el radical del anillo ( <b>3. Ciclación</b> ). Finalmente, tras una segunda migración de hidrógeno ( <b>4. Migración de H</b> ) y una abstracción de hidrógeno ( <b>5. Abstracción de H</b> ) se forma fenantreno ( <b>Producto</b> ). . . . .	111

- 5.11. Geometrías y mecanismos propuestos para la etapa 1 y etapa 4 considerando el **Esquema 5.9** (a la izquierda de la flecha roja) y el **Esquema 5.10** (a la derecha de la flecha roja). . . . . 112
- 5.12. Etapas del mecanismo HAVA para reacción entre naftilo y vinilacetileno (VA), que conduce a la formación de antraceno. Ruptura del doble enlace del vinilacetileno y formación de enlace entre vinilacetileno y radical naftaleno (**1. Adición VA**), seguido de una migración de hidrógeno en la que el sitio radical vuelve al anillo aromático (**2. Migración de H**) y se rompe el triple enlace de la cadena alifática, formándose un enlace C-C con el radical del anillo (**3. Ciclación**). Finalmente, tras una segunda migración de hidrógeno (**4. Migración de H**) y una abstracción de hidrógeno (**5. Abstracción de H**) se forma antraceno (**Producto**). . . . . 116
- 5.13. Etapas del mecanismo HAVA para la formación de fenantreno-9-carbonitrilo. Ruptura del doble enlace del vinilacetileno y formación de enlace entre vinilacetileno y radical aromático (**1. Adición VA**), seguido de una migración de hidrógeno en la que el sitio radical vuelve al anillo aromático (**2. Migración de H**) y se rompe el triple enlace de la cadena alifática, formándose un enlace C-C con el radical del anillo (**3. Ciclación**). Finalmente, tras una segunda migración de hidrógeno (**4. Migración de H**) y una abstracción de hidrógeno (**5. Abstracción de H**) se forma el fenantreno-9-carbonitrilo (**Productos**). 119

# Resumen

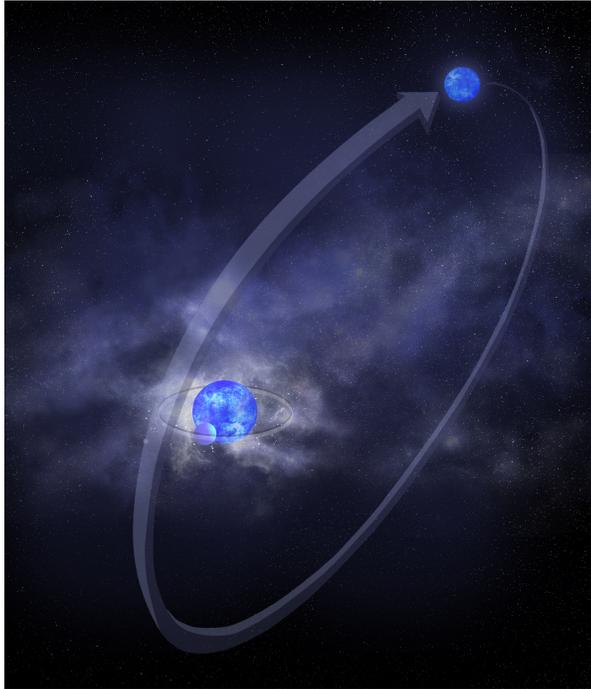
En el presente trabajo de tesis utilizamos herramientas teóricas y computacionales para elucidar mecanismos de formación de especies aromáticas a partir de benzonitrilo y vinilacetileno, en el contexto de la Astroquímica: en condiciones de bajas temperaturas y por medio del mecanismo HAVA. Se usó la fuerza de reacción para caracterizar las etapas elementales del mecanismo HAVA cuando el anillo aromático principal posee un grupo ciano. Se trabajó dentro del marco de la Teoría de Funcionales de la Densidad utilizando el funcional M08-HX. Para la reacción entre benzonitrilo y vinilacetileno, se consideraron cinco posibles caminos de reacción y se identificaron tres posibles productos: 1-naftonitrilo, 2-naftonitrilo y 3-etinilisoquinolina. Mientras que la formación de los dos primeros se presenta como un proceso con barreras sumergidas, la formación de 3-etinilisoquinolina presenta una energía de activación de 51 kcal/mol debido a cambios estructurales; consecuencia de la participación del nitrógeno en la etapa de ciclación. Por otro lado, el estudio de la formación de fenantreno-9-carbonitrilo mostró que este producto es posible en condiciones de nubes moleculares. Los resultados muestran que la presencia del grupo ciano no afecta las etapas del mecanismo HAVA, las cuales presentan barreras energéticas de naturaleza principalmente estructural, a menos que el nitrógeno participe en la etapa de ciclación. Aunque poco probable en ambientes fríos del medio interestelar, la formación de moléculas policíclicas aromáticas que contengan nitrógeno en uno de sus anillos -un paso importante en la búsqueda del origen de la vida- es posible mediante el mecanismo HAVA. Adicionalmente, por medio del estudio de la formación de fenantreno, se evidenció la dependencia que existe entre la sincronía de un proceso y las interacciones no covalentes presentes en el sistema. Finalmente, el estudio de la formación de 3-etinilisoquinolina develó que la fuerza de reacción es una poderosa herramienta para identificar geometrías de estados de transición en la superficie de energía potencial a través del análisis de la constante de fuerza de reacción.

# Capítulo I

## Introducción

La Astroquímica es la disciplina que estudia la evolución química del universo.<sup>[5,6]</sup> El físico y astrónomo británico Alexander Dalgarno la definió como “el estudio de la formación, destrucción y excitación de moléculas en ambientes astronómicos y su influencia en la estructura, dinámica y evolución de los objetos astronómicos.”<sup>[7]</sup> Primordial para el avance de esta disciplina es el desarrollo de instalaciones observacionales.<sup>[8]</sup> En este respecto, Chile es un país privilegiado, considerado como posiblemente el mejor lugar en el mundo para observar los cielos,<sup>[9,10]</sup> y es así como varios países han invertido en la construcción de observatorios en las regiones del norte de nuestro país. Un ejemplo es el observatorio ALMA, el observatorio radio astronómico más grande del planeta,<sup>[11]</sup> construido en la región de Atacama como un esfuerzo en conjunto entre veintidós países.<sup>[12]</sup> ALMA es un conjunto de 66 antenas capaces de detectar longitudes de onda entre 0.32 a 3.6 milímetros; radiación proveniente de regiones frías del universo y de galaxias cercanas.<sup>[13]</sup> Los datos obtenidos por ALMA son de vital importancia en el desarrollo de la Astroquímica; mejorando y acelerando el proceso de identificación de moléculas en el espacio.<sup>[14]</sup>

## 1.1. El Medio Interestelar (ISM)



**Figura 1.1.** Representación artística de Delta Orionis A. (Créditos imagen: NASA/CXC/M.Weiss)

En un inicio, se creía que el espacio entre astros era vacío.<sup>[1]</sup> No fue sino hasta inicios del siglo pasado que esta idea fue objetada. En 1904, el astrónomo alemán Hartmann estaba analizando datos del espectro visible de la estrella Delta Orionis; la estrella en el extremo derecho del cinturón de la constelación de Orión. Esta estrella es en realidad un grupo de cinco estrellas: dos de las cuales están fijas mientras que otras tres conforman un sistema (Delta Orionis A) como el representado en la **Figura 1.1**, donde dos estrellas pertenecen a un sistema binario con un periodo de 5.7 días y la tercera estrella orbita alrededor de este sistema con un periodo

de 400 años.<sup>[15]</sup> Hartmann estaba analizando datos del espectro de emisión del sistema binario de Delta Orionis, cuando se percató de una línea en el espectro que no coincidía con lo esperado. Debido a la órbita de las estrellas, el espectro observado es de esperarse presente corrimientos cíclicos hacia el azul o el rojo según la estrella se acerque o aleje de la tierra, respectivamente. Sin embargo, Hartmann observó una línea débil pero muy nítida, correspondiente al elemento calcio, cuya posición era invariante. Dado que esta línea se observaba exclusivamente en ese sistema, no podía ser explicada como un artefacto de nuestra atmósfera; si lo fuera, estaría presente en las observaciones de todas las estrellas. Por otro lado, era muy poco probable que su fuente fuese la estrella más débil del sistema, puesto que su masa tendría que ser diez veces la masa de la estrella más brillante y, de ser así, cabe la interrogante de por qué no se observaban otras líneas con las mismas características. Eventualmente, Hartmann deduce la presencia de una nube de calcio gaseoso no relacionada al grupo de estrellas.<sup>[16]</sup> Este fue el primer indi-

cio de un espacio no vacío, sin embargo, la existencia de un medio interestelar no se conceptualizaría sino hasta más de veinte años después, al observar cúmulos estelares.

Los cúmulos estelares son grupos de estrellas que se atraen gravitacionalmente entre sí. En 1928, el astrónomo sueco Wallenquist estaba estudiando un cúmulo de estrellas cuando identificó una discrepancia entre los tipos espectrales de las estrellas observadas y los índices de colores obtenidos. Tras no poder atribuir dicha discrepancia a errores observacionales, Wallenquist concluye que debe haber una nube absorbente dentro y alrededor del cúmulo observado.<sup>[17,18]</sup> Luego, dos años más tarde, el astrónomo suizo Trumpler decide graficar los tamaños de cúmulos de estrellas en función de sus distancias a la Tierra. Este ejercicio lleva a Trumpler a la conclusión de que existe una relación entre la distancia a la que el cúmulo se encuentra de la tierra y el diámetro del mismo. Aunque sustentada por los datos, esta conclusión era muy poco probable. Dado que la distancia de los cúmulos a la tierra se obtuvo utilizando datos de las magnitudes aparentes de los cúmulos, y considerando lo propuesto por Wallentquist, Trumpler concluyó que este valor debía ser corregido y que la fuente de su inconsistencia era un material absorbente que bloqueaba la luz de las estrellas.<sup>[2,18]</sup> Trumpler dedujo entonces que en toda nuestra galaxia existe esta materia absorbente en el espacio entre las estrellas; compuesta por átomos libres, electrones libres y partículas de polvo.<sup>[19]</sup> Esto es lo que hoy conocemos como medio interestelar.

Nuestro universo se conforma en menos de un 5 % por materia bariónica <sup>a</sup>; siendo sus principales componentes materia oscura <sup>b</sup> y energía oscura <sup>c</sup>.<sup>[6,20]</sup> En los inicios de nuestro universo, la materia bariónica presente eran principalmente átomos de hidrógeno y helio - en proporción 1000:85 - y trazas de litio.<sup>[6,20-22]</sup> Tras transcurrir unos cien millones de años desde el Big Bang, se formaron las primeras estrellas.<sup>[20]</sup> Los procesos de fusión en el interior de las estrellas tuvieron como resultado la creación de átomos de elementos más pesados como el carbono, oxígeno, nitrógeno, neón, magnesio, silicio y hierro.<sup>[6,20,21,23]</sup> Hacia el final del ciclo de vida de las estrellas, los elementos que las componen son eyectados al espacio que existe entre ellas; el ISM.<sup>[24]</sup> Según sea la masa de la estrella, esto puede ser por medio de una explosión o por medio de vientos estelares.<sup>[23]</sup>

---

<sup>a</sup>Materia compuesta por protones y neutrones

<sup>b</sup>Materia que no interactúa con la luz, por lo tanto su existencia se deduce en base a sus efectos gravitacionales sobre el entorno

<sup>c</sup>Energía que actúa opuesta a la fuerza de gravedad y explica la acelerada expansión del universo

En la Vía Láctea, el ISM se compone de 10 % de la masa bariónica;<sup>[6]</sup> del cual 93.38 % es hidrógeno neutro, 6.49 % es helio y 0.11 % es oxígeno, carbono y nitrógeno en proporción 7:3:1.<sup>[25]</sup> El 99 % de la masa del ISM está en fase gas y el restante 1 % se encuentra en forma de granos de polvo micrométricos;<sup>[22, 25, 26]</sup> los cuales contienen entre un 30 % y 60 % del carbono presente en el medio.<sup>[22, 27]</sup> Dado que el ISM abarca todo el espacio entre las estrellas, se trata de un espacio heterogéneo donde se pueden identificar distintas fases térmicas. La **Tabla 1.1** muestra las distintas fases del ISM, identificando los rangos de temperatura y densidad que se observan en cada fase y el volumen del ISM al que corresponde cada fase. Se puede observar que gran parte del medio interestelar se encuentra a altas temperaturas, con las fases frías abarcando menos del 5 % del volumen total.

Fase	Temperatura ( $K$ )	Densidad ( $cm^{-3}$ )	Volumen (%ISM)
Nubes Moleculares	10-20	$> 10^3$	$\sim 0.05$
Medio Neutro Frío	$\sim 80-100$	$\sim 50$	$\sim 1-4$
Medio Neutro Tibio	$\sim 8000$	$\sim 0.5$	$\sim 30$
Medio Ionizado Tibio	6000-12000	$\sim 0.1$	$\sim 25$
Medio Ionizado Caliente	$\geq 10^6$	$< 0.003$	$\sim 50$

**Tabla 1.1.** Fases del Medio Interestelar.<sup>[1, 2]</sup>

## 1.2. Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos y el ISM

El descubrimiento de las líneas estacionarias de calcio en el espectro de sistemas binarios, por parte de Hartmann en 1904, motivó a la astrónoma estadounidense Mary Lea Heger, quien en 1919 cursaba estudios de posgrado en el observatorio Lick (California, EE.UU.), a estudiar el origen de las líneas de sodio en espectros de sistemas estelares binarios. Los registros publicados por Heger en 1922 confirmaron el origen interestelar de las bandas de sodio. Pero más interesante todavía era la existencia de dos componentes, una a 5780 Å y otra a 5797 Å, que también parecían tener origen interestelar. La particularidad de estas com-

ponentes era que, a diferencia de las líneas nítidas y estrechas de calcio o sodio, éstas eran bandas anchas y difusas. En 1934, Paul W. Merrill, astrónomo estadounidense, identifica estas dos bandas y otras dos a 6283.9 Å y 6613.9 Å. Estas bandas pasaron a conocerse como bandas interestelares difusas (DIBs) y sus orígenes han sido tema de debate dentro de la comunidad astronómica por muchos años.<sup>[28]</sup> Hoy se postula que estas bandas, denominadas bandas de absorción difusas (DIBs), se deben a moléculas orgánicas en fase gaseosa y se atribuyen a los PAHs.<sup>[3, 29–32]</sup> Las DIBs han sido observadas no sólo en la Vía Láctea, sino también en ambientes extragalácticos.<sup>[31]</sup> Por lo tanto, se postula que los PAHs son omnipresentes en el medio interestelar,<sup>[3, 29, 31, 33–36]</sup> presentando una abundancia numérica relativa al H de  $10^{-7}$ <sup>[37]</sup> y conteniendo entre un 10 y 30 % del carbono de nuestra galaxia.<sup>[31, 33–35, 38]</sup>

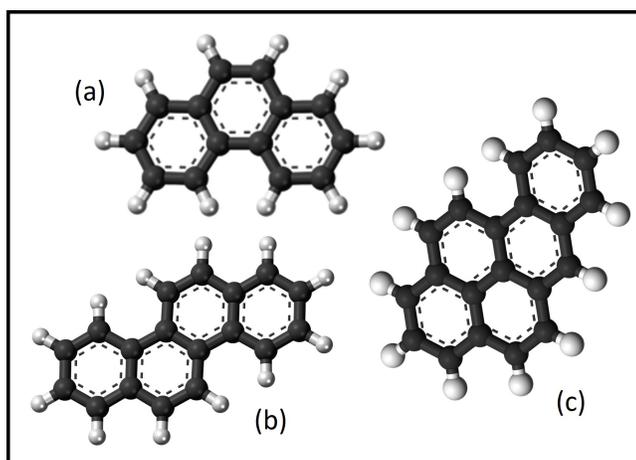
La teoría de los PAHs como precursores de las DIBs tomó fuerza tras el estudio de zonas frías del ISM que se desarrolló en la década del 70. Hasta esa época, las observaciones del ISM eran realizadas indirectamente en base a registros de la interacción entre la luz visible irradiada por las estrellas y la materia presente entre ellas. Observaciones del ISM, en zonas frías y oscuras no eran posibles dado que las técnicas de espectroscopía en el infrarrojo, necesarias para la observación directa de materia a temperaturas entre 100 K y 10 K, fueron aplicadas a la astronomía recién a partir de 1970.

Por otra parte, en las llamadas Regiones de Fotodisociación (PDR), donde fotones del ultravioleta lejano (FUV) (6 - 13.6 eV) gobiernan los procesos químicos,<sup>[26]</sup> se han detectado bandas de emisión en el infrarrojo entre los 3 y 14  $\mu\text{m}$ , que corresponderían a los granos de polvo tras ser irradiados por fotones FUV.<sup>[22, 26]</sup> Estas bandas fueron detectadas en la década de 1970 y, dado que se desconocían sus orígenes, fueron denominadas bandas infrarrojas no identificadas (UIRs). A través del estudio de las UIRs, se ha determinado que son ubicuas en el ISM y, más aún, son responsables de hasta un 30 % de la radiación IR y contienen hasta un 20 % del carbono cósmico. En 1981, el físico canadiense Duley y el matemático británico Williams relacionaron las bandas con las frecuencias de vibración de los enlaces C-C y C-H de moléculas aromáticas (**Figura 1.2**).<sup>[39]</sup> Debido a las características de las UIRs, las moléculas que las originan deben alcanzar altas temperaturas tras absorber los fotones UV. Los PAHs cumplen esta condición, alcanzando temperaturas de alrededor de 1000 K y relajándose emitiendo radiación en el infrarrojo.<sup>[39]</sup>



**Figura 1.2.** Bandas UIRs asociadas a vibraciones de PAHs.<sup>[39]</sup>

### 1.2.1. Impacto de los PAHs en el ISM



**Figura 1.3.** Ejemplos de hidrocarburos aromáticos policíclicos: fenantreno (a), criseno (b), benzo [a] pireno (c).

Los PAHs están involucrados directamente en el calentamiento del gas interestelar.<sup>[26,37,40,41]</sup> Los PAHs poseen primeros potenciales de ionización de alrededor de 6 eV.<sup>[37]</sup> Al absorber fotones del FUV que existen en el ISM,<sup>[26]</sup> estas especies liberan electrones que poseen energía cinética de entre 1 y 2 eV.<sup>[40,41]</sup> Por medio de choques inelásticos, los electrones luego transmiten la energía como energía térmica al gas.<sup>[37,40]</sup>

La deslocalización de los electrones  $\pi$  hace de los PAHs moléculas estables y fácilmente polarizables,<sup>[40,42]</sup> con electroafinidades que aumentan con el número de anillos.<sup>[43]</sup> De esta manera, los electrones que son liberados por los PAHs de menor tamaño, tras interactuar con fotones FUV, son captados por PAHs de mayor tamaño.<sup>[43,44]</sup> Es así como los PAHs determinan el grado de ionización dentro de las PDRs y nubes densas.<sup>[37]</sup> Adicionalmente, se postula que los granos de polvo, compuestos principalmente por PAHs y silicatos,<sup>[45]</sup> actúan como superficies catalizadoras para reacciones en el medio interestelar.<sup>[22,25,46]</sup> Partículas adsorbidas en la superficie de granos pueden permanecer por millones de años, lo que favorece reacciones en ambientes de muy bajas temperaturas (como nubes moleculares) donde la cinética se vuelve lenta.<sup>[22]</sup> Una reacción de gran importancia es la formación de la molécula más abundante en el ISM: el  $\text{H}_2$ .<sup>[47,48]</sup> Su formación en fase gaseosa ha sido descartada debido a lo ineficiente del proceso y la gran abundancia de este gas en el ISM,<sup>[49]</sup> por lo que se postula su formación sobre granos de

polvo mediada por PAHs.<sup>[22,25,40,47,50,51]</sup>

Finalmente, se presume que los PAHs son moléculas claves para comprender el origen de la vida.<sup>[52,53]</sup> Se postula que, en los inicios de nuestro sistema solar, los PAHs eran algunas de las moléculas orgánicas más estables y abundantes. Estudios han concluido que es posible que estas moléculas conformaran estructuras que otorgarían estabilidad a las que serían las primeras membranas celulares, haciendo posible la vida en nuestro planeta.<sup>[52,54,55]</sup>

## 1.2.2. Mecanismos de Formación de PAHs en el ISM

### Envolturas Circumestelares (CSEs): primera propuesta

La ubiquidad de los PAHs trae consigo la interrogante acerca de sus orígenes en el ISM. La primera pista de sus orígenes viene dada por los descubrimientos realizados al analizar muestras de material extraterrestre que cae a la Tierra tras resistir a nuestra atmósfera. Alrededor de  $4 \times 10^7$  kg de material extraterrestre cae anualmente a la Tierra,<sup>[56]</sup> de los cuales más de 16000 kg corresponden a meteoritos,<sup>[57]</sup> los que incluyen condritas carbonáceas;<sup>[56]</sup> una clase particular de meteoritos rocosos en los cuales existe cantidades considerables de carbono en formas que no son diamante ni grafito.<sup>[58]</sup> Estudios han detectado naftaleno ( $C_{10}H_8$ ), fenantreno/antraceno ( $C_{14}H_{10}$ ) y pireno ( $C_{20}H_{12}$ ) en al menos 20 de estas condritas carbonáceas.<sup>[3,29,30,33-35,59,60]</sup> Dado que se estipula que las condritas carbonáceas se formaron en discos protoplanetarios<sup>d</sup> o nubes moleculares previas a la formación de nuestro sol, se concluye que los PAHs encontrados en estos cuerpos deben tener un origen interestelar. A nivel terrestre, se han identificado los PAHs como productos de la combustión incompleta de hidrocarburos.<sup>[30,32,35,61-66]</sup> En consideración de lo anterior, los primeros estudios de formación de PAHs en el ISM se centraron en ambientes que simularan las condiciones de combustión: envolturas circumestelares (CSE) de estrellas ricas en carbono,<sup>[3,25,34,67-69]</sup> las cuales poseen altas concentraciones de radicales aromáticos<sup>[30]</sup> y acetileno ( $C_2H_2$ ).<sup>[36]</sup> En consecuencia, los mecanismos de formación de PAHs por medio de la adición de acetileno toman un papel importante en la Astroquímica.

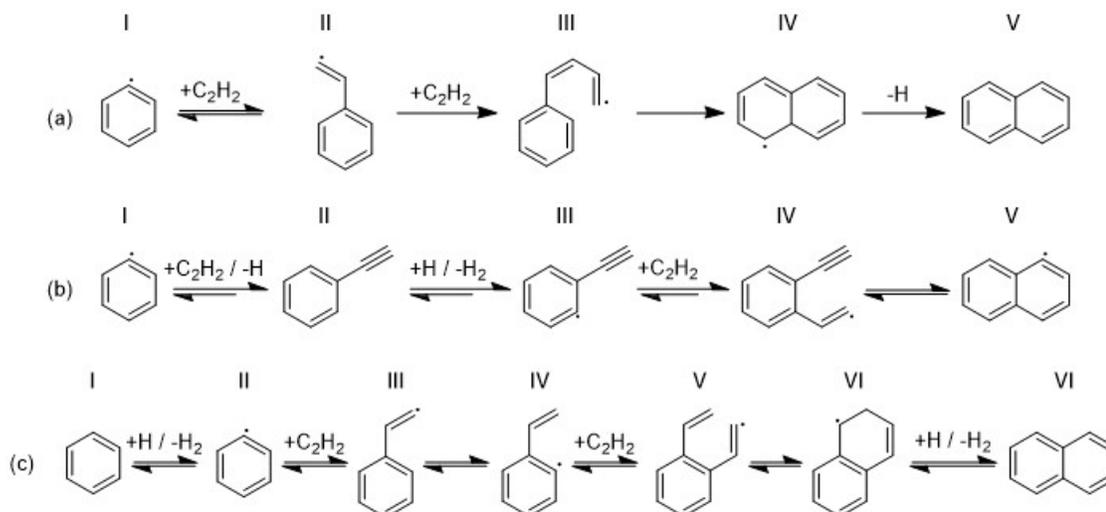
<sup>d</sup>Material que al momento de la formación de una estrella no colapsa y rota alrededor de la estrella formada, adquiriendo la forma de un disco. En este disco ocurren los procesos físicos necesarios para la formación de planetas.

Desde 1866 se sabe que la pirólisis de acetileno produce hidrocarburos aromáticos,<sup>[70]</sup> pero tuvieron que pasar más de cien años para que se propusiera formalmente un mecanismo de reacción. La primera propuesta fue elaborada por Bittner y Howard en el año 1981<sup>[71]</sup> (**Figura 1.4(a)**). En su propuesta, una molécula de acetileno se enlaza al carbono radical de un anillo aromático y una segunda molécula de acetileno se enlaza a la primera. De esta manera se forma el (Z)-1-ilo-buta-1,3-dien-ilbenceno (estructura **III**, **Figura 1.4(a)**). Luego tienen lugar una ciclación (estructura **IV**, **Figura 1.4(a)**) y una abstracción de hidrógeno para dar como resultado una molécula de naftaleno (estructura **V**, **Figura 1.4(a)**). Cuatro años más tarde, Frenklach propone un segundo mecanismo<sup>[72]</sup> (**Figura 1.4(b)**). A diferencia de la propuesta de Bittner y Howard, Frenklach propone que la segunda molécula de acetileno se enlaza directamente al anillo aromático, en posición *orto* con respecto al primer acetileno, dando lugar a 1-etinil-2-(2-ilovinil)benceno (estructura **IV**, **Figura 1.4(b)**). Posteriormente, Frenklach propuso un tercer mecanismo (**Figura 1.4(c)**),<sup>[33]</sup> en que tras la formación del radical estirenilo (estructura **II**, **Figura 1.4(a)**) y estructura **III**, **Figura 1.4(c)**), se da una migración de hidrógeno que habilita la adición de la segunda molécula de acetileno en posición *orto* con respecto a la primera (estructura **IV**, **Figura 1.4(c)**) para luego iniciar el proceso de ciclación y formar naftaleno. Los mecanismos que siguen esta secuencia (abstracción de hidrógeno y adiciones consecutivas de dos acetilenos) para la formación de PAHs, son conocidos como mecanismo HACA.<sup>[35,62,73–75]</sup>

Los mecanismos esquematizados en la **Figura 1.4** no fueron corroborados experimentalmente sino hasta el año 2014 por Parker y colaboradores,<sup>[33]</sup> quienes presentaron resultados validando la formación de naftaleno a partir de radicales fenilo y moléculas de acetileno a una temperatura de  $1020 \pm 100 \text{ K}$ . Los autores identificaron los intermediarios y productos de la reacción, de modo que pudieron contrastar sus resultados con los mecanismos HACA propuestos (**Figura 1.4**). En base a los resultados del experimento, los autores validan el mecanismo HACA para la formación de naftaleno pero descartan el mecanismo (**b**) de la **Figura 1.4** ya que no se observó evidencia para sugerir la segunda abstracción de hidrógeno que da lugar a la molécula 2-etinilfenilo (estructura **III**, **Figura 1.4(b)**). En el 2016, Yang y colaboradores logran sintetizar naftaleno a partir de 2-vinilfenilo (estructura **IV**, **Figura 1.4(c)**) y a partir del radical estirenilo (estructura **II**, **Figura 1.4(a)**); corroborando así las propuestas (**a**) y (**c**) de la **Figura 1.4**.<sup>[35]</sup>

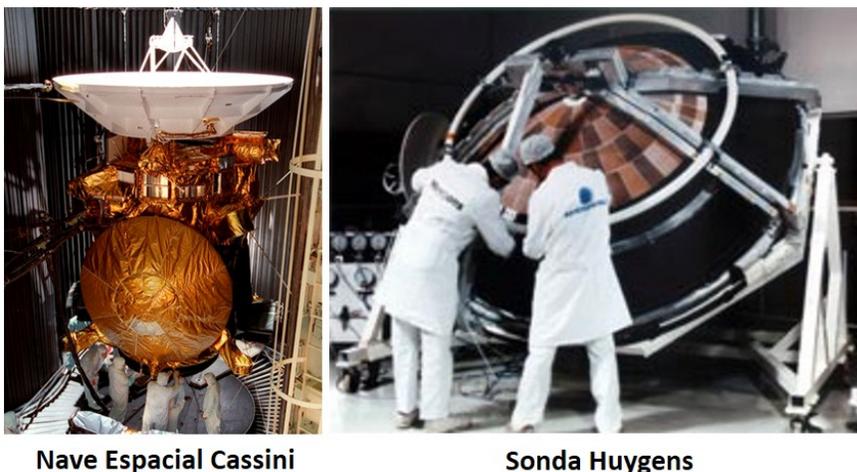
En los estudios de formación de PAHs en condiciones de combustión, HACA destaca por sobre las demás propuestas de crecimiento de PAHs dado sus bajas barreras energéticas y la alta exotermicidad de las etapas involucradas.<sup>[63]</sup>

Adicionalmente, a diferencia de otros mecanismos propuestos, HACA asegura el crecimiento de PAHs por medio de la construcción de un nuevo anillo aromático. La presencia de acetileno en las CSEs y la capacidad del mecanismo HACA para asegurar la formación de PAHs, convierte a HACA en el mecanismo más prometedor en el estudio astroquímico de la formación de PAHs en CSEs.<sup>[30,31,33,63]</sup>



**Figura 1.4.** Caminos de reacción posibles para la formación de naftaleno a partir de benceno por medio del mecanismo HACA. El camino (a) propuesto por Bittner y Howard en 1981,<sup>[71]</sup> (b) propuesto por Frenklach en 1985,<sup>[72]</sup> (c) propuesto por Frenklach en 1991.<sup>[33]</sup>

Los datos observacionales muestran la ubiquidad de los PAHs en nuestra galaxia, por lo que una vez formados los PAHs en las CSEs, estos deben ser eyectados al ISM. Este proceso ocurre en las últimas etapas de vida de las estrellas y puede ocurrir por dos vías según sea la masa de la estrella en cuya CSE se han formado los PAHs; vientos estelares si se trata de una estrella de masa pequeña (comparable al Sol<sup>[76]</sup>) o por medio de supernovas<sup>e</sup> cuando se trata de estrellas masivas (8 veces la masa del Sol<sup>[76]</sup>).<sup>[25,26,41]</sup> Considerando que la eyección de los PAHs al ISM toma alrededor de  $2 \times 10^9$  años y el tiempo de vida de los PAHs se estima del orden de  $10^8$  años,<sup>[36,38]</sup> se postula que deben haber fuentes alternativas de formación de PAHs.



**Figura 1.5.** Misión Cassini-Huygens. A la izquierda una foto de la nave espacial Cassini y a la derecha una foto del armado de la sonda Huygens. La misión denominada Cassini-Huygens, se llevó a cabo gracias a la cooperación entre las agencias espaciales NASA, ESO y ASI y tuvo gran impacto en el estudio de la formación de PAHs en el ISM. Fotos obtenidas de la base de datos de NASA.

### **Titán: más allá de HACA**

La luna de Saturno, Titán, es la segunda luna más grande del sistema solar, es la única luna en nuestro sistema solar que posee atmósfera densa, y posee características que podrían sostener posibles formas de vida.<sup>[77]</sup> En el 2003, estudios de los datos obtenidos por el Observatorio Espacial Infrarrojo, revelaron la presencia de benceno en la atmósfera de Titán, corroborando datos experimentales.<sup>[78]</sup> En el 2004, la nave espacial Cassini, llevando la sonda Huygens, (**Figura 1.5**) llega a Titán. Datos obtenidos durante el descenso de la sonda Huygens por la atmósfera de Titán revelaron benceno como la molécula pesada más abundante. No tan sólo eso, sino que también se detectaron señales que podrían ser atribuidas a un conjunto de PAHs.<sup>[79-81]</sup>

La detección de PAHs en Titán trajo consigo un gran cambio de paradigma. La atmósfera de este satélite se encuentra a temperaturas que van desde los 70 hasta los 180 K,<sup>[79,81]</sup> muy por debajo de los 1000 K a los que opera el mecanismo HACA.<sup>[3]</sup> Considerado un mecanismo de bajas energías de activación en química

---

<sup>e</sup>explosiones violentas de estrellas masivas

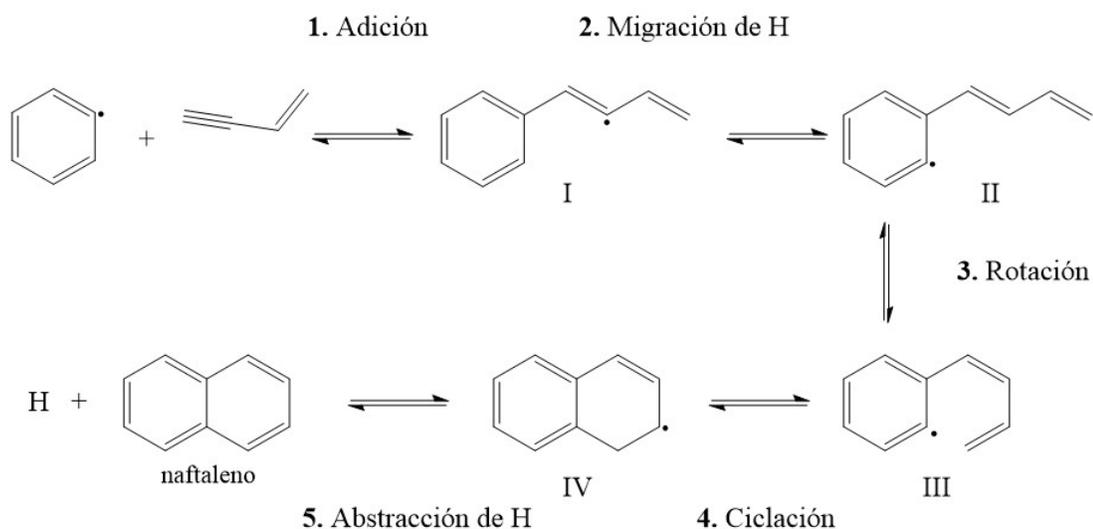
ca de combustión,<sup>[63]</sup> HACA presentaría barreras energéticas de alrededor de 20 kJ/mol, por lo que no es buen candidato para ambientes de bajas temperaturas.<sup>[36]</sup> La idea de que PAHs se formen a tan bajas temperaturas, obliga a la comunidad astroquímica a buscar nuevas propuestas de mecanismos de formación de PAHs y abre la puerta a nuevas posibilidades en cuanto a las regiones del ISM donde pueden formarse estas especies.

### **HAVA: de la combustión a nubes moleculares**

La composición química de la atmósfera de Titán es rica en vinilacetileno  $C_4H_4$ , etileno  $C_2H_4$  y radical etinilo  $C_2H^\bullet$ .<sup>[79]</sup> La presencia de radical etinilo llevó a la propuesta del mecanismo EAM (Ethyne Addition Mechanism) por parte de Mebel y col. en el año 2008. Mientras que el mecanismo HACA involucra la adición consecutiva de acetileno  $C_2H_2$  partiendo del radical fenilo, el mecanismo EAM involucra la adición consecutiva del radical etinilo  $C_2H$  partiendo de la molécula de benceno.<sup>[31]</sup> El estudio concluye que es posible generar naftaleno deshidrogenado a partir de la reacción sin barrera entre radicales etinilo y la molécula de fenilacetileno; la cual puede ser sintetizada bajo las condiciones de la atmósfera de Titán al reaccionar benceno con radical etinilo. Los autores concluyeron que este nuevo mecanismo podría ser clave en la formación de PAHs tanto en atmósferas con condiciones similares a las de Titán como en regiones del medio interestelar. Aunque factible, este mecanismo requiere de la adición de por lo menos tres radicales etinilo a una misma molécula de benceno para generar naftaleno deshidrogenado, lo que es poco favorable en condiciones del ISM. Por lo tanto se debe buscar una opción que no requiera de tantas etapas de adición.

Por otro lado, en química de combustión el rol del vinilacetileno en la formación de PAHs ha sido tema de interés desde hace casi 70 años.<sup>[82-84]</sup> La primera propuesta formal de mecanismo de reacción fue publicada por Bittner y Howard en el mismo artículo en el que publicaron su propuesta de mecanismo HACA<sup>[71]</sup> (**Figura 1.6**). De acuerdo a Bittner y Howard, el vinilacetileno se enlazaría a través de su triple enlace a un radical fenilo. Esto daría como producto el 2-ilobut-1,3-dien-1-ilbenceno (estructura I, **Figura 1.6**). Tras una migración de hidrógeno, el radical se volvería a posicionar en el anillo, en posición *orto* con respecto a la cadena de 2-ilobut-1,3-dieno (estructura II, **Figura 1.6**) y entonces esta cadena rotaría (estructura III, **Figura 1.6**) para luego ciclarse al anillo a través de la ruptura de su doble enlace (estructura IV, **Figura 1.6**). Una abstracción de hidrógeno daría por termi-

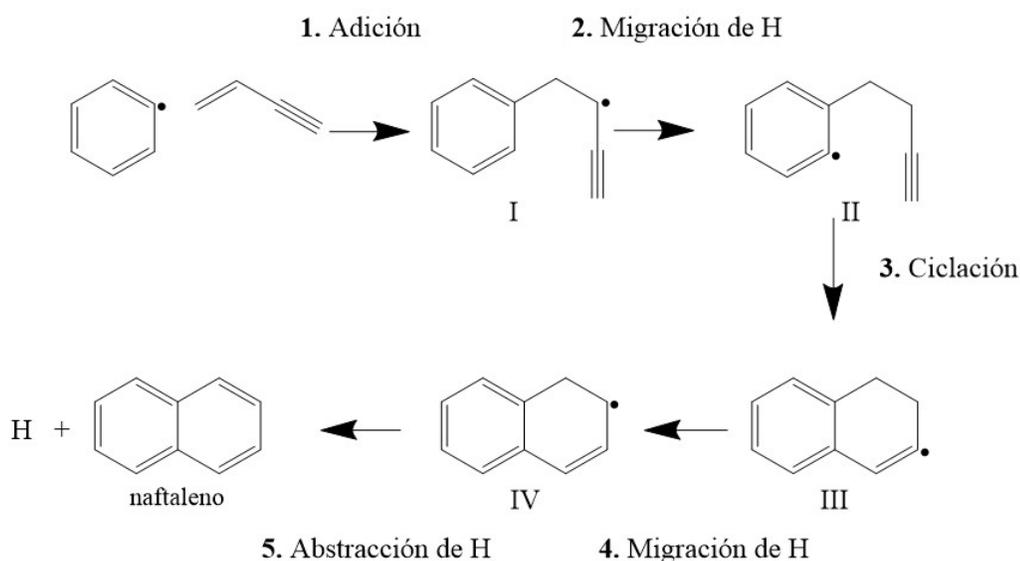
nado el mecanismo y se habría formado naftaleno. Este mecanismo responde a la necesidad de minimizar el número de etapas de adición, ya que el vinilacetileno posee los cuatro carbonos necesarios para la formación de un anillo aromático adicional, lo que sumado a la presencia de vinilacetileno en la atmósfera de Titán lo hace atractivo en el contexto de la Astroquímica.



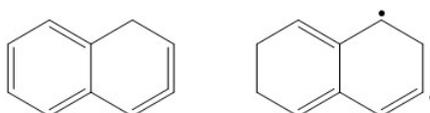
**Figura 1.6.** Mecanismo propuesto por Bittner y Howard para la formación de naftaleno a partir de radical fenilo y vinilacetileno.

En el año 2012, por medio de un experimento de láseres cruzados, Parker y col.<sup>[3]</sup> corroboran que la reacción entre el radical fenilo  $\text{C}_6\text{H}_5^\bullet$  y la molécula de vinilacetileno  $\text{C}_4\text{H}_4$  es un proceso sin barrera energética e identifican naftaleno  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  como producto de la reacción. Tras un estudio computacional, los autores concluyen que para que el proceso sea sin barrera, la adición del vinilacetileno debe ocurrir por medio del doble enlace de esta molécula (**Figura 1.7**), contrario a lo propuesto por Bittner y Howard (**Figura 1.6**). En esta nueva propuesta, la adición de vinilacetileno a fenilo tiene por producto el 2-ilobut-3-in-1-ilbenceno (estructura I, **Figura 1.7**). Al igual que la propuesta de Bittner y Howard, la segunda etapa es una migración de hidrógeno hacia el carbono en posición *orto* con respecto a la cadena de 2-ilobut-3-inil (estructura II, **Figura 1.7**) pero contrario al mecanismo de Bittner y Howard, no es necesaria una etapa de rotación de la cadena radical. En vez, la tercera etapa es la etapa de ciclación. En el caso del mecanismo propuesto por Bittner y Howard (**Figura 1.6**), el resultado de la ciclación da lugar al radical 1,2-dihidronaft-2-ilo (estructura IV). Por otro lado, en la propuesta de Parker

y colaboradores (**Figura 1.7**), tras la ciclación se forma el radical 1,2-dihidronaft-3-ilo (estructura **IV**). Debido a esta diferencia, en el proceso propuesto por Parker y colaboradores es necesaria una segunda migración de hidrógeno antes de la abstracción final de hidrógeno. Si la abstracción de hidrógeno ocurriera inmediatamente después de la ciclación, según sea el carbono  $sp^3$  del cual se abstrae el hidrógeno, se tendría por producto alguna de las dos especies de la **Figura 1.8**. Luego, en el año 2018, Zhao y col.<sup>[79]</sup> obtienen experimentalmente fenantreno y antraceno (estructuras **VI** y **VII**, **Figura 1.9**) como productos de la reacción entre vinilacetileno y los radicales 1-naftil (**IV**) y 2-naftil (**V**) respectivamente, concluyendo que este mecanismo es un posible mecanismo para la formación de PAHs de anillos de 6 carbonos más allá del naftaleno.



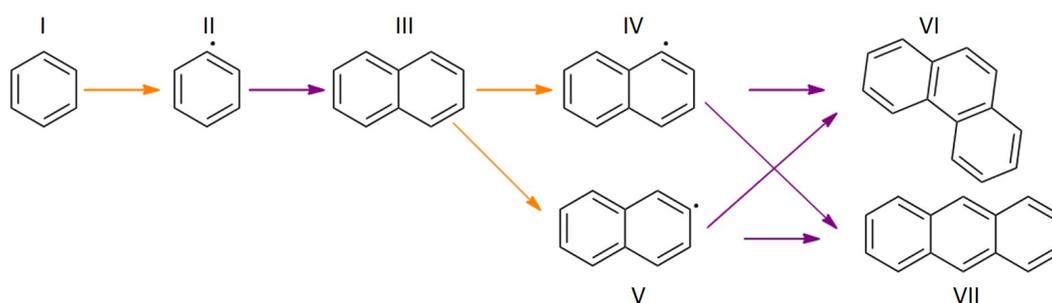
**Figura 1.7.** Etapas para la formación de naftaleno a partir de radical fenilo y vinilacetileno de acuerdo a datos obtenidos por Parker y col.<sup>[3]</sup>



**Figura 1.8.** Productos posibles si a la etapa de ciclación en la propuesta de Parker y colaboradores (**Figura 1.7**) le siguiera inmediatamente una abstracción de hidrógeno.

Este mecanismo, en que una molécula de vinilacetileno se adiciona por medio de su doble enlace a un radical aromático para luego ciclarse y formar un

anillo aromático adicional, se conoce como mecanismo HAVA (Hydrogen Abstraction Vinylacetylene Addition). Según los datos obtenidos computacionalmente,<sup>[3,79]</sup> la particularidad de HAVA de ser un mecanismo sin barrera energética se debe a dos fenómenos. El primero, es que la energía de activación de todas las etapas se encuentra por debajo de la energía de los reactantes. Se habla entonces de *barreras sumergidas*. El segundo fenómeno, y consecuencia directa del primero, es que HAVA es un mecanismo que no requiere de ninguna fuente de energía externa para suministrar las energías de activación involucradas. Además de ser un mecanismo sin barrera a temperaturas tan bajas como 10 K,<sup>[3,30,34]</sup> HAVA cuenta también con la ventaja de que tanto los hidrógenos del vinilacetileno como los hidrógenos *meta* y *para* del radical fenilo (estructura II, **Figura 1.9**) pueden ser sustituidos por grupos orgánicos sin influir en el desarrollo del mecanismo.<sup>[3,30]</sup> Esta última ventaja es de especial interés en nuestra investigación ya que el reactante en estudio es el benzonitrilo; molécula de benceno en la cual se ha sustituido un hidrógeno por un grupo ciano.



**Figura 1.9.** Resultados experimentales corroborando el mecanismo HAVA a bajas temperaturas. Formación de naftaleno (III) a partir de benceno (I) con formación del radical fenilo (II) y continuando con la formación de fenantreno (VI) y antraceno (VII). Las flechas naranjas simbolizan la abstracción de hidrógeno como consecuencia de la interacción con un fotón mientras que las flechas moradas simbolizan la adición de vinilacetileno  $C_4H_4$  seguida de una ciclación y posterior abstracción de un hidrógeno.<sup>[3,79]</sup>

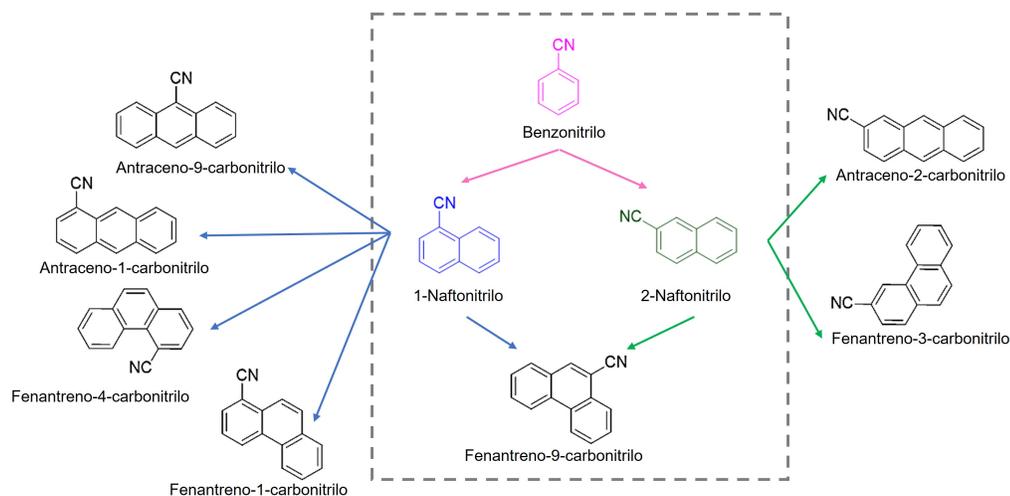
### 1.3. Formulación del Proyecto

Experimentalmente, es posible emular las condiciones físicas y químicas de las diversas regiones del universo, basándose en los datos obtenidos por los obser-

vatorios, para determinar las posibles reacciones químicas que estarían tomando lugar. Sin embargo, cuando se alude a regiones frías del universo, como aquellas a las que apunta ALMA, se está refiriendo a temperaturas tan bajas como 10 K. Esto implica un gran costo al momento de simular, en laboratorio, dichas condiciones. Para asistir a la Astroquímica con esta dificultad, existe la química computacional.<sup>[5]</sup> La química computacional permite abaratar costos a la vez que proporciona información detallada al momento de elucidar mecanismos de reacción. En adición, la química computacional sirve de faro en la búsqueda y/o identificación de especies químicas; ya sea confirmando lo deducido a partir de datos espectrales o proponiendo la existencia de compuestos en base a resultados teóricos.<sup>[5]</sup> Con temperaturas mínimas que rondan los 10 K y densidades que llegan hasta los  $10^6$  átomos  $\cdot$  cm<sup>-3</sup>, el centro de las nubes densas se encuentra protegido de los rayos UV y, por lo tanto, existe en ellas una gran variedad de moléculas neutras.<sup>[22,25,76]</sup> Una nube densa de particular interés es la Nube Molecular de Tauro (TMC-1). El 2018 se publicó el descubrimiento, en esta nube, de la molécula de benzonitrilo (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN),<sup>[27]</sup> un posible precursor de PAHs nitrogenados (PANHs) y a la cual se le podrían atribuir las bandas UIRs en 3.3  $\mu$ m y en 4.48  $\mu$ m.<sup>[85]</sup> En el año 2021, se publica el descubrimiento, también en TMC-1, de vinilacetileno<sup>[86]</sup> y naftonitrilo<sup>[87]</sup> lo que entrega fuerza a la hipótesis de que el mecanismo HAVA ocurre en condiciones de TMC-1. Es importante recalcar que el mecanismo HAVA fue propuesto inicialmente para la formación de PAHs en condiciones de combustión,<sup>[71]</sup> por lo que no es exclusivo de ambientes a bajas temperaturas. Este mecanismo, por ser sin barrera, puede ocurrir en toda condición del ISM. En otras palabras, el choque efectivo entre reactantes es condición necesaria y suficiente para que el mecanismo se lleve a cabo. Esto implica que si bien los resultados de esta tesis se enmarcan dentro del contexto de la nube molecular TMC-1, estos pueden ser extrapolados a las distintas regiones del ISM.

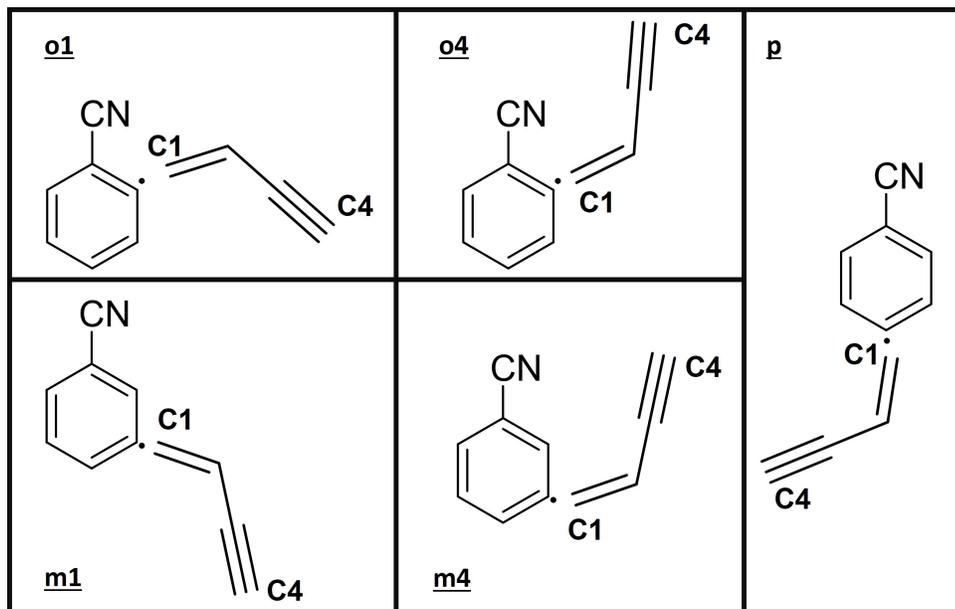
En este contexto, el principal objetivo de este trabajo de tesis es caracterizar los mecanismos de formación de PAHs sustituidos, a partir de benzonitrilo por medio del mecanismo HAVA, tal y como se muestra en el **Esquema 1.1**. La novedad en esta propuesta es utilizar benzonitrilo como precursor de PAHs pudiendo develar prerrequisitos adicionales para la formación de PAHs a partir de nuevos precursores. Los mecanismos de las reacciones de formación de PAHs son caracterizados a través de propiedades termodinámicas, estructurales y electrónicas dentro del marco de la Teoría de Funcionales de la Densidad.<sup>[88-90]</sup> La investigación propuesta está basada en el análisis de herramientas teóricas como la fuerza de reacción, de manera de particionar la energía de activación y de reacción en términos de trabajos estructurales y electrónicos, y el flujo electrónico de reacción,

cuantificando la actividad electrónica que tiene lugar durante la formación de las especies enmarcadas en el **Esquema 1.1**.



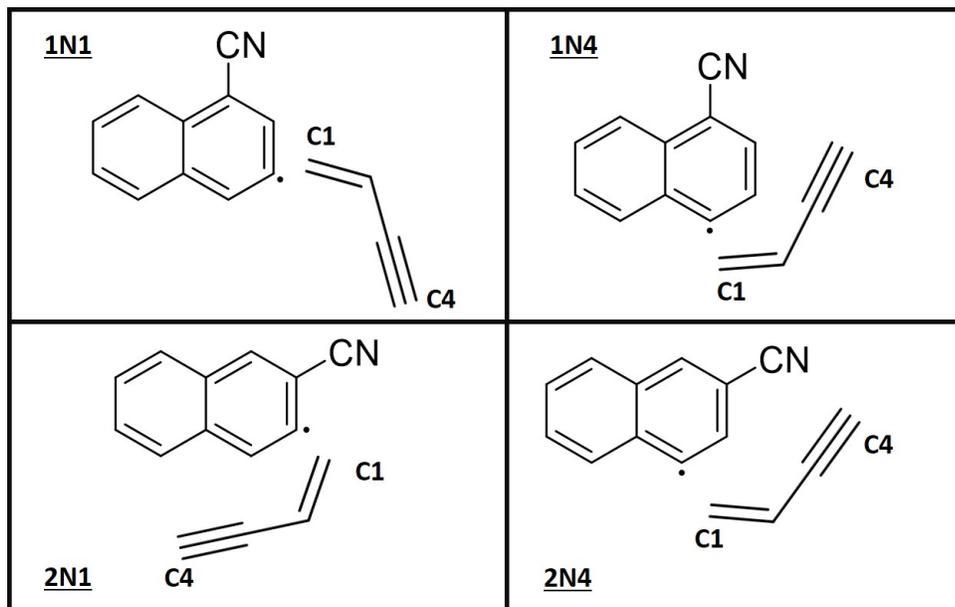
**Esquema 1.1.** Formación de PAHs de tres anillos por medio del mecanismo HAVA a partir de benzonitrilo. Cada flecha representa la reacción por medio del mecanismo HAVA:  $+C_4H_4/-2H$ . Los colores de las flechas corresponden con el color de la especie reactante involucrada en la reacción. El recuadro central de línea discontinua enmarca la propuesta principal de investigación de este proyecto.

Para el estudio de la formación de 1-naftonitrilo y 2-naftonitrilo (**Esquema 1.1**), se considerarán cinco posibles caminos de reacción, los cuales dependerán de la posición, en el anillo, del hidrógeno abstraído en el primer paso y de la orientación de la molécula de vinilacetileno con respecto al grupo ciano del anillo aromático. Estas reacciones se nombrarán como **o1**, **m1**, **p**, **m4** y **o4**; donde la letra indica si el radical se formó en posición *orto* (o), *meta* (m) o *para* (p) con respecto al grupo ciano, y el número que acompaña a la letra corresponde al número del carbono de la molécula de vinilacetileno orientado hacia el grupo ciano del anillo aromático en la etapa de adición **Esquema 1.2**



**Esquema 1.2.** Nomenclatura a utilizar para identificar los 5 caminos de reacción de acuerdo a la posición del radical en el anillo aromático y la orientación de la molécula de vinilacetileno con respecto al grupo ciano.

En cuanto a la formación de fenantreno-9-carbonitrilo (**Esquema 1.1**), se considerarán cuatro posibles caminos de reacción. En este caso, los caminos dependerán del reactante (1-naftonitrilo o 2-naftonitrilo) y la orientación de la molécula de vinilacetileno con respecto al grupo ciano. Estas reacciones se nombrarán como **1N1**, **1N4**, **2N1** y **2N4**. El número antes de la letra “N” identifica al reactante: **1** para 1-naftonitrilo y **2** para 2-naftonitrilo. El número que le sigue a la letra “N” indica el carbono del vinilacetileno que se orienta en dirección al grupo ciano en la etapa de adición (**Esquema 1.3**).



**Esquema 1.3.** Nomenclatura a utilizar para identificar los 4 caminos de reacción de acuerdo al reactante y la orientación de la molécula de vinilacetileno con respecto al grupo ciano, para la formación de fenantreno-9-carbonitrilo

Adicionalmente, se estudiará la reacción entre fenilo y acrilonitrilo ( $C_2H_3CN$ ) para la formación de quinolina.

## 1.4. Marco Teórico

Esta tesis se enmarca dentro de lo que es la química teórica cuántica y computacional. Para un mejor entendimiento de la metodología y de los resultados obtenidos, se detallan conceptos claves de la química cuántica y las herramientas teóricas utilizadas.

### La ecuación de Schrödinger

En el año 1925, Erwin Schrödinger dio una charla en la que presentaba los resultados de la tesis de Louis de Broglie, en la que propuso que toda la materia

posee comportamiento corpuscular y ondulatorio. Al finalizar su charla, el profesor Peter Debye le hace notar que, a pesar de estar hablando sobre la naturaleza ondulatoria de la materia, no hay una sola ecuación de onda en su presentación. Este comentario impulsa a Schrödinger a encontrar dicha ecuación, la cual presenta a inicios del año siguiente (**ecuación 1.1**).<sup>[91,92]</sup> Se trata de una ecuación de valores propios, donde la energía del sistema  $E$  es el valor propio de la función de onda  $\psi$  cuando opera sobre ella el Hamiltoniano ( $\hat{H}$ )<sup>[93,94]</sup>

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1.1)$$

donde,  $\hat{H}$  es el operador Hamiltoniano, que describe la energía del sistema:

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \quad (1.2)$$

con  $\hbar$ , la constante de Planck reducida,  $V(\vec{r})$  la energía potencial del sistema en función del vector posición y  $\nabla^2$  el Laplaciano; operador que contiene las segundas derivadas parciales para el sistema  $(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2})$ .<sup>[94]</sup>

Cuando el sistema bajo estudio está formado por moléculas (como es el caso de este trabajo), el Hamiltoniano debe ser expresado considerando todas las posibles interacciones entre los electrones y núcleos que forman dichas moléculas (**ecuación 1.3**). En coordenadas cartesianas, se tiene que:<sup>[94]</sup>

$$\hat{H} = - \sum_{i=1} \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 - \sum_{j=1} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_j^2 + \sum_{i=1} \sum_{k \neq i} \frac{Z_i Z_k e^2}{|\vec{r}_{ik}|} - \sum_{i=1} \sum_{j=1} \frac{Z_i e^2}{|\vec{r}_{ij}|} + \sum_{j=1} \sum_{l \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_{jl}|} \quad (1.3)$$

En la **ecuación 1.3**,  $m_e$  es la masa del electrón,  $m_i$  es la masa del núcleo  $i$ ,  $e$  es la carga del electrón,  $Z$  son los números atómicos,  $\vec{r}$  es la distancia entre partículas, los subíndices  $i$  y  $k$  denotan núcleos, y los subíndices  $j$  y  $l$  denotan electrones.

La **ecuación 1.1** describe la energía de estados estacionarios; independientes del tiempo. Por lo tanto, se puede escribir para cada estado  $p$  del sistema:

$$\hat{H}\psi_p = E_p\psi_p \quad (1.4)$$

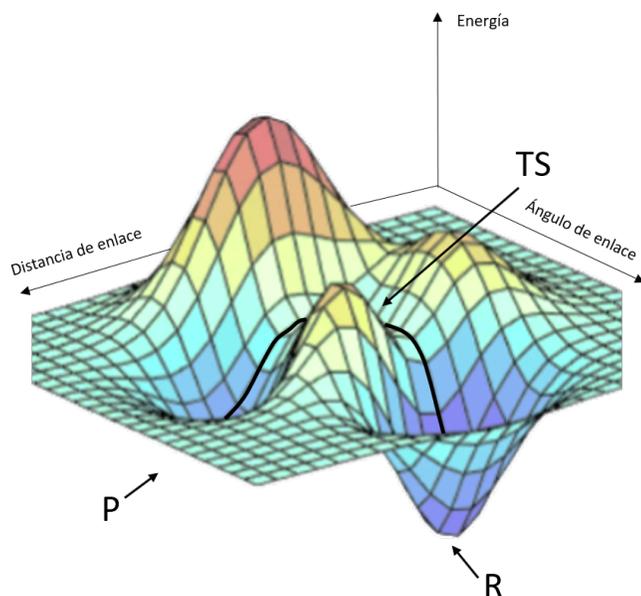
La solución de la ecuación de Schrödinger para los distintos estados del sistema, permitirá construir lo que se conoce como Superficie de Energía Potencial.

Si bien la función de onda  $\psi$  contiene toda la información medible para un sistema dado, en sí carece de significado físico. El significado físico de la función de onda fue propuesto por Max Born, quien propuso que para un sistema unidimensional, de una sólo partícula, el cuadrado del modulo complejo de la función de onda se podía interpretar como una densidad de probabilidad<sup>[92, 93]</sup>

$$|\psi(\vec{r})|^2 = \rho(\vec{r}) \quad (1.5)$$

La densidad de probabilidad ( $\rho(\vec{r})$ ) será de gran importancia en el desarrollo de este trabajo, ya que los cálculos fueron obtenidos utilizando funcionales de densidad. Esto será explicado más adelante en este mismo capítulo.

### Construcción de la PES



**Figura 1.10.** Generalización de PES con dos grados de libertad. El IRC representado por una línea sólida en color negro.

La Superficie de Energía Potencial (PES<sup>f</sup>), es una hipersuperficie que define

<sup>f</sup>Por sus siglas en inglés: Potential Energy Surface

la energía del sistema para todas las posibles geometrías de éste (**Figura 1.10**). En la **Figura 1.10** los mínimos de la PES representan estructuras estables (en equilibrio).<sup>[93–96]</sup> Por otro lado, puntos sillas de primer orden en la PES van a representar estructuras de posibles estados de transición; se trata de puntos en los cuales la matriz Hessiana tiene un único valor propio negativo, indicando que este punto es un máximo en una única dirección. Estos puntos son mínimos en una dirección y máximos en la dirección perpendicular. Para un sistema de  $N$  átomos, la PES tendrá  $3N-6$  coordenadas o grados de libertad.<sup>[92–95,97]</sup>

La PES se obtiene a partir de la resolución de la ecuación de Schrödinger para cada geometría o estado del sistema (**ecuación 1.4**), considerando la aproximación de Born-Oppenheimer; en la que el movimiento de los electrones de un sistema se trata de manera independiente al movimiento de los núcleos, y se asume que los núcleos se mantienen estacionarios comparados con los electrones. Por lo tanto, la expresión del Hamiltoniano **1.3** puede ser reorganizada de manera de agrupar los términos de movimientos nucleares y movimientos electrónicos tal que  $\hat{H} = \hat{H}_{nuclear} + \hat{H}_{electrnico}$ . Gracias a esta aproximación se puede tener el concepto de geometría molecular y, en consecuencia, el concepto de PES.<sup>[92–95,97–100]</sup>

Para resolver la ecuación de Schrödinger para sistemas con muchos electrones (**ecuación 1.1** considerando **ecuación 1.3**) se utiliza el método Hartree-Fock (HF).<sup>[93,96]</sup> Este método construye la función de onda de la molécula como producto de los orbitales.

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_n) = \phi(\vec{r}_1) * \phi(\vec{r}_2) \dots * \phi(\vec{r}_n)$$

donde  $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_n)$  es la ecuación de onda para  $n$  electrones cuyas posiciones se describen a través de un vector posición  $\vec{r}_j$ , y  $\phi(\vec{r}_j)$  son los orbitales asignados a cada uno de esos electrones. Los orbitales deben ser tal, que la función de onda construida tenga como valor propio la menor energía posible.

Se puede entonces suponer que para obtener la función de onda  $\psi$  que minimize la energía del sistema, ésta se debe construir a partir de orbitales atómicos  $\phi$  que minimizen la energía de cada uno de los electrones. Para lograr escribir ecuaciones de un solo electrón para un sistema de varios electrones, se aproxima el término de la energía potencial  $V(\vec{r})$  a una energía potencial efectiva. En otras palabras, se considera que el electrón está sujeto a un campo de energía potencial promedio que depende de todos los demás electrones del sistema.<sup>[95,101]</sup> Se tiene entonces, para cada electrón, la ecuación:<sup>[93,95,96]</sup>

$$\hat{F}_j \phi_j = \epsilon_j \phi_j \quad (1.6)$$

donde,

$$\hat{F} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_k^{n_{\text{cleos}}} \frac{Z_k}{r_{jk}} + V_j^{\text{eff}}, \quad j = 1 \dots n$$

El valor de  $V^{\text{eff}}$  para el electrón  $j$  depende de todos los demás electrones del sistema, con lo que se vuelve necesario determinar la función de onda para los  $N_e - j$  electrones restantes para obtener la solución para  $i$ . En otras palabras, se requieren las soluciones de las ecuaciones para obtener la solución de la ecuación. Por ende, el método HF se vuelve un método iterativo autoconsistente.<sup>[93,94]</sup>

Computacionalmente, el método HF es el menos costoso de su tipo (ab initio)<sup>9</sup> pero también el menos exacto, ya que no incluye efectos de correlación electrónica<sup>h</sup>. Sin embargo, métodos construidos sobre la base de HF (método post-HF) aumentan la exactitud del método HF al incluir parámetros que incluyan efectos de correlación. Lamentablemente, esto los hace computacionalmente más costosos.<sup>[96]</sup>

En contraste a los cálculos HF y post-HF, que buscan encontrar la función de onda a partir de orbitales atómicos, se tienen los métodos provenientes de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Estos métodos se basan en la densidad electrónica  $\rho$  (**ecuación 1.5**) y no en orbitales.<sup>[90]</sup> En el caso de los métodos HF y post-HF, cada electrón adicional implica tres nuevos grados de libertad, haciendo que el costo computacional aumente con el número de electrones. Mientras tanto, al depender únicamente de la densidad electrónica, el costo computacional de los métodos DFT es independiente del tamaño del sistema. Esta es la primera ventaja de los métodos DFT. En segundo lugar, los métodos DFT incluyen la correlación electrónica y a un costo menor que los métodos post-HF.<sup>[96]</sup> Sin embargo, contrario a los métodos post-HF, aumentar el número de parámetros utilizados en un método DFT no asegura una mayor exactitud.<sup>[102]</sup> Como consecuencia, no hay seguridad que un método DFT en particular entregue soluciones exactas para un determinado sistema y por ello se aconseja siempre realizar un estudio comparativo previo.

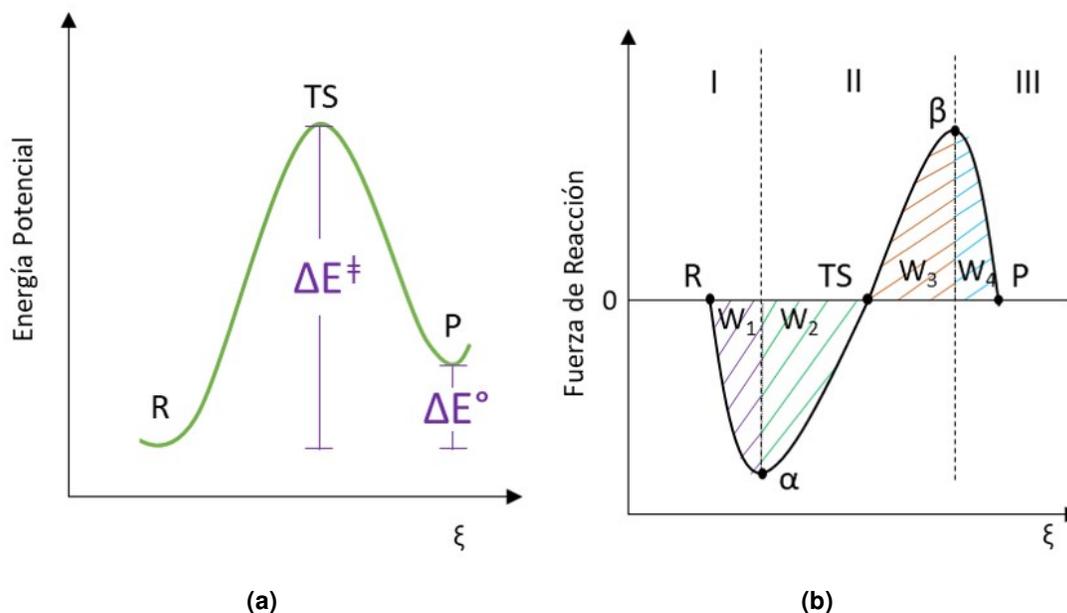
<sup>9</sup>Cálculos puramente matemáticos que no incluyen parámetros empíricos

<sup>h</sup>No incluye efectos de la interacción electrón-electrón.

### Coordenada Intrínseca de Reacción

El camino de mínima energía que conecta dos mínimos y que pasa por un punto silla de la PES es el camino de reacción o la coordenada intrínseca de reacción (IRC<sup>i</sup>). El IRC representa el movimiento probable de los núcleos en el transcurso de la reacción o transformación química. Los mínimos, entonces, representan los reactantes (R) y productos (P), el punto silla por el cual pasa el IRC es el estado de transición (TS), que conecta R y P.<sup>[94,97,103]</sup>

Un corte seccional de la PES a lo largo del IRC ( $\xi$ ) nos entregará un perfil de energía como el de la **Figura 1.11(a)**.<sup>[97,100]</sup>



**Figura 1.11.** (a) Perfil de Energía genérico. R y P corresponden a mínimos de la superficie de energía potencial y TS al punto silla por el cual pasa el IRC.  $\Delta E^\ddagger$  es la energía de activación y  $\Delta E^\circ$  la energía de reacción. (b) Perfil de Fuerza de Reacción generado a partir del perfil de energía.  $F(\xi)$  está dividido en tres regiones delimitadas por los puntos críticos de la fuerza ( $\alpha$  y  $\beta$ ). Se identifican los trabajos de reacción ( $W$ ,  $i=1-4$ ) que componen las energías de activación y de reacción.

<sup>i</sup>Por sus siglas en inglés: Intrinsic Reaction Coordinate

### 1.4.1. Fuerza de Reacción

El transcurso de una reacción química involucra una o más etapas individuales, definiéndolo como un proceso de transformación complejo. Este proceso es descrito comúnmente por el camino de mínima energía que conecta el TS con reactantes y productos, definido como IRC =  $\xi$ . El concepto de fuerza de reacción<sup>[104]</sup> es introducido como un marco teórico para analizar los mecanismos de reacciones químicas, usado en el estudio de transformaciones simples y más complejas como es el caso del estudio teórico de esta tesis que involucra la formación de PAHs. Cabe mencionar que por primera vez se lleva a cabo un estudio que no sólo involucra la termodinámica y cinética, sino que dilucidará mecanísticamente la formación de PAHs con herramientas teóricas, varias de ellas desarrolladas en nuestro laboratorio de química teórica computacional.

La fuerza de reacción está definida como el negativo del gradiente de la energía potencial en función de la coordenada de reacción ( $\xi$ ):<sup>[104–110]</sup>

$$F(\xi) = -\frac{dE(\xi)}{d\xi} \quad (1.7)$$

Para una reacción química, donde reactantes y productos se encuentran separados por una barrera, como se ilustra en la **Figura 1.11(a)**,  $F(\xi)$  presenta dos puntos críticos, un mínimo en  $\alpha$  y un máximo en  $\beta$ . Estos puntos definen regiones a lo largo de la coordenada de reacción  $\xi$ , en las cuales diferentes tipos de procesos están teniendo lugar. La región I, es llamada región de reactantes, la región II recibe el nombre de región del estado de transición y la región III es la región de los productos.

En la región I ( $\xi_R < \xi < \xi_\alpha$ ), los reactantes sufren principalmente cambios estructurales que los preparan para alcanzar el punto  $\alpha$ . En  $\alpha$  los reactantes se encuentran en su máxima distorsión estructural, se dice que están activados, luego en la región II ( $\xi_\alpha < \xi < \xi_\beta$ ) la actividad electrónica (formación y/o ruptura de enlace principalmente) tiene lugar; en general reordenamientos electrónicos, para finalmente alcanzar la región III ( $\xi_\beta < \xi < \xi_P$ ), donde la relajación estructural es predominante. Análogamente, el producto que se forma en  $\beta$  posee una geometría distorsionada y se dice que está activado.<sup>[108, 110, 111]</sup>

### 1.4.2. Trabajos de Reacción

Particionar la fuerza de reacción permite identificar los trabajos de reacción ( $W_1 - W_4$ ) que se requieren para cada uno de los procesos descritos. Estos trabajos se muestran en las zonas achuradas de la **Figura 1.11(b)** y se determinan matemáticamente de acuerdo a las **ecuaciones 1.8-1.11**.<sup>[106, 110-113]</sup>

$$W_1 = - \int_{\xi_R}^{\xi_\alpha} F(\xi) d\xi > 0 \quad (1.8)$$

$$W_2 = - \int_{\xi_\alpha}^{\xi_{TS}} F(\xi) d\xi > 0 \quad (1.9)$$

$$W_3 = - \int_{\xi_{TS}}^{\xi_\beta} F(\xi) d\xi < 0 \quad (1.10)$$

$$W_4 = - \int_{\xi_\beta}^{\xi_P} F(\xi) d\xi < 0 \quad (1.11)$$

A partir de los trabajos de reacción se pueden obtener las energías de activación ( $\Delta E^\ddagger$ ) y de reacción ( $\Delta E^o$ ), tal y como se muestra en las **ecuaciones 1.12** y **1.13**, respectivamente.<sup>[106, 110, 112, 113]</sup>

$$\Delta E^\ddagger = W_1 + W_2 \quad (1.12)$$

$$\Delta E^o = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 \quad (1.13)$$

Esta partición nos proporcionará información acerca de la naturaleza física estructural/electrónica de la barrera energética, lo que a su vez permitirá identificar los procesos ya sean estéricos, electrónicos o estructurales que dirigen la reacción bajo estudio.

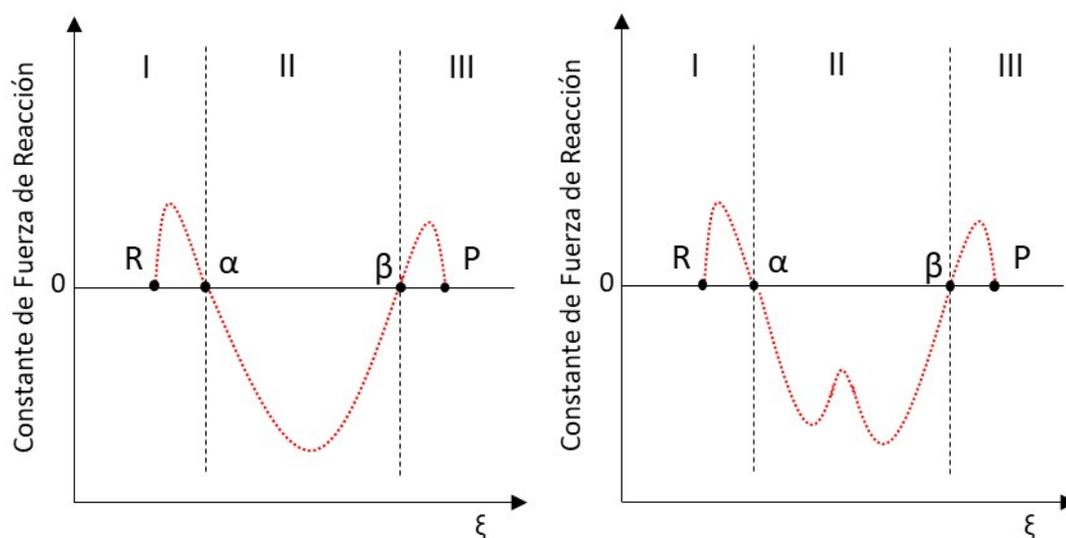
### 1.4.3. Constante de Fuerza de Reacción

Mientras que la primera derivada de la energía potencial es la fuerza de reacción, el negativo de la primera derivada de la fuerza se denomina constante

de fuerza de la reacción ( $\kappa(\xi)$ ):<sup>[105,108]</sup>

$$\kappa(\xi) = -\frac{dF(\xi)}{d\xi} \quad (1.14)$$

la cual es positiva en regiones donde dominan los procesos estructurales (región I y región III, **Figura 1.12**) y negativa donde dominan los procesos electrónicos (región II).<sup>[108]</sup> Como se revelará más adelante, esta propiedad de la constante de fuerza de reacción nos guiará para identificar geometrías de estados de transición originalmente ocultas en nuestros IRCs. Por otra parte, se ha determinado que la constante de fuerza de reacción sirve para determinar el grado de sincronización o asincronización de un proceso en particular según sea la forma de la curva en la región II (**Figura 1.12**).<sup>[105,114]</sup> Esta particularidad de la constante de fuerza de reacción será importante para determinar el mecanismo de las etapas de las reacciones bajo estudio.



**Figura 1.12.** Gráfico de la constante de fuerza de reacción para una reacción sincrónica (izquierda) y una reacción asincrónica (derecha).

#### 1.4.4. Potencial Químico Electrónico

En la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), el potencial químico electrónico ( $\mu$ ) es el multiplicador de Lagrange que emerge de la minimización de la

energía del sistema, sujeta a la condición de que la densidad electrónica integre a  $N$  (número de electrones). Este descriptor mide la tendencia de escape de los electrones desde la nube electrónica en equilibrio.<sup>[89, 113, 115–119]</sup> Se ha determinado que  $\mu$  es la variación de la energía del sistema con respecto al número de electrones bajo un potencial externo constante ( $v(\vec{r})$ ). Se relaciona entonces con el concepto clásico de electronegatividad ( $\chi$ ). Además, al considerar la aproximación de diferencias finitas y el teorema de Koopmans', el potencial químico se define de la siguiente manera:<sup>[109–111, 113, 115–117, 119]</sup>

$$\mu = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\vec{r})} = -\chi \approx -\frac{1}{2}(I + A) \approx \frac{1}{2}(\epsilon_L + \epsilon_H) \quad (1.15)$$

Donde  $I$  representa el primer potencial de ionización,  $A$  la electroafinidad, y  $\epsilon_H$  y  $\epsilon_L$  representan las energías de los orbitales moleculares frontera HOMO y LUMO, respectivamente.

### 1.4.5. Dureza

El concepto de dureza ( $\eta$ ) entrega una medida de la reactividad de una especie química; cuanto más dura una especie, menos polarizable su nube electrónica y, por ende, menos reactiva.<sup>[89, 100]</sup> De acuerdo al Principio de Máxima Dureza,<sup>[120]</sup> toda especie en equilibrio tenderá a maximizar esta propiedad.<sup>[89]</sup> Dentro de DFT, la dureza se identifica con la derivada del potencial químico electrónico con respecto al número de electrones y se puede escribir una expresión para el cálculo de ésta, haciendo uso de la aproximación de diferencias finitas y del teorema de Koopmans:<sup>[89, 115]</sup>

$$\eta = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{v(r)} \approx \frac{1}{2}(I - A) \approx \frac{1}{2}(\epsilon_L - \epsilon_H) \quad (1.16)$$

### 1.4.6. Flujo Electrónico de Reacción

Para obtener información detallada sobre el mecanismo de transferencia electrónica presente en las reacciones bajo estudio, se introduce un nuevo descrip-

tor que surge a partir del potencial químico: el flujo electrónico de reacción ( $J(\xi)$ ), que se define como el negativo de la derivada del potencial químico electrónico con respecto a la coordenada de reacción ( $\xi$ ).<sup>[111, 113, 119, 121]</sup>

$$J(\xi) = -\frac{d\mu}{d\xi} \quad (1.17)$$

Con la ayuda de este descriptor será posible identificar, a lo largo de la coordenada de reacción, donde están ocurriendo los cambios electrónicos que conducen la reacción química. En analogía con la termodinámica, valores positivos de  $J(\xi)$  están asociados a reordenamientos espontáneos de la densidad electrónica; relacionados a la formación y/o fortalecimiento de enlaces. Por el contrario, valores negativos de  $J(\xi)$  están asociados a reordenamientos no espontáneos de la densidad electrónica; relacionados con el rompimiento y/o debilitamiento de enlaces.<sup>[109, 111, 113, 117, 119]</sup>

# Capítulo II

## Hipótesis

Suponiendo que las reacciones involucradas en la formación de PAHs ocurren en el ISM (**Esquema 1.1**), se postulan las siguientes hipótesis:

1. La sustitución de un hidrógeno del benceno por un grupo ciano no alterará las etapas del mecanismo HAVA.
2. Tanto la reacción del benzonitrilo como la del naftonitrilo con vinilacetileno, presentarán barreras sumergidas.
3. La presencia del grupo ciano no influirá en la ubicación de la región reactiva de las moléculas, la cual estará dictada por los sitios radicales.
4. La posición del radical en la molécula aromática con respecto al grupo ciano, tendrá un efecto directo sobre la energía de activación de la primera etapa del mecanismo HAVA.
5. La partición de la energía de activación de las distintas etapas del mecanismo HAVA en términos de trabajos de reacción, revelará la naturaleza estructural de las barreras energéticas.

# Capítulo III

## Objetivos

Los objetivos generales y específicos, de este trabajo, se enmarcan en el estudio teórico de la formación de los PAHs propuestos en el **Esquema 1.1**, principalmente los enmarcados por el recuadro de línea discontinua.

### 3.1. Objetivos Generales

1. Caracterizar el mecanismo HAVA para la formación de PAHs sustituidos, en condiciones del ISM, considerando la molécula de benzonitrilo como punto de partida y utilizando herramientas computacionales y teóricas que permiten elucidar los distintos eventos estructurales y electrónicos que conducen las reacciones.
2. Racionalizar las energías de activación y de reacción en términos de las particiones de la fuerza de reacción para determinar factores estructurales y electrónicos involucrados en las etapas del mecanismo HAVA.

## 3.2. Objetivos Específicos

1. Determinar el funcional DFT a utilizar, a partir de un estudio benchmark, para estudiar el mecanismo HAVA a partir de benzonitrilo, que conduce a los PAHs bajo estudio.
2. Determinar el sitio más favorable para la abstracción de hidrógeno de la molécula de benzonitrilo.
3. Obtener los perfiles de reacción de diferentes propiedades, globales y locales a lo largo de la coordenada de reacción ( $\xi$ ). Para el estudio de la formación de los PAHs, se caracterizará la evolución de diferentes propiedades estructurales y electrónicas (energía, fuerza de reacción, constante de fuerza de reacción, potencial químico, dureza molecular, flujo electrónico de reacción, cargas, ordenes de enlace, etc.).
4. Para cada ruta que conduce a los PAHs bajo estudio, identificar las estructuras y propiedades de los sistemas localizados en los cinco puntos claves del perfil de fuerza de reacción a lo largo de la coordenada de reacción; reactantes, reactantes activados ( $\alpha$ ), estado de transición, productos activados ( $\beta$ ) y productos.
5. Caracterizar las barreras de energía en término de los trabajos de reacción ( $W_i$ ) asociados.
6. Caracterizar las energías de reacción en término de los trabajos de reacción ( $W_i$ ) asociados.
7. Identificar los efectos electrónicos e interacciones locales que definen la actividad electrónica durante las reacciones propuestas.
8. Establecer una consistencia entre la actividad electrónica, observada a través de propiedades locales, y el flujo electrónico de reacción.
9. Establecer una correlación entre datos teóricos obtenidos (energéticos, electrónicos, cinéticos, estructurales, etc.) con datos experimentales, con el objeto de dar una interpretación o explicación a posibles PAHs en el ISM.

# Capítulo IV

## Metodología

### 4.1. Generalidades

Se utilizó el software **Gaussian16**<sup>[122]</sup> para realizar los respectivos cálculos de estructura electrónica, los cuales se llevaron a cabo al nivel de la Teoría de Funcionales de la Densidad para incluir los efectos de intercambio y correlación electrónica. Todos los cálculos se realizaron considerando el sistema con capa abierta, carga 0 y multiplicidad de spin S=2. Se utilizaron los software **ChemCraft1.8** y **Gaussview6** para visualizar los resultados obtenidos en Gaussian16<sup>[122]</sup> y para facilitar la extracción de datos. Se utilizó **Excel** para organizar y trabajar datos. Para derivar los datos en torno a un punto  $(x_i, y_i)$  se utilizó la siguiente expresión:

$$\frac{dy}{dx} = \left[ \frac{1}{2} \frac{(y_i - y_{i-1})}{(x_i - x_{i-1})} + \frac{(y_{i+1} - y_i)}{(x_i - x_{i-1})} \right] \quad (4.1)$$

Los diagramas de energía, y perfiles de propiedades globales y locales a lo largo de la coordenada de reacción  $\xi$ , fueron graficados utilizando **Latex**. Los esquemas de las reacciones y las moléculas fueron dibujadas utilizando el programa **ChemBioDraw Ultra 14**.

## 4.2. Benchmark: Elección del Funcional

Tras una recolección preliminar de datos, se determinó llevar a cabo el estudio benchmark con 15 funcionales. Las funcionales seleccionadas para este estudio fueron: B3LYP, CAM-B3LYP,  $\omega$ B97X,  $\omega$ B97X-D, mPW1PW91, MPWB1K, M06-L, M06, M06-2X, M06-HF, M08-HF, M11, M11-L, MN15, MN15-L. B3LYP y M06-2X fueron seleccionadas por su gran popularidad en química orgánica. A modo de comparar el efecto que podría tener el peso de la energía de intercambio de Hartree-Fock ( $E_X^{HF}$ ) en el desempeño del funcional, se decidió incluir el resto de las funcionales de la familia M06, todas con pesos fijos de  $E_X^{HF}$ . Mientras tanto, se incluyó la funcional M08-HX ya que fue introducida como una versión mejorada de la ya popular M06-2X. La funcional M11-L se incluyó ya que se promocionó como una funcional con muy buenos resultados en la predicción de barreras energéticas. Las funcionales mPW1PW91 y MPWB1K fueron seleccionadas por haber sido utilizadas en nuestro laboratorio en estudios previos dentro del marco de moléculas orgánicas en el medio interestelar. CAM-B3LYP y MN11 fueron seleccionadas para ser comparadas, respectivamente, con B3LYP y MN11-L. En el caso de las MN15 y MN15-L, éstas fueron introducidas arbitrariamente. El detalle de este benchmark se discute en la sección 5.1.

## 4.3. Mecanismos de Reacción

El estudio del mecanismo de reacción para las reacciones de interés se basó en el método de la coordenada intrínseca de reacción. Los cálculos IRC se llevaron a cabo utilizando el set de base 6-311++G(d,p). Utilizando el par M08-HX/cc-pVTZ, seleccionado en el benchmark, las entalpías de los reactantes, estados de transición y productos de cada etapa de la reacción fueron recalculadas a 10 K y  $10^{-13}$  atm y sin incluir factor de corrección. A partir del IRC se obtuvo la fuerza de reacción y la constante de fuerza de reacción según las **ecuaciones 1.7 y 1.14**, respectivamente, aplicando la **ecuación 4.1**. Los trabajos de la reacción se obtuvieron por medio de la diferencia energética de los puntos correspondientes del IRC, según las **ecuaciones 1.8 - 1.11**. Las energías de los orbitales fronteras (HOMO y LUMO) para reemplazar en las **ecuaciones 1.15 y 1.16** se extrajeron a partir del archivo de salida de cálculos NBO.

El estudio se dividió en seis partes:

1. Estudio del mecanismo de formación de naftaleno a partir de benceno por medio del mecanismo HAVA.
2. Estudio del mecanismo de formación de 1-naftonitrilo y 2-naftonitrilo a partir de benzonitrilo por medio del mecanismo HAVA.
3. Estudio del mecanismo de formación de 3-etinilisoquinolina a partir de benzonitrilo por medio del mecanismo HAVA.
4. Estudio del mecanismo de formación de isoquinolina a partir de benceno y acrilonitrilo por medio del mecanismo HAVA.
5. Estudio del mecanismo de formación de fenantreno a partir de naftaleno por medio del mecanismo HAVA.
6. Estudio del mecanismo de formación de fenantreno-9-carbonitrilo a partir de 1-naftonitrilo y 2-naftonitrilo por medio del mecanismo HAVA.

Para cada parte mencionada se siguieron los siguientes pasos:

- i Los estados de transición se obtuvieron utilizando los métodos TS y QST3.<sup>[123, 124]</sup> Para validar los resultados se procedió a corroborar que las estructuras encontradas presentaran una única frecuencia imaginaria.<sup>[96]</sup>
- ii Para la determinación de la geometría de las especies intermediarias, se tomó como primera aproximación las geometrías publicadas por Parker y col.<sup>[3]</sup> y Zhao y col.<sup>[79]</sup> para el mecanismo HAVA a partir de benceno y naftaleno, respectivamente. Se realizó una optimización a partir de ese punto de la PES de nuestro sistema, para encontrar un mínimo cercano.
- iii Se procedió a realizar un cálculo IRC en dirección reversa y directa para cada etapa de las reacciones.
- iv Tras trabajar los datos en el software **Excel**, se obtuvo la fuerza de reacción y la constante de fuerza a partir de las ecuaciones **1.7** y **1.14**, en base a la **Ecuación 4.1**.

- v Los datos teóricos obtenidos de este trabajo, se compararon con datos experimentales ya sea de laboratorio o provenientes de bases de datos astronómicos, con el fin de encontrar correlaciones importantes que puedan explicar la formación de PAHs en condiciones del ISM.

Adicionalmente, y sólo en algunos casos en los que se estimó necesario para la discusión de resultados, se determinó:

- vi El potencial químico, a partir de la diferencia entre orbitales HOMO y LUMO (**Ecuación 1.15**).
- vii El flujo electrónico de reacción, a partir de la diferenciación numérica del perfil de potencial químico (**Ecuación 1.17**) con respecto a la coordenada de reacción.
- viii Poblaciones electrónicas, cargas atómicas y órdenes de enlace, todas a partir de los resultados obtenidos a través del análisis NBO (Natural Bond Orbital).<sup>[125–127]</sup>

# Capítulo V

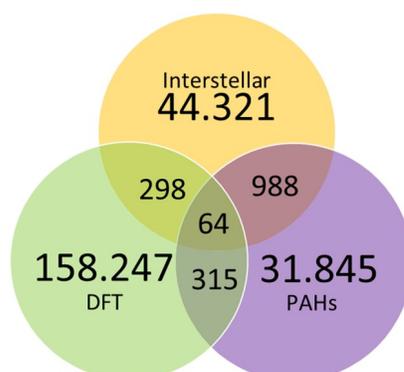
## Resultados y Discusión

A continuación se presentan los resultados obtenidos en el estudio del mecanismo HAVA para las reacciones aludidas en la sección de la propuesta del proyecto (**Sección 1.3**). Primero, en la **Sección 5.1**, se detallan los resultados obtenidos del benchmark para la selección del funcional a utilizar, a partir de los cuales se concluyó que el funcional que mejor describe nuestro sistema es el M08-HX en conjunto con la base cc-pVTZ. Se detalla luego, en la **Sección 5.2**, un estudio preliminar sobre el efecto del grupo ciano como sustituyente en el anillo de benceno en relación a la formación del radical. A continuación (**secciones 5.3.1, 5.3.2, 5.3.3, 5.3.4 y 5.4.1**) se presentan y discuten los resultados de los cálculos computacionales para las distintas reacciones estudiadas. A través de un análisis de los parámetros energéticos se determina que la formación de 1-naftonitrilo, 2-naftonitrilo y fenantreno-9-carbonitrilo son todas posibles por medio del mecanismo HAVA y, adicionalmente, pueden llevarse a cabo en ambientes de bajas temperaturas en el ISM. Adicionalmente, se estudió la formación de quinolina y 3-etinilisoquinolina, las cuales son especies químicas de gran importancia biológica en el marco de la Astroquímica. Finalmente, el estudio de la formación de 3-etinilisoquinolina llevó a un descubrimiento acerca de la constante de fuerza de reacción que fue corroborado por medio de perfiles de dureza y flujo electrónico en sistemas de prueba. Durante la presentación de los resultados, se utilizaron colores específicos para representar los trabajos de reacción en las gráficas, estos son: rosado ( $W_1$ ), verde ( $W_2$ ), naranja ( $W_3$ ) y celeste ( $W_4$ ). Se utilizó el color amarillo para delimitar la región del estado de transición, dada por la partición de la fuerza de reacción.

## 5.1. Estudio Benchmark

### 5.1.1. Estado del Arte

A diferencia de los métodos post-Hartree Fock, las funcionales DFT no mejoran su exactitud por el simple hecho de agregar términos o configuraciones electrónicas; no se trata de métodos iterativos.<sup>[102]</sup> Es por esto que es necesario hacer un estudio previo para determinar el par funcional/set de base que mejor describa nuestro sistema. De acuerdo a la base de datos de Web of Science, desde el año 1971 hasta el primer trimestre del 2021, hay 158.247 artículos relacionados con DFT, 31.845 relacionados con PAHs y 44.321 relacionados con interstellar. Entre sí, estas cifras se relacionan como lo muestra el siguiente diagrama de Venn (**Figura 5.1**):



**Figura 5.1.** Relación entre búsquedas de artículos referidos a DFT, PAHs e Interstellar, entre los años 1971 y 2021, en Web of Science.

Se rescató también información sobre el número de artículos relacionados con cada una de las funcionales utilizadas en este estudio. Se realizó una búsqueda cruzada con cada funcional y los términos PAHs y luego PAHs e interstellar. Los resultados se detallan en la **Tabla 5.1**. Importante considerar que búsquedas como M06, incluyen resultados con M06-2X, M06HF y M06-L. Lo mismo ocurre en el caso de M11 con M11L, y MN15 con MN15-L. Los datos presentados en la **Tabla 5.1** son tal cual los obtenidos de Web of Science.

Funcional		Incluye los términos	
		PAHs	PAHs + Interstellar
B3LYP	43350	136	23
CAM-B3LYP	1469	9	1
$\omega$ B97X	93	0	0
$\omega$ B97X-D	53	0	0
MPWB1K	343	3	0
mPW1PW91	553	2	1
M06-L	359	1	0
M06	4400	17	2
M06-2X	3046	16	2
M06-HF	84	0	0
M08-HX	45	0	0
M11	828	0	0
M11-L	44	0	0
MN15	100	1	0
MN15-L	22	1	0

**Tabla 5.1.** Número de artículos publicados entre los años 1971 y 2021 según Web of Science

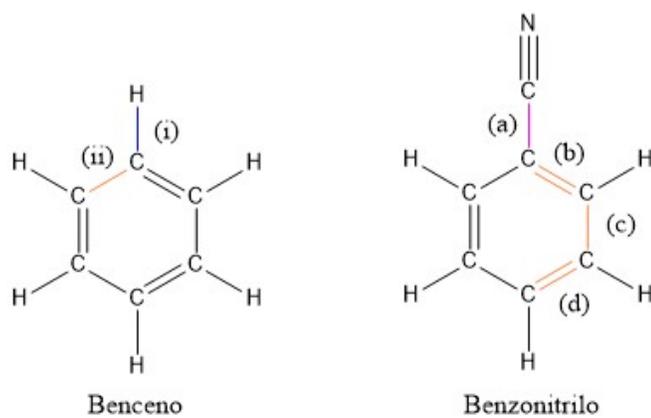
Un poco más de un cuarto de las investigaciones teóricas (27.4 %) incluyen el funcional B3LYP. Esto se debe a su popularidad entre químicos experimentales que utilizan la DFT como herramienta para sustentar y corroborar resultados empíricos.<sup>[102]</sup> Esta funcional fue la primera funcional híbrida incluida en el paquete de Gaussian, lo que influyó en su rápida difusión; haciéndola la funcional híbrida más famosa.<sup>[102, 128]</sup> Se trata de un método de bajo costo computacional y con buenos resultados al momento de obtener parámetros geométricos y frecuencias vibracionales.<sup>[102, 129, 130]</sup> Sin embargo, aunque es utilizado para el estudio teórico de moléculas orgánicas,<sup>[131]</sup> este funcional no es recomendado al momento de obtener parámetros energéticos para moléculas orgánicas de gran tamaño, como pueden llegar a ser los PAHs, debido a un error sistemático en el cálculo de las entalpías de formación y disociación de enlaces que se agrava con el aumento en el número

de átomos.<sup>[102,128,132]</sup> Es por esto que una buena práctica es utilizar B3LYP para obtener una geometría optimizada y luego utilizar un segundo método sobre esa geometría para determinar parámetros energéticos. Una segunda funcional muy popular es la M06-2X. Del grupo de funcionales M06, M06-2X abarca un 69 % de las publicaciones. Esta funcional destaca por su muy buen rendimiento en cuanto al cálculo de energías de atomización, barreras energéticas y enlaces de hidrógeno.<sup>[133]</sup> La funcional que se posiciona en tercer lugar es CAM-B3LYP. Esta funcional fue introducida en el año 2004 como una mejora a B3LYP; teniendo costos computacionales comparables, pero teniendo mejores resultados en interacciones de largo alcance.<sup>[134]</sup> Otra funcional también introducida el 2004, es MPWB1K. Esta funcional presenta buenos resultados en lo relativo a: termoquímica, cinética termoquímica, enlaces de hidrógeno e interacciones débiles.<sup>[135]</sup>

A continuación se detallan los criterios más relevantes usados en la elección del funcional para la formación de las moléculas bajo estudio.

### 5.1.2. Criterio: Parámetros Geométricos

El primer parámetro que se utilizó para comparar los funcionales y sets de bases fue la capacidad para predecir estructuras geométricas. La superficie de energía potencial está construida en base a todas las posibles geometrías del sistema. Por ende, es necesario que el funcional y set de base seleccionados sean lo más exacto posible en cuanto a las geometrías de nuestro sistema. Esto cobra más importancia todavía cuando se considera que las herramientas que utilizaremos para nuestro estudio se basan en los perfiles de energía que se obtendrán de la PES. Es importante que los datos teóricos puedan explicar y predecir los fenómenos observados experimentalmente. Es por esto, que como parámetros referenciales, se seleccionaron datos experimentales de la literatura. De esta forma nos aseguramos que el par funcional/set de base que sea seleccionado entregue datos realmente relevantes. La **Figura 5.2** muestra los valores referenciales para los enlaces carbono-carbono y carbono-hidrógeno que se consideraron, tanto para el benceno<sup>[136]</sup> como para el benzonitrilo.<sup>[137]</sup>



**Figura 5.2.** Parámetros geométricos experimentales para benceno<sup>[136]</sup> y benzonitrilo<sup>[137]</sup> a considerar en el estudio. **(i)** = 1.3902 Å, **(ii)** = 1.09 Å, **(a)** = 1.45 Å, **(b)** = 1.39 Å, **(c)** = 1.40 Å, **(d)** = 1.40 Å.

Funcional	Benceno		Benzonitrilo			
	(i)	(ii)	(a)	(b)	(c)	(d)
B3LYP	1.39	1.08	1.43	1.40	1.39	1.39
CAM-B3LYP	1.39	1.08	1.43	1.40	1.39	1.39
$\omega$ B97X	1.39	1.09	1.44	1.40	1.39	1.39
$\omega$ B97X-D	1.39	1.08	1.44	1.40	1.39	1.39
mPW1PW91	1.39	1.08	1.43	1.40	1.39	1.39
MPWB1K	1.38	1.08	1.43	1.39	1.38	1.38
M06-L	1.39	1.09	1.43	1.40	1.39	1.39
M06	1.39	1.09	1.43	1.40	1.38	1.39
M06-2X	1.39	1.08	1.44	1.40	1.39	1.39
M06-HF	1.39	1.08	1.45	1.39	1.39	1.39
M08-HX	1.39	1.09	1.44	1.40	1.39	1.39
M11	1.39	1.09	1.44	1.39	1.39	1.39
M11-L	1.38	1.09	1.42	1.39	1.38	1.38
MN15	1.39	1.08	1.44	1.40	1.39	1.39
MN15-L	1.40	1.10	1.44	1.41	1.40	1.41

**Tabla 5.2.** Parámetros geométricos con respecto a la **Figura 5.2.**

Se observa de **Tabla 5.2** que todos los funcionales son exactos en cuanto a la geometría de las moléculas de interés; ninguno presenta diferencias por sobre el 1.5%. Por lo tanto, los parámetros geométricos no son relevantes al momento de determinar el par funcional/base más adecuado para el sistema en estudio.

### 5.1.3. Criterio: Parámetros Energéticos

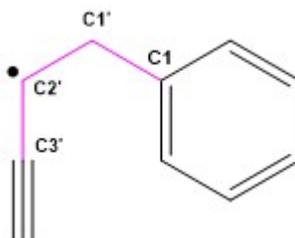
La fuerza de reacción, que será una de nuestras principales herramientas teóricas durante el desarrollo de nuestro trabajo, particiona la energía a lo largo de la coordenada de reacción de modo de identificar la naturaleza de la energía de activación y los trabajos asociados a las distintas etapas involucradas en

la formación de los productos. Es necesario entonces que el funcional a utilizar describa satisfactoriamente las energías involucradas en las distintas etapas elementales del mecanismo. Insistiendo en la importancia de que nuestros resultados sean coherentes con datos experimentales, se recurre a la literatura para obtener datos referenciales. Es importante notar que, hasta la fecha de realización de este estudio benchmark, la reacción entre benzonitrilo y vinilacetileno por medio del mecanismo HAVA en condiciones del medio interestelar no ha sido estudiada experimentalmente - y hasta donde se sabe tampoco computacionalmente -, por lo que no se tienen datos experimentales para nuestro sistema como tal. Sin embargo, si bien no hay datos experimentales para cada etapa elemental del mecanismo, sí se tienen datos experimentales para la reacción de formación de naftaleno por medio del mecanismo HAVA.<sup>[3]</sup> Considerando que, de acuerdo a literatura, el mecanismo HAVA no se debiese ver afectado por la presencia de sustituyentes en el anillo aromático,<sup>[3,30]</sup> se puede suponer que el par funcional/set de base que replique exitosamente aquellos datos experimentales va a predecir exitosamente los datos energéticos para nuestro sistema. Por otro lado, aunque no se tienen estudios de las etapas elementales del mecanismo HAVA, sí hay datos experimentales de la energía de disociación del enlace carbono-hidrógeno del anillo de benceno, disociación que ocurre en la segunda y cuarta etapa del mecanismo HAVA (**Figura 1.7**). La segunda y cuarta etapa del mecanismo HAVA son migraciones de hidrógeno, ya sea desde o hacia el anillo aromático, por lo que se esperaría que un funcional que describa satisfactoriamente la energía de disociación del enlace carbono-hidrógeno del anillo aromático describa satisfactoriamente también las etapas de migraciones de hidrógeno. Finalmente, es de suma importancia que el funcional y el set de base elegidos den cuenta del hecho de que el mecanismo HAVA es sin barrera o con *barreras sumergidas*. Para confirmar esta característica, nuevamente se utilizó el sistema de benceno más vinilacetileno y se confirmó que el estado de transición de la etapa de adición se encontrara energéticamente por debajo de los reactantes. A continuación se detalla los resultados para la comparación de los funcionales primero según su capacidad para describir i) *barreras sumergidas* y luego para predecir ii) las energías de formación de naftaleno y de disociación del enlace C-H del anillo de benceno.

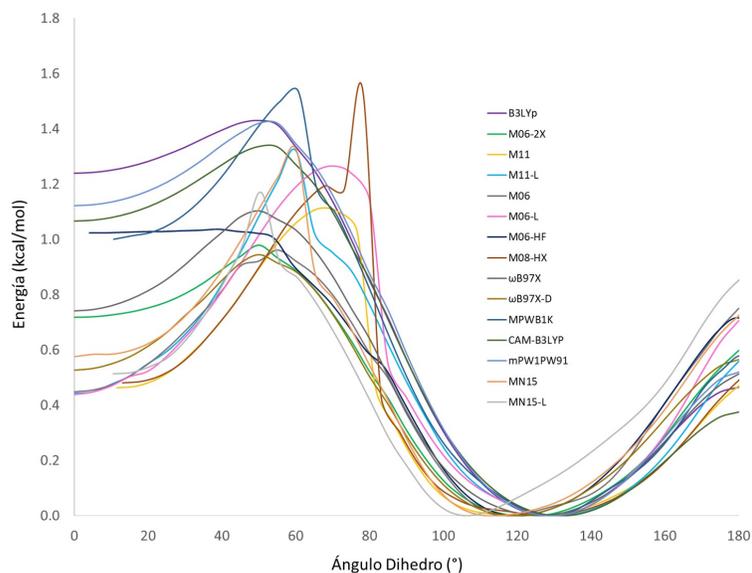
### **i) Barreras Sumergidas**

El atractivo del mecanismo HAVA es que la energía de los estados de transición, de cada una de las etapas, se encuentran todas por debajo de la energía de

los reactantes. Por ende, es necesario que el par funcional/base a utilizar describa este fenómeno. Se tendrá por referencia el estado de transición de la primera etapa de la reacción (adición de vinilacetileno a fenilo). Esto porque de acuerdo a los estudios computacionales<sup>[3,34]</sup> éste es el estado de transición de mayor energía, por lo que depende de esta geometría del TS si el mecanismo cumple con la condición de sin barrera. Para determinar la geometría del estado de transición se llevó a cabo el siguiente procedimiento con cada uno de los funcionales seleccionados para el benchmark y con el set de base 6-311++G(d,p): i) se optimizó la estructura de la (**Figura 5.3**) que corresponde al producto de la adición de la etapa 1 del mecanismo HAVA. ii) Sobre la estructura optimizada se llevó a cabo un scan relajado sobre el ángulo dihedro formado por los carbonos C1, C1', C2' y C3' ( en rosado, **Figura 5.3**) para de esta forma determinar la geometría de menor energía según la orientación de la cadena alifática; se determinó la geometría de menor energía como el producto de la primera etapa del mecanismo HAVA (etapa de adición, **Figura 1.7**). Los resultados de este scan se presentan en la **Figura 5.4(a)**. iii) Sobre la geometría de menor energía se realizó un scan relajado sobre la distancia de enlace entre los carbonos involucrados directamente en la etapa de adición, C1-C1' en la **Figura 5.3**. El scan consistió de 50 pasos a 0.05 Å de distancia cada uno. Los resultados se presentan en la **Figura 5.5**. Se observa un máximo de energía. Este punto correspondería a la estructura del estado de transición que se busca, por lo que iv) se optimizó esta geometría.



**Figura 5.3.** Producto de la etapa de adición de vinilacetileno a fenilo, del mecanismo HAVA para la formación de naftaleno.

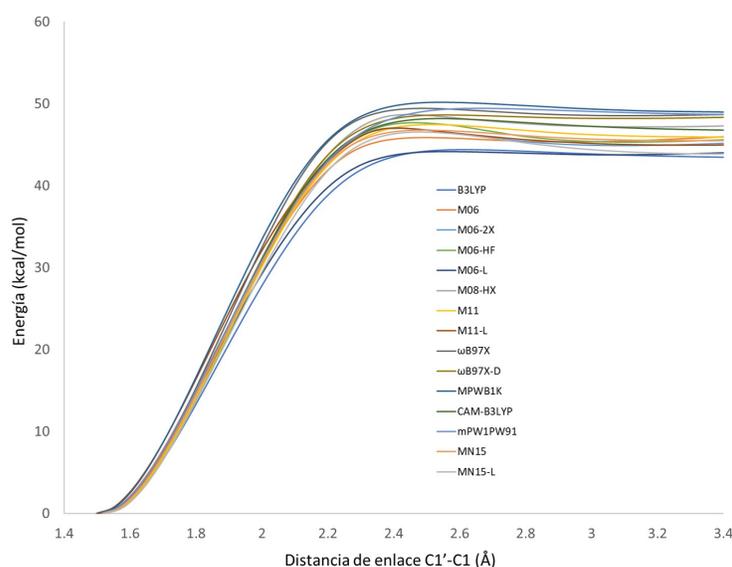


(a)

Funcional	Mínimo(°)
B3LYP	130.0
CAM-B3LYP	130.0
$\omega$ B97X	125.0
$\omega$ B97X-D	120.0
MPWB1K	130.7
mPW1PW91	130.1
M06-L	130.0
M06	115.0
M06-2X	125.1
M06-HF	119.1
M08-HX	128.1
M11	126.6
M11-L	130.0
MN15	115.2
MN15-L	105.6

(b)

**Figura 5.4.** (a) Resultados de realizar un scan relajado sobre la rotación del ángulo dihedro formado por los átomos de carbono C1, C1', C2' y C3' (en rosado en la **Figura 5.3**). (b) Ángulo dihedro (°) correspondiente a la geometría de menor energía.



(a)

Funcional	Mínimo(Å)
B3LYP	2.62
CAM-B3LYP	2.56
$\omega$ B97X	2.47
$\omega$ B97X-D	2.57
MPWB1K	2.55
mPW1PW91	2.66
M06-L	2.56
M06	2.51
M06-2X	2.42
M06-HF	2.47
M08-HX	2.46
M11	2.52
M11-L	2.40
MN15	2.47
MN15-L	2.48

(b)

**Figura 5.5.** (a) Resultados de realizar un scan relajado sobre la distancia de enlace entre los átomos de carbonos C1 - C1' en la **Figura 5.3**. (b) Distancia (Å) para la cual la energía del scan es máxima.

Es importante notar que las estructuras obtenidas para el estado de transición difieren levemente (en concepto de ángulos dihedros) entre sí según el funcional a utilizar, consecuencia de la descripción de la energía de superficie de energía potencial por parte de cada método. Este hecho refuerza la necesidad de llevar a cabo un estudio benchmark. La tabla en la **Figura 5.4** muestra que el ángulo dihedro para el cual la estructura es más estable es entre  $105^\circ$  y  $130^\circ$ , habiendo un rango de  $25^\circ$  según sea el funcional que se escoja. Por otro lado, la distancia entre los carbonos involucrados en la etapa de adición, C1 y C1', varía entre  $2.4 \text{ \AA}$  y casi  $2.7 \text{ \AA}$ , lo que implica un rango de tan solo  $0.3 \text{ \AA}$  (**Figura 5.5 (b)**). Por otro lado, se puede notar que el comportamiento de los funcionales en cuanto al scan sobre

la distancia de enlace es similar, manteniendo una tendencia (**Figura 5.5 (a)**). Se observa que a mayor distancia mayor la discrepancia energética entre los funcionales. A una distancia de 3.4 Å se tiene una diferencia máxima de alrededor de 6 kcal/mol entre funcionales. Por otro lado, el comportamiento del scan del ángulo dihedro (**Figura 5.4 (a)**) depende altamente del funcional. Si bien cerca de la geometría de menor energía todos los funcionales siguen una misma tendencia, cercano a las geometrías de mayor energía los funcionales muestran comportamientos diversos. Resalta el comportamiento de algunos funcionales en los que se observa un 'hombro' en el perfil de energía, siendo el caso del M08-HX el caso más extremo en el que se muestra claramente un máximo local y un máximo global. Si bien interesante, el estudio del origen de esta diferencia en el comportamiento de los funcionales escapa del alcance de este trabajo, por lo que no es parte de este estudio. De todos modos es importante tenerlo en cuenta porque, como se explicó en párrafos anteriores, nuestro estudio se basa en el análisis de los perfiles de energía y estos resultados muestran la gran dependencia que hay entre los métodos y la forma de los perfiles, lo que finalmente influye en los resultados y conclusiones.

Teniendo para cada funcional las estructuras del benceno, vinilacetileno y estado de transición optimizadas con el set de base 6-311++G(d,p), se procede a realizar cálculos de frecuencia sobre todas estas estructuras. Para ello se consideró una temperatura de 10 K y  $10^{-13}$  atm para emular las condiciones de una nube molecular en el medio interestelar, ya que es en estas condiciones que se propone que el mecanismo HAVA puede ocurrir sin barreras. Los cálculos de frecuencia fueron llevados a cabo utilizando cada uno de los quince funcionales y tres sets de base: 6-311++G(d,p), cc-pVDZ y cc-pVTZ. Luego, para cada funcional y set de base, se determinó la diferencia energética a 10 K entre la la energía del estado de transición y la suma de las energías de los reactantes (benceno y vinilacetileno).

Funcional	$\Delta E$ (kcal/mol)		
	6-311++G(d,p)	cc-pVDZ	cc-pVTZ
B3LYP	0.81	0.02	0.91
CAM-B3LYP	0.75	0.00	0.91
$\omega$ B97X	-1.77	-2.20	-1.44
$\omega$ B97X-D	-2.42	-2.84	-1.98
MPWB1K	-2.07	-0.35	0.36
mPW1PW91	0.28	-0.07	0.62
M06-L	-2.24	-2.43	-1.87
M06	-2.81	-3,25	-1.95
M06-2X	-1.06	-1.21	-0.59
M06-HF	-1.43	-0.73	-0.25
M08-HX	-1.63	-1.77	-0.70
M11	-0.87	-0.77	0.01
M11-L	-0.20	-0.74	0.29
MN15	-1.44	-1.98	-1.29
MN15-L	-0.70	-1.26	-0.68

**Tabla 5.3.** Diferencia energética entre reactantes y estado de transición a 10 K y  $10^{-13}$  atm.

$\Delta E = E_{TS} - (E_{Benceno} + E_{Vinilacetileno})$ . Se destacan en gris aquellos valores positivos que implican la existencia de una barrera energética por sobre la energía de los reactantes

Los resultados de la **Tabla 5.3** muestran que hay dos funcionales para los que el estado de transición posee una energía mayor a la de los reactantes: B3LYP y CAM-B3LYP. Por ende, estas dos funcionales no describen bien las barreras energéticas de nuestro sistema. En el caso particular de B3LYP esto era de esperarse, su fuerte recide en el cálculo de geometrías pero no en la obtención de parámetros energéticos, como ya se adelantó al inicio de este capítulo. En el año 2000, Moriarty y col.<sup>[138]</sup> realizaron un estudio computacional del mecanismo HAVA. En él, utilizan la metodología B3LYP para generar diagramas de energías considerando las dos posibilidades de adición del vinilacetileno al radical fenilo: por el doble y por el triple enlace. Sus resultados muestran un estado de transición para la etapa de adición energéticamente por sobre los reactantes, independiente del mecanismo.

Esto va a mostrar lo importante de realizar un estudio benchmark y paralelamente tener los datos experimentales para poder corroborar los resultados teóricos. La **Tabla 5.3** también muestra que hay casos en que la correcta descripción de la barrera sumergida por parte de un funcional depende de la base utilizada. Este es el caso de: mPW1PW91, M11 y M11L. En el caso de los demás funcionales, todos describieron barrera sumergida independiente de la base a utilizar.

Por otro lado, un parámetro que también se consideró a la hora de evaluar el funcional fue la exactitud de la geometría obtenida para el estado de transición. La obtención de un buen estado de transición facilita el cálculo del IRC para obtener el perfil de energía, de manera de no tener que entrar en iteraciones. Por lo tanto se procedió a obtener el IRC con los distintos funcionales a partir de la estructura optimizada del estado de transición obtenida en cada caso y utilizando la base 6-311++G(d,p). Sólo cuatro de los quince funcionales entregaron IRCs a partir de los TS calculados. Estos fueron: M06-2X, M06-HF, M08HX y M11L. El funcional MN15L entregó un IRC en dirección reversa únicamente. Para el resto de los funcionales el cálculo se cayó, en todos los casos, en la geometría siguiente al estado de transición (**Tabla 5.4**). El funcional que entregó una mayor cantidad de pasos fue M08-HX.

Funcional	Directa	Reversa	Total
M06-2X	70	74	144
M06-HF	79	6	85
M08-HX	63	114	177
M11-L	57	70	127
MN15-L	2	84	86

**Tabla 5.4.** Número de pasos de los IRCs obtenidos con cada funcional

Hasta este punto del benchmark no se ha podido seleccionar un par funcional/set de base por sobre los demás, pero sí se ha podido descartar B3LYP y CAM-B3LYP por no describir satisfactoriamente la característica de sin barrera del mecanismo HAVA. A continuación se discuten los resultados de comparar las energías de reacción obtenidas con cada funcional.

## ii) Energías de Reacción

Como se explicó al inicio de esta sección, se evaluará la capacidad de cada funcional/set de base para describir correctamente la energía de formación de naftaleno a partir del mecanismo HAVA ( $\Delta E_{Rxn}$ ) según  $C_6H_5 \cdot + C_4H_4 \rightarrow C_{10}H_8 + 2H \cdot$  y la energía de disociación del enlace carbono-hidrógeno del anillo aromático ( $\Delta E_{Diss}$ ) según  $C_6H_6 \rightarrow C_6H_5 \cdot + H \cdot$ . Para cada funcional, se optimizaron las estructuras del anillo de benceno, átomo de hidrógeno, vinilacetileno, radical fenilo y naftaleno. Todas las optimizaciones se realizaron con el set de base 6-311++G(d,p). Seguido de esto se realizó un cálculo de frecuencia, considerando 298 Kelvin y 1 atm, para cada funcional y con cada una de las tres bases: 6-311++G(d,p), cc-pVDZ y cc-pVTZ. Se procedió entonces a extraer los valores de entalpía para cada una de las geometrías y se obtuvo la energía de reacción a partir de la diferencia entre entalpía de productos y entalpía de reactantes (**Ecuaciones 5.1 y 5.2**).

$$\Delta E_{Rxn} = \Delta H_{naftaleno} - (\Delta H_{Fenilo} + \Delta H_{Vinilacetileno}) \quad (5.1)$$

$$\Delta E_{Diss} = (\Delta H_{Fenilo} + \Delta H_{Hidrógeno}) - \Delta H_{Benceno} \quad (5.2)$$

Se obtuvo entonces la diferencia entre las energías calculadas y las correspondientes energías experimentales.<sup>[3,4]</sup> Para el caso de ( $\Delta E_{Rxn}$ ), está se comparó con los resultados obtenidos experimentalmente por Parker y colaboradores,<sup>[3]</sup> quienes obtuvieron un valor de -64.054 kcal. Por su parte, la referencia contra la cual se comparó  $\Delta E_{Diss}$  fue el resultado obtenido por Blanksby y colaboradores:<sup>[4]</sup> 112.9 kcal. Los resultados se muestran en la **Tabla 5.5**. Se puede ver que para el par M08-HX/cc-pVTZ se obtuvieron los valores más exactos para ambas energías.

Funcional	Set de Base					
	6-311++G(d,p)		cc-pVDZ		cc-pVTZ	
	$\Delta E_{Diss}$	$\Delta E_{Rxn}$	$\Delta E_{Diss}$	$\Delta E_{Rxn}$	$\Delta E_{Diss}$	$\Delta E_{Rxn}$
B3LYP	-2.56	9.42	-3.32	2.19	-2.25	9.26
CAM-B3LYP	-1.58	5.39	-2.33	-1.84	-1.29	5.08
$\omega$ B97X	-1.81	0.21	-2.41	-5.76	-1.55	0.63
$\omega$ B97X-D	-1.61	-0.32	-2.14	-6.17	-1.38	0.10
MPWB1K	-3.56	5.15	-5.63	-12.39	-1.24	-3.65
mPW1PW91	-4.54	-1.24	-1.39	-2.97	-4.42	-1.11
M06-L	-6.12	3.06	-6.23	-1.73	-5.87	4.13
M0-6	-3.71	4.52	-3.77	-1.61	-3.35	5.26
M06-2X	-2.05	1.81	-2.80	-4.53	-1.80	2.21
M06-HF	1.05	-0.86	0.47	-6.77	2.19	0.67
M08-HX	-0.36	-1.37	-0.68	-6.83	-0.14	-0.28
M11	-1.85	4.04	-2.53	-2.62	-1.30	5.29
M11-L	-4.55	1.74	-3.78	-1.82	-4.65	3.97
MN15	-2.00	1.80	-1.52	-3.81	-1.80	0.99
MN15-L	-3.89	-1.51	-3.18	-4.30	-3.52	-2.01

**Tabla 5.5.** Diferencias entre energías calculadas y energías experimentales<sup>[3,4]</sup> (kcal/mol). En gris claro, se muestran los valores más pequeños para cada parámetro,

De acuerdo a los resultados obtenidos en este estudio de benchmark, se concluye que para describir electrónicamente nuestro sistema de mejor manera y para obtener la mejor predicción posible de lo que podría estar sucediendo en la nube molecular en el medio interestelar, se utilizará el par M08-HX/6-311++G(d,p) para la obtención de geometrías y obtención de IRCs y luego el par M08-HX/cc-pVTZ para la los cálculos de frecuencia y termodinámicos.

#### 5.1.4. Carácter Multireferencial

La energía de correlación ( $E_{corr}$ ) para un sistema, se define como la diferencia entre su energía en el estado basal ( $E_o$ ) y su energía calculada por el método Hartree-Fock ( $E_{HF}$ ) **Ecuación 5.3**

$$E_{corr} = E_o - E_{HF} \quad (5.3)$$

El método Hartree-Fock considera un único determinante para construir la función de onda del sistema; se asume una única configuración electrónica para el sistema. En realidad, el estado basal de un sistema puede estar compuesto por más de una configuración y se requiere de varios determinantes para describirlo. En otras palabras,  $E_{corr}$  es la diferencia en energía que se genera por no considerar todas las posibles configuraciones de un sistema y las contribuciones de sus respectivos determinantes. Los determinantes excluidos pueden ser consecuencia de no considerar estados excitados energéticamente muy cercanos al estado basal, o pueden ser consecuencia de no considerar estados de energía degenerados. En el primer caso, se habla de correlación dinámica y, por lo general, es un valor pequeño que se puede remediar utilizando métodos perturbativos. En el segundo caso se habla de correlación estática o carácter multireferencial, y genera grandes valores de  $E_{corr}$ .<sup>[92, 139–141]</sup> La **Ecuación 5.4** sirve para determinar si un sistema posee carácter multireferencial o no.<sup>[139]</sup>

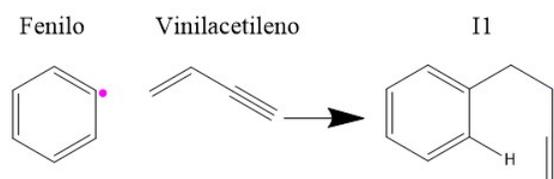
$$A_\lambda = (1/\lambda) * (1 - TAE[X_\lambda C]/TAE[XC]) \quad (5.4)$$

Donde:  $TAE$  = energía molecular total de atomización,  $XC$  = funcional sin porcentaje de Hartree Fock, y  $X_\lambda C$  = funcional con  $\lambda$  % de Hartree Fock.

Para nuestro sistema se utilizó la funcional M06-L como funcional libre de Hartree Fock y se realizó el control utilizando M06 (con 27 % de intercambio Hartree Fock), M06-2X (con 54 % de intercambio Hartree Fock) y M06-HF (con 100 % de intercambio Hartree Fock). El control se realizó sobre las moléculas de benceno, vinilacetileno, producto de la primera etapa de la reacción y el correspondiente estado de transición.

Dado la construcción de los funcionales, hay algunos como M11 o M11-L<sup>[142]</sup> que están contruidos para tratar sistemas de carácter multireferencial. Para

determinar si éste es un criterio a considerar, se obtuvo el valor de  $A_\lambda$  (**Ecuación 5.4**) para las especies involucradas en el primer paso del mecanismo HAVA para la formación de naftaleno: benceno, fenilo, vinilacetileno, estado de transición (TS) y el producto de la adición (I1) (**Esquema 5.1**).



**Esquema 5.1.** Adición de vinilacetileno a fenilo para la formación de I1.

La **Tabla 5.6** muestra que para todas las especies, e independiente del valor de energía de Hartree Fock del funcional a utilizar ( $\lambda$ ), se obtiene un valor de  $A_\lambda$  menor a 0.1 . Esto es indicativo de correlación dinámica. Por ende, el sistema bajo estudio no posee carácter multireferencial.

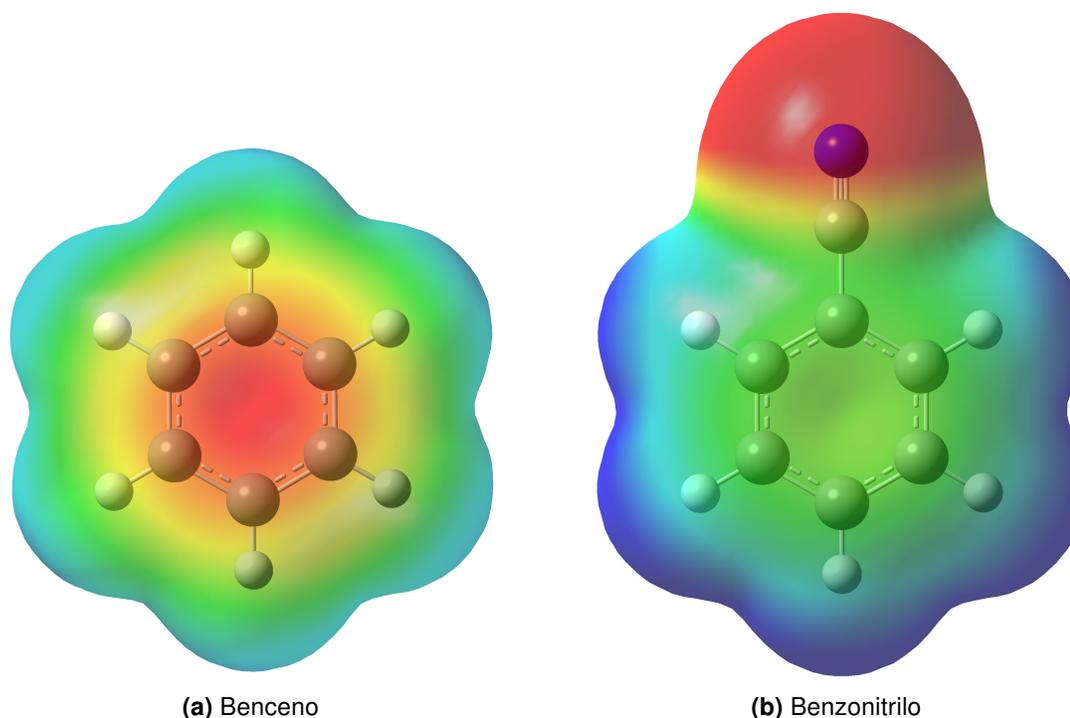
Molécula	M06	M06-2X	M06HF
Benceno	3	0.5	3
Fenilo	4	2	3
Vinilacetileno	0.5	0.06	0.03
TS	0.4	0.08	0.3
I1	0.4	0.06	0.02

**Tabla 5.6.** Test  $A_\lambda$  para las moléculas seleccionadas ( $\times 10^{-4}$ )

## 5.2. Efecto del grupo ciano en el mecanismo HAVA

La primera etapa del mecanismo HAVA es la abstracción de un hidrógeno del anillo aromático del benzonitrilo para formar cianofenilo que reaccionará con la molécula de vinilacetileno. La molécula de benceno es un anillo aromático con 6 átomos de carbonos químicamente equivalentes. Sin embargo, al sustituir uno de sus hidrógenos por un grupo ciano y formar la molécula de benzonitrilo, esta equivalencia química se rompe.

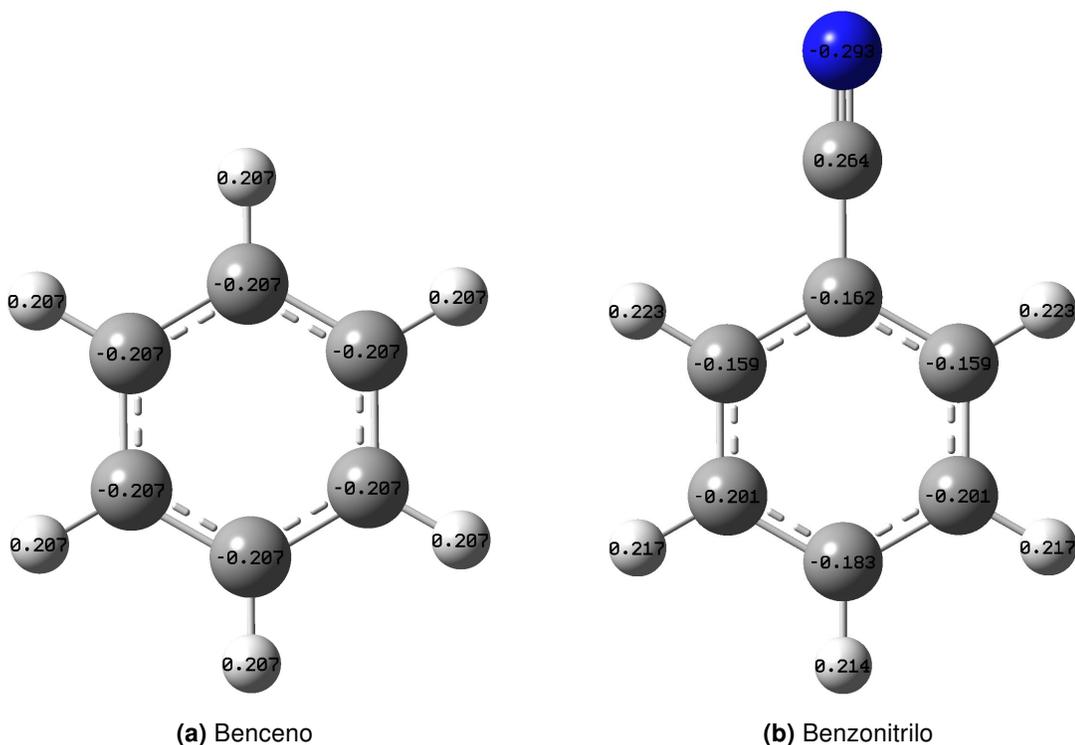
El grupo ciano es un grupo atractor de electrones, en consecuencia, este grupo atrae densidad electrónica del anillo aromático hacia sí, como se muestra en la **Figura 5.6**. La densidad electrónica que estaba centrada en el anillo aromático (en rojo, **Figura 5.6(a)**) es desplazada hacia el átomo de nitrógeno en el caso del benzonitrilo (en rojo, **Figura 5.6(b)**).



**Figura 5.6.** Mapa de potencial electrostático sobre densidad electrónica total. Isovalor de densidad = 0.0004. Funcional M08-HX, set de base 6-311++G(d,p). Escala continua de colores desde el rojo ( $-2.5e^{-2}$ ) al azul ( $2.5e^{-2}$ ). Molécula de benceno **(a)** y benzonitrilo **(b)**. Átomos de carbono en gris, hidrógenos en blanco y nitrógeno en azul.

El radical ciano es de volumen pequeño y su densidad electrónica es de forma cilíndrica. Esto implica que su efecto sobre el anillo será simétrico.<sup>[143]</sup> En consecuencia, los carbonos en posición *orto* son químicamente equivalentes entre sí y lo mismo ocurre con los carbonos en posición *meta*. Esto se puede visualizar por medio de la distribución de cargas naturales (**Figura 5.7**). En el caso del benzonitrilo la carga del átomo dependerá de su posición con respecto al grupo ciano (**Figura 5.7(b)**). Por otra parte, mediante la deslocalización electrónica consecuencia del efecto mesomérico del grupo ciano, la densidad electrónica de los carbonos en las posiciones *orto* y *para* debiesen verse más afectada que en los carbonos en posición *meta*. Esto es concordante con los resultados (**Figura 5.7(a)**). Adicionalmente, la electronegatividad del grupo ciano en relación al anillo lo hace atractor de densidad electrónica por efecto inductivo, por lo que se puede evidenciar que hay una mayor atracción de cargas de los carbonos en posición *orto* que del carbono

en posición *para*.



**Figura 5.7.** Cargas naturales a partir de cálculo NBO. Funcional M08-HX, set de base 6-311++G(d,p). Molécula de benceno (a) y benzonitrilo (b). Átomos de carbono en gris, hidrógenos en blanco y nitrógeno en azul

Todo lo anterior tendría implicancias en la formación del sitio radical y en la reactividad del mismo. En primer lugar, el desplazamiento de la densidad electrónica y la pérdida de simetría en cuanto a la distribución de cargas del anillo aromático, implican que la energía para abstraer un hidrógeno del anillo aromático dependerá de la posición del enlace carbono-hidrógeno que se esté dissociando. Se observa de la **Tabla 5.7** que el grupo ciano implica un aumento en la energía de ruptura del enlace C-H del anillo aromático. Esto es coherente con la disminución de carga de los átomos de carbono del anillo aromático cuando el grupo ciano está presente. Al disminuir las cargas de estos carbonos, estos se vuelven más electrofílicos, lo que implica que atraerán con más fuerza la nube electrónica de los respectivos hidrógenos. Como era de esperarse, el aumento de la energía de

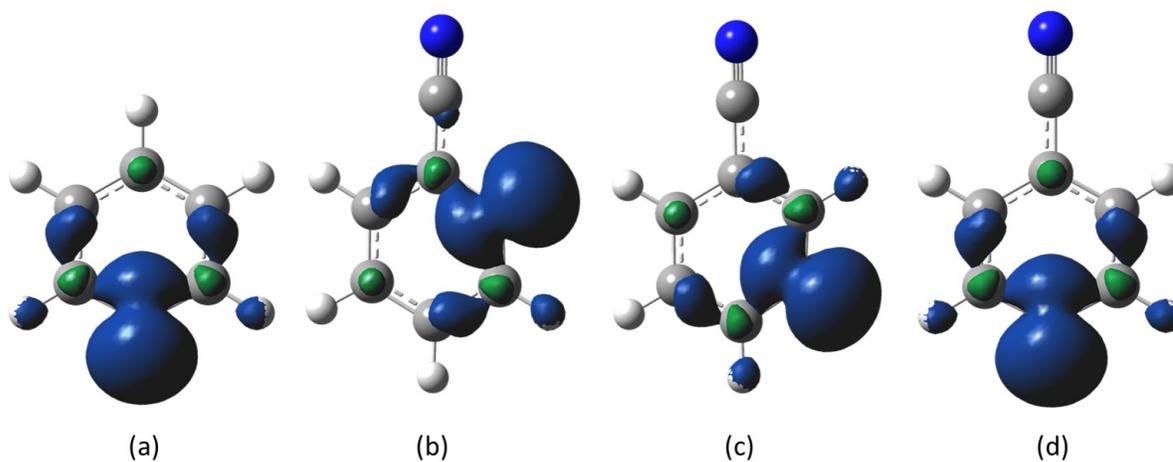
disociación depende de la posición, con respecto al grupo ciano, del carbono en el que se forma el radical. Un mayor aumento en la posición *orto* es coherente con el efecto inductivo del grupo ciano.

La abstracción de un hidrógeno del anillo aromático del benzonitrilo es condición necesaria para la existencia del radical cianofenilo. Por lo tanto, este proceso debe ser posible en condiciones del ISM. En el ISM, la abstracción de un hidrógeno del anillo aromático del benzonitrilo es consecuencia de la interacción entre un fotón del UV-lejano y la molécula aromática. Este proceso será factible si, y sólo si, la energía entregada por los fotones del UV-lejano en el medio interestelar (13.6 eV o 313.67 kcal/mol) es igual o mayor a la energía de disociación de al menos uno de los enlaces C-H del anillo aromático del benzonitrilo. Los valores de la **Tabla 5.7** muestran que las energías de disociación de todos los enlaces C-H del anillo aromático del benzonitrilo están por debajo de las 313.67 kcal/mol entregadas por los fotones del UV-lejano, por lo que es posible la formación de tres radicales cianofenilo no equivalentes.

Especie	Energía de Disociación C-H
Benceno	119.51
Benzonitrilo	
<i>orto</i>	121.52
<i>meta</i>	120.37
<i>para</i>	120.06

**Tabla 5.7.** Energía de disociación homolítica (kcal/mol) del enlace C-H del anillo aromático para la molécula de benceno y de benzonitrilo. En el caso del benzonitrilo, se considera la formación del radical en las posiciones *orto*, *meta* y *para* con respecto al grupo ciano.

Por otro lado, es necesario identificar que la densidad de spin se encuentre en el sitio radical de la molécula; de esta forma se puede asegurar que la reacción ocurrirá en el sitio radical. Al comparar la densidad de spin de radical fenilo con los radicales *orto*, *meta* y *para* cianofenilo, se observa que tanto la forma como el volumen de la densidad se mantienen. Es el radical el que tiene mayor impacto sobre la densidad de spin. A medida que cambia la posición del radical la forma de la densidad de spin va rotando, como se observa en la **Figura 5.8**.

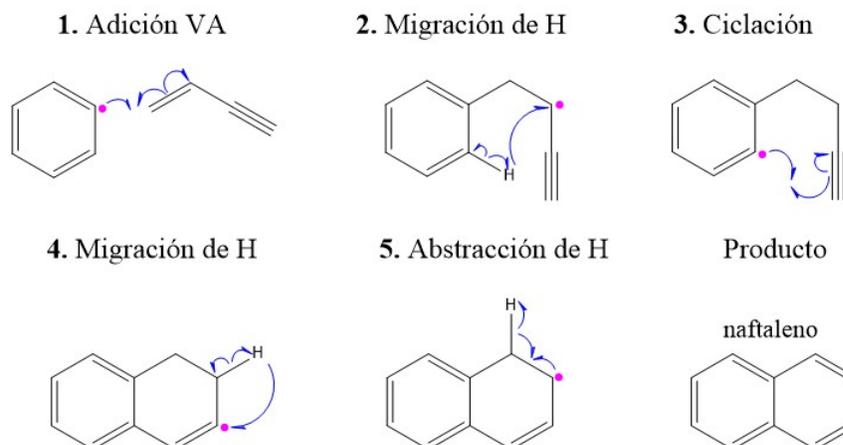


**Figura 5.8.** Densidades de spin considerando un isovalor de 0.0035 para: fenilo **(a)** y los radicales cianofenilo: *orto* **(b)**, *meta* **(c)** y *para* **(d)**. Átomos de carbono en gris, átomos de hidrógeno en blanco y átomos de nitrógeno en azul.

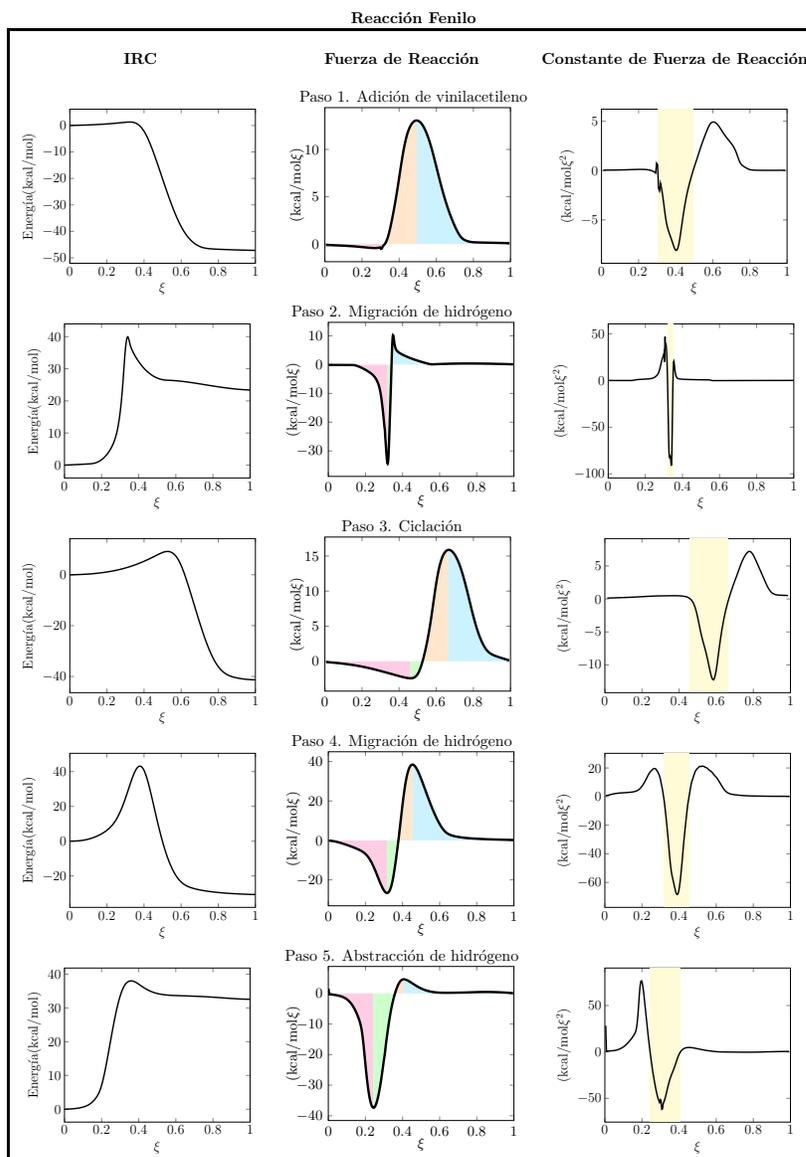
## 5.3. Formación de un segundo anillo aromático

### 5.3.1. Reacción entre radical fenilo y vinilacetileno: formación de naftaleno

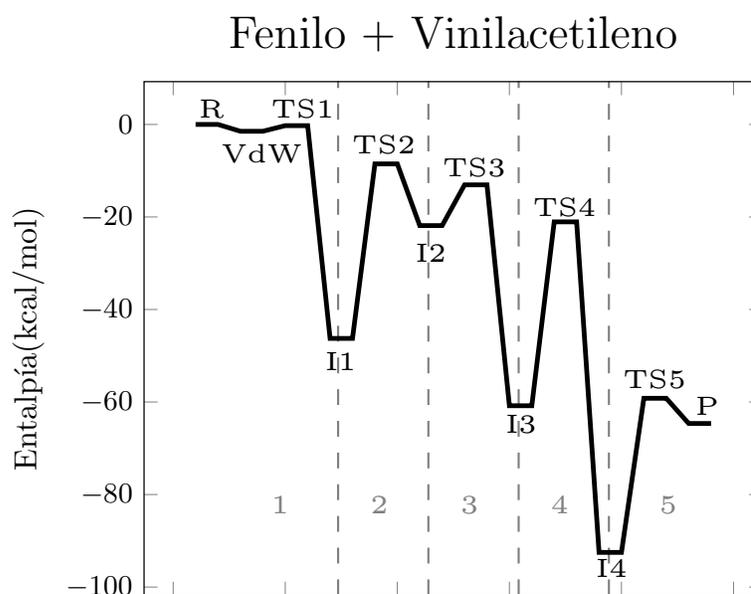
Para poder determinar el efecto del grupo ciano en el mecanismo HAVA, se obtuvieron primero los datos para la reacción entre el radical fenilo y la molécula de vinilacetileno usando la metodología M08-HX. Esta reacción, que sigue el mecanismo HAVA, comprende cinco etapas que se muestran en el **Esquema 5.2**, obteniéndose como producto la molécula de naftaleno. En la **Figura 5.9** se muestran los perfiles, a lo largo de la coordenada de reacción, de la energía, la fuerza de reacción y constante de fuerza de reacción para las cinco etapas presentes. El diagrama de energía (**Figura 5.10**) muestra el resumen del mecanismo con *barreras sumergidas* y compuesto de cinco etapas. En la **Tabla 5.8** se detallan los valores de energías para las especies identificadas en la **Figura 5.10**. Existe la formación de un complejo de Van der Waals que se encuentra 1.5 kcal/mol por debajo de los reactantes, lo cual es de esperarse en reacciones del tipo molécula neutra-radical.



**Esquema 5.2.** Etapas del mecanismo HAVA para reacción entre radical fenilo y vinilacetileno (VA), que conduce a la formación de naftaleno. Ruptura del doble enlace del vinilacetileno y formación de enlace entre vinilacetileno y fenilo (**1. Adición VA**), seguido de una migración de hidrógeno en la que el sitio radical vuelve al anillo aromático (**2. Migración de H**) y se rompe el triple enlace de la cadena alifática, formándose un enlace C-C con el radical del anillo (**3. Ciclación**). Finalmente, tras una segunda migración de hidrógeno (**4. Migración de H**) y una abstracción de hidrógeno (**5. Abstracción de H**) se forma naftaleno (**Producto**).



**Figura 5.9.** Gráficos IRC, de fuerza de reacción y de constante de fuerza de reacción para las cinco etapas de la reacción de adición entre radical fenilo y vinilacetileno para la formación de naftaleno. Los trabajos de reacción se representan en los gráficos de fuerza de reacción: en rosado  $W_1$ , en verde  $W_2$ , en naranja  $W_3$  y en celeste  $W_4$ . La zona en amarillo en los gráficos de constante de fuerza de reacción denota la región del estado de transición.



**Figura 5.10.** Diagrama entálpico (en kcal/mol) a 10 K para reacción entre radical fenilo y vinilacetileno (R), que conduce a la formación de naftaleno (P), a través de cinco etapas (1-5). VdW complejo de Van der Waals, I1-I4 intermediarios de reacción, TS1-TS5 estados de transición.

Geometría	VdW	TS1	I1	TS2	I2	TS3	I3	TS4	I4	TS5	Producto
Energía	-1.5	-0.2	-46.4	-8.5	-21.8	-13.0	-60.8	-21.0	-92.6	-59.2	-64.6

**Tabla 5.8.** Entalpías relativas en kcal/mol, a 10 K, del complejo de Van der Waals (VdW), intermediarios (I1-I4), estados de transición (TS1-TS5) y producto (naftaleno). Valores extraídos del correspondiente diagrama entálpico (**Figura 5.10**)

En cuanto a las energías de las distintas etapas, cabe destacar la discrepancia energética que existe entre la etapa 2 y la etapa 4. Ambas etapas representan una migración de hidrógeno. Sin embargo, la etapa 2 es endérgica mientras que la etapa 4 es exérgica. En la etapa 2, la migración de hidrógeno implica la ruptura de un enlace C-H del anillo aromático y la posterior formación de un enlace C-H en la cadena alifática. El hidrógeno entonces está inicialmente enlazado a un

Etapa	$\Delta E^\ddagger$	$W_1$ (%)	$W_2$ (%)	$W_3$ (%)	$W_4$ (%)
1. Adición VA	1.52	93.71	6.29	41.99	58.01
2. Migración H	40.18	74.43	25.57	7.61	92.39
3. Ciclación	9.32	81.09	18.91	38.85	61.15
4. Migración H	43.15	69.57	30.43	32.34	67.66
5. Abstracción H	38.13	48.56	51.44	23.26	76.74
<b>Producto: naftaleno</b>					

**Tabla 5.9.** Energía de activación en kcal/mol ( $\Delta E^\ddagger$ ) y porcentajes de trabajos para las etapas de la reacción entre radical fenilo y vinilacetileno (VA), en la formación de naftaleno, según mecanismo HAVA (ver **Esquema 5.2**).

carbono con hibridación  $sp^2$  y al finalizar la etapa estará enlazado a un carbono con hibridación  $sp^3$ . La energía necesaria para romper el enlace C-H de un carbono  $sp^2$  es mayor a la energía liberada por la formación de un enlace  $sp^3$ .<sup>[144]</sup> Por el contrario, durante la etapa 4, la migración de hidrógeno conlleva la ruptura de un enlace C-H de un carbono  $sp^3$  y la formación de un enlace C-H con un carbono  $sp^2$ , y la energía necesaria para la ruptura del enlace inicial es menor a la liberada por la formación del enlace resultante.

Sobre las demás etapas de la reacción se puede aplicar el mismo razonamiento anterior. En la etapa 1 (**Figura 5.10**), la exergonicidad es consecuencia de la ruptura de un enlace  $\pi$  del vinilacetileno para formar un enlace  $\sigma$  con el anillo aromático. El enlace  $\pi$  es más débil que el enlace  $\sigma$  debido al menor solapamiento de los orbitales p que lo conforman. Éste es el mismo fenómeno que ocurre durante la ciclación (etapa 3); se rompe un enlace  $\pi$  del triple enlace de la cadena alifática para formar un enlace  $\sigma$  con el anillo aromático. Finalmente, la etapa 5 implica la ruptura homolítica de un enlace  $\sigma$  C-H para formar un enlace  $\pi$  C-C.

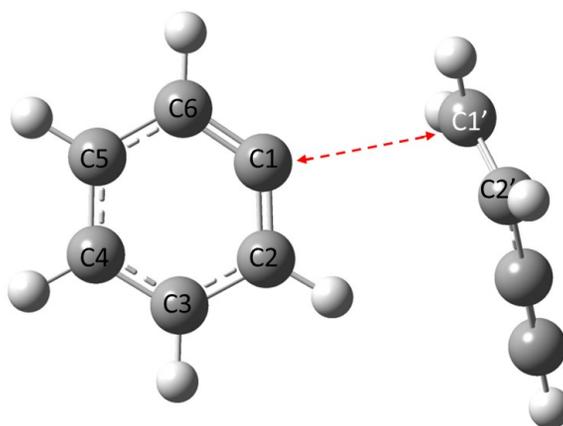
En relación a las barreras de activación se puede concluir que son mayormente de naturaleza estructural. La **Tabla 5.9** muestra los porcentajes de los trabajos de reacción para cada una de las etapas involucradas;  $W_1$  y  $W_2$  asociados a la barrera directa y  $W_3$  y  $W_4$  asociados a la barrera inversa. El trabajo  $W_1$  tiene

protagonismo a lo largo del mecanismo. Esto es consecuente con el mecanismo estudiado. Todas las etapas requieren de reorientación espacial del sistema por medio de rotaciones y enlongaciones de enlace.

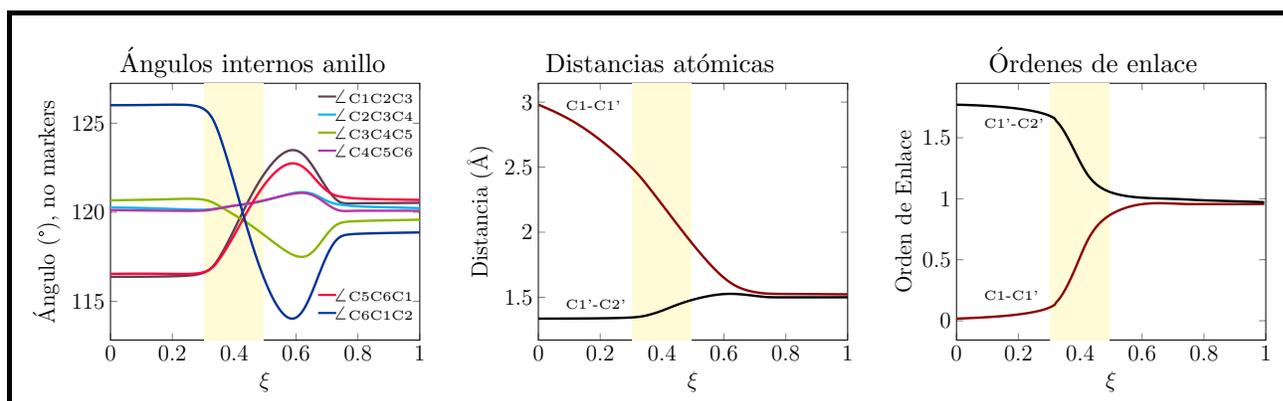
Por otra parte, la **Figura 5.11** muestra el complejo de Van der Waals (VdW) que se forma cuando se acercan los reactantes para la etapa de adición de vinilacetileno (etapa 1). Se observa que el radical fenilo no tiene una estructura de hexágono regular como la del benceno. Esto se debe a la presencia del radical. En la **Figura 5.12** se observa como varían los ángulos internos del anillo aromático, desde la formación del complejo de Van der Waals (VdW) hasta la formación del producto de la etapa 1 (I1) (ver **Figura 5.10**). Se incluyen también, en la **Figura 5.12**, gráficos de distancias atómicas y órdenes de enlaces relevantes para el proceso de adición de vinilacetileno. Para la discusión de estos resultados, se utiliza la nomenclatura indicada en la **Figura 5.11**.

La pérdida de la geometría del radical fenilo con respecto a la molécula de benceno se ve reflejada en el hecho de que los ángulos internos ya no son todos iguales; el ángulo cuyo vértice se encuentra sobre el carbono radical ( $\angle C6C1C2$ ) toma un valor inicial de  $126^\circ$ , en concordancia con datos de la literatura.<sup>[145]</sup> A medida que avanza la reacción, los ángulos se mantienen constantes hasta que inicia la región del estado de transición (destacada en amarillo). Paralelamente, se observa una disminución continua de la distancia entre los carbonos C1 y C1', desde la región de los reactantes (previo a la zona destacada en amarillo), pero la distancia entre los carbonos C1' y C2' se mantiene constante. Esto corresponde con una traslación de las moléculas de los reactantes. La región del estado de transición (destacada en amarillo) inicia cuando los carbonos C1 y C1' se encuentran a una distancia de alrededor de  $2.2 \text{ \AA}$ . En este momento, las interacciones entre las moléculas inician las deformaciones de los ángulos internos del anillo aromático y se observa un aumento de la distancia entre C1' y C2' junto con una variación de los órdenes de enlace. El doble enlace de la molécula de vinilacetileno se está alargando mientras que el ángulo interno  $\angle C6C1C2$  y el ángulo correspondiente al vertice opuesto,  $\angle C3C4C5$ , disminuyen. Los cuatro ángulos restantes aumentan. Esto es coherente con un alargamiento de la molécula desde el sitio radical para la formación del enlace C1-C1' (**Figura 5.11**). El gráfico de órdenes de enlace muestra que se inicia la formación del enlace entre los carbonos C1 y C1' y la ruptura del enlace  $\pi$  entre los carbonos C1' y C2' del vinilacetileno. Al salir de la región del estado de transición, los órdenes de enlace ya se han estabilizado y ambos tienden a 1, pero los ángulos internos del anillo aromático todavía deben alcanzar su máxima deformación, la cual logran en la región del producto. En otras palabras, tal como

se indicó en la **Sección 1.4.1**, los cambios electrónicos ocurren principalmente en la región del estado de transición y los cambios estructurales ocurren principalmente fuera de ella, con los mayores porcentajes asociados al trabajo estructural como se observa en la **Tabla 5.9**. Al finalizar la etapa 1, el radical que antes estaba en el anillo aromático ahora está en la cadena alifática, por lo que se observa que los ángulos internos del anillo aromático tienden todos a  $120^\circ$ .



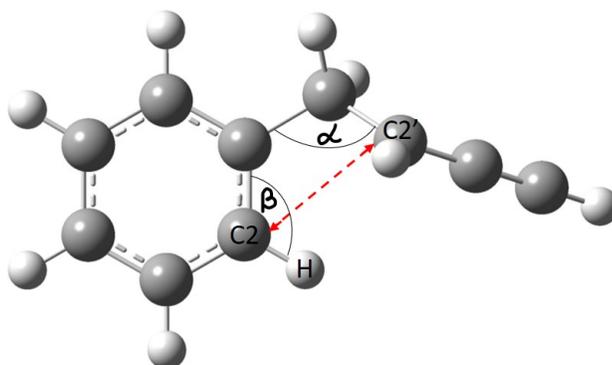
**Figura 5.11.** Complejo de Van der Waals (VdW) para la reacción entre fenilo y vinilacetileno.



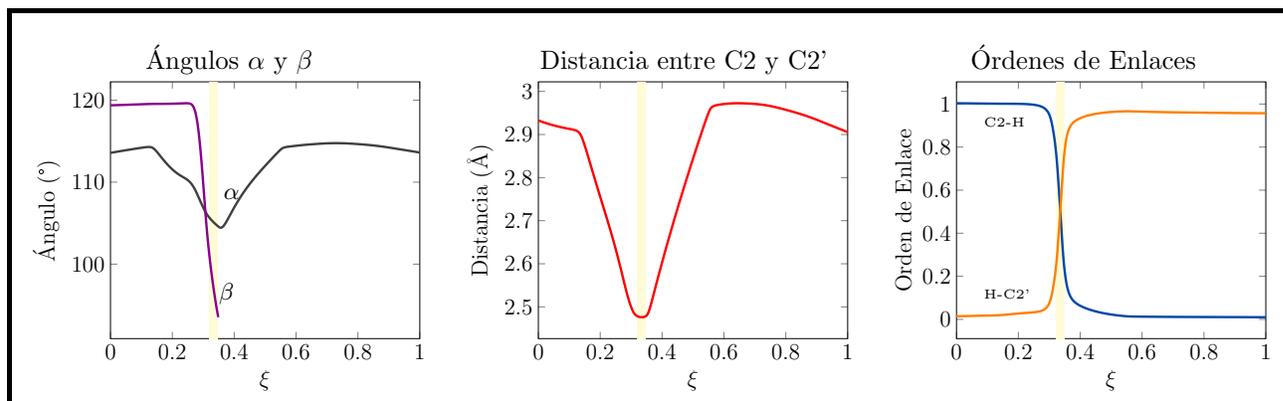
**Figura 5.12.** Gráficos de propiedades moleculares para la etapa de adición (etapa 1) de la reacción entre fenilo y vinilacetileno de acuerdo a la **Figura 5.13**. La región del estado de transición se denota en amarillo.

Siguiendo la **Figura 5.13**, para el caso de la segunda etapa, se observa

una disminución paulatina del ángulo  $\alpha$  y luego una disminución más brusca del ángulo  $\beta$  (**Figura 5.13** y **Figura 5.14**) lo que reduce la distancia entre los átomos de carbono involucrados directamente en la migración de hidrógeno (C2 y C2', **Figura 5.13**), induciendo la ruptura del enlace C2-H y la formación del enlace H-C2'; tal y como se muestra en los gráficos de la **Figura 5.14**. Como es de esperarse, al igual que en la etapa 1 y en concordancia con la fuerza de reacción (**Sección 1.4.1**), el gráfico de órdenes de enlace muestra que la ruptura y formación de enlaces (cambios electrónicos) se presenta en la región del estado de transición mientras que de los otros dos gráficos se deduce que los cambios estructurales se presentan fuera de esta zona.

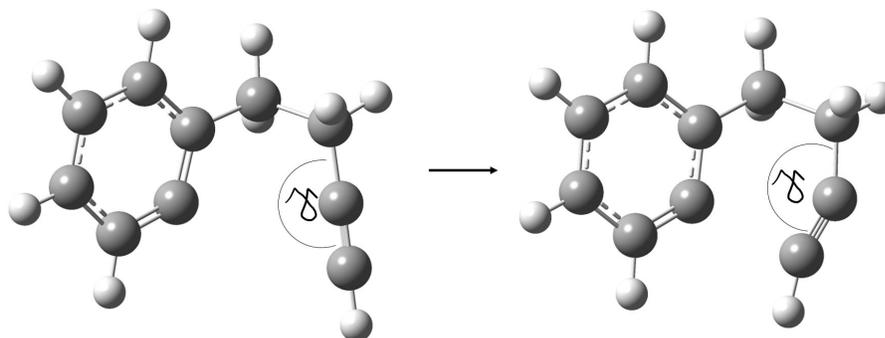


**Figura 5.13.** Primer intermediario (I1) de la reacción entre radical fenilo y vinilacetileno. Reactante de la segunda etapa de la reacción, consistente en la migración de H desde C2 a C2'.



**Figura 5.14.** Gráficos de propiedades moleculares para la primera migración de hidrógeno (etapa 2) de la reacción entre fenilo y vinilacetileno de acuerdo a la **Figura 5.13**. La región del estado de transición se denota en amarillo.

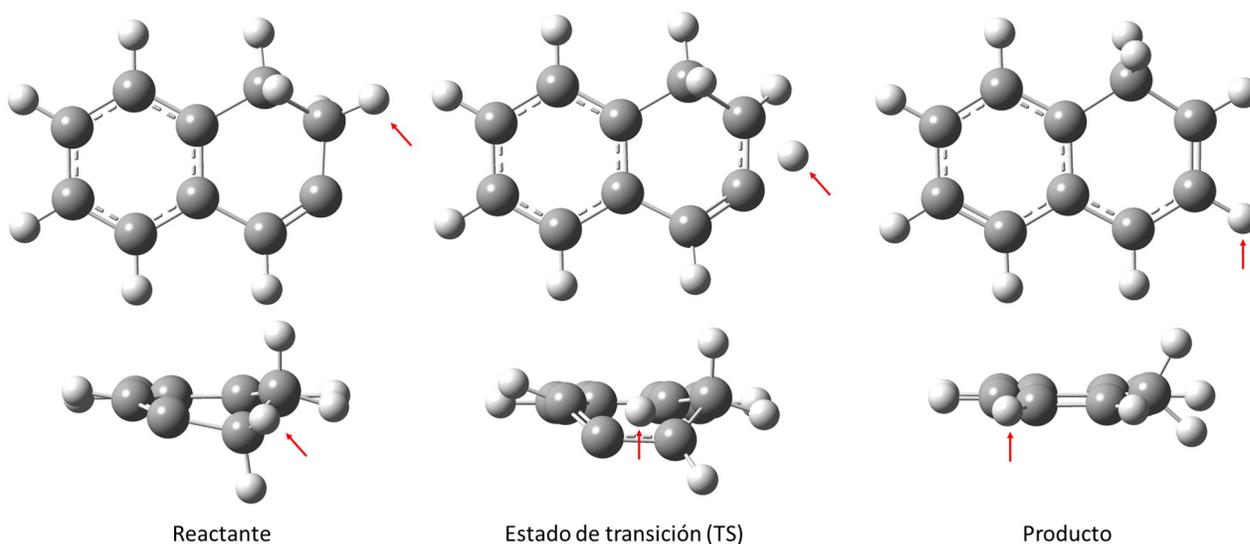
Los trabajos estructurales en la etapa de ciclación (etapa 3) están asociados un esfuerzo de flexión que se presenta cuando el ángulo inicialmente de  $180^\circ$   $\angle\gamma$  debe deformarse para que el carbono en el extremo de la cadena se acerque al carbono radical del anillo aromático para iniciar la ciclación (etapa 3, **Esquema 5.2**). En el estado de transición TS3, el  $\angle\gamma$  toma un valor de  $150.93^\circ$  (**Figura 5.15**).



**Figura 5.15.** Variación del ángulo  $\gamma$  durante la etapa 3 del mecanismo HAVA para la reacción de formación de naftaleno. Desde geometría I2 ( $\gamma = 180$ ) hasta TS3 ( $\gamma = 150.93$ ) (**Figura 5.10**).

En la etapa 4 (migración de H), para llegar al estado de transición TS4 (**Figura 5.10**), el anillo involucrado en la migración toma conformación de bote, la

cual se mantiene hasta que el hidrógeno forma el nuevo enlace. Tras la migración del hidrógeno la molécula obtiene la planaridad (**Figura 5.16**).

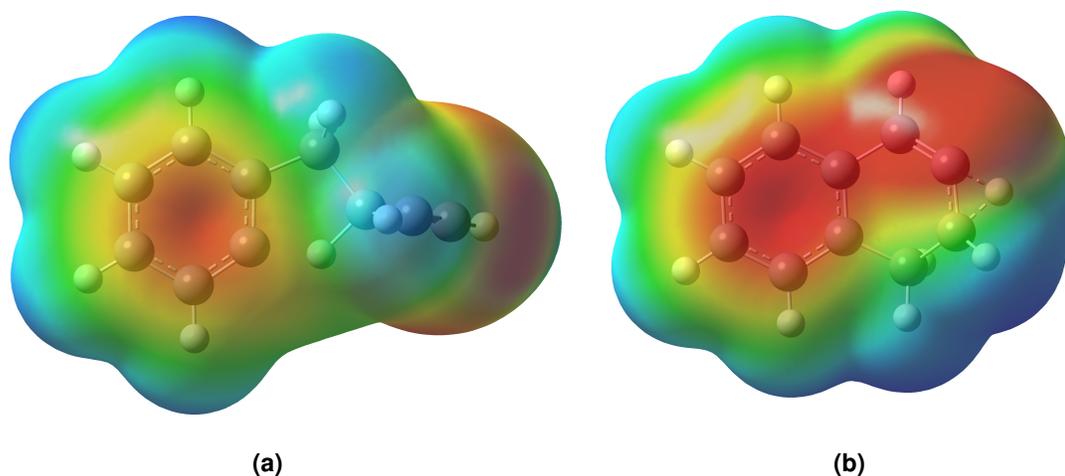


**Figura 5.16.** Reactante (izquierda), estado de transición (centro) y producto (derecha) de la cuarta etapa de la reacción. Vista frontal (fila superior) y vista auxiliar del anillo involucrado en el proceso (fila inferior). Con una flecha roja se indica el hidrógeno que está migrando.

La última etapa del mecanismo es en la que se obtiene el producto aromático: naftaleno. El trabajo estructural (48.56 %) es comparable al trabajo electrónico (51.44 %) puesto que gran parte de la reorganización estructural para llegar a la planaridad fue realizada en la etapa anterior. No hay torsiones por parte de la molécula. El movimiento de los átomos es una continuación de la etapa anterior en paralelo al debilitamiento del enlace carbono-hidrógeno, para finalmente liberar el hidrógeno radical.

Por último, si se observan las gráficas de la constante de fuerza de la reacción (**Figura 5.9**), las etapas de este mecanismo se pueden considerar sincrónicas. En todas las etapas, exceptuando la etapa 2, se observa un sólo mínimo en la región del estado de transición. En el caso de la etapa 2, se observan dos mínimos muy cercanos entre sí, lo que implica que existe una pequeña pérdida de sincronía entre los procesos involucrados en la migración de hidrógeno. Por otro lado, la etapa 4 también corresponde a una migración de hidrógeno pero no se observa este

fenómeno (**Esquema 5.2**). Esto puede ser consecuencia de la menor libertad de movimiento que tiene los átomos en la etapa cuatro, por lo que la enlongación de un enlace va a suceder sólo si todos los átomos del nuevo anillo formado se reordenan simultáneamente y de manera sincronizada; mismo efecto observado para la variación de ángulos internos del anillo aromático de la etapa 1 (**Figura 5.12**). Por otro lado, en la etapa 2 las vibraciones de los átomos de la cadena alifática y las enlongaciones de sus enlaces no están restringidas de la misma manera, creando esa pequeña pérdida de sincronía.

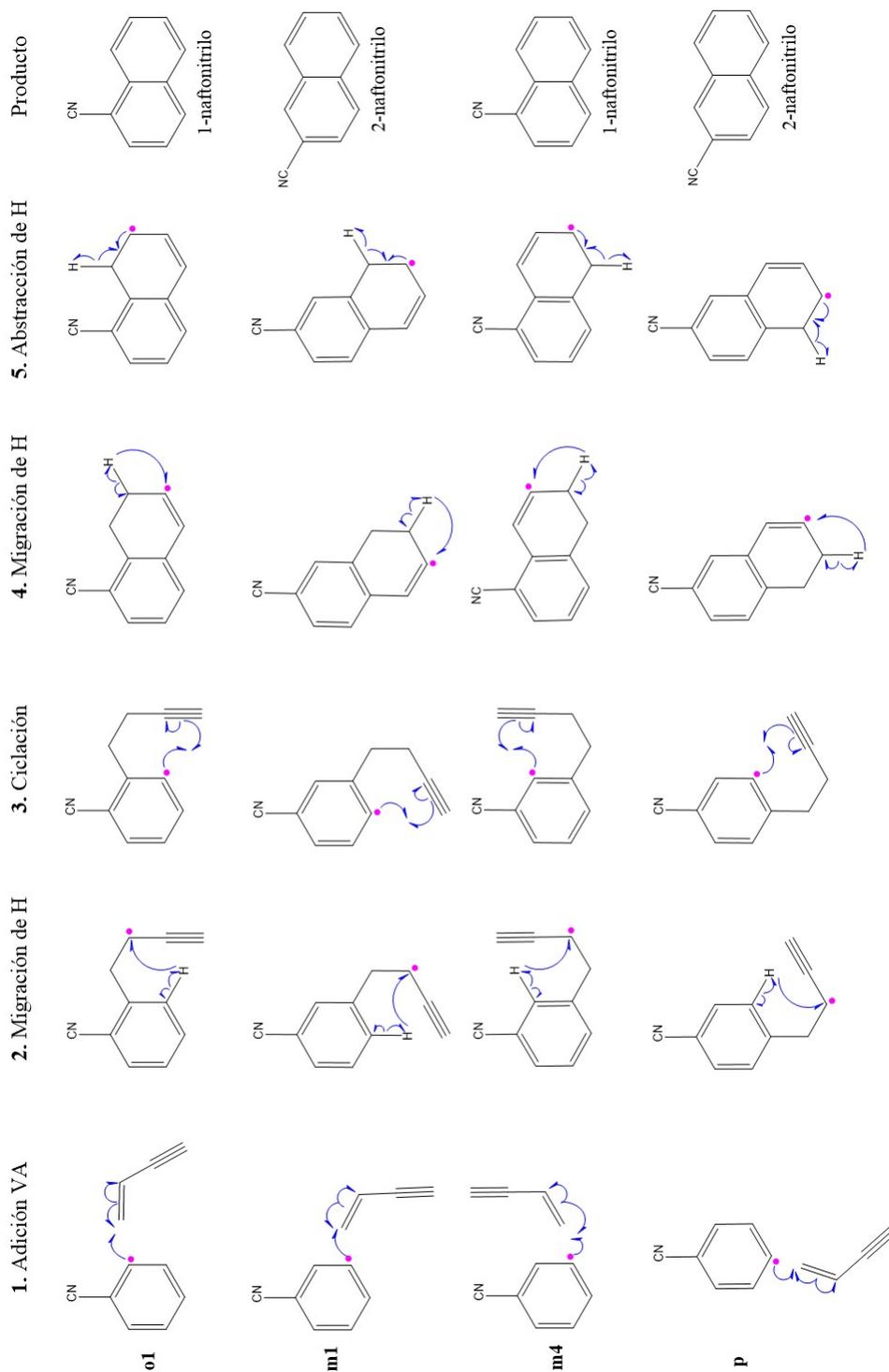


**Figura 5.17.** Mapa de potencial electrostático sobre densidad electrónica total. Isovalor de densidad = 0.0004. Escala continua de colores desde el rojo ( $-2.5e^{-2}$ ) al azul ( $2.5e^2$ ). Estado de transición de la etapa 2 (**a**) y estado de transición de la etapa 4 (**b**) de la reacción de formación de naftaleno (**Esquema 5.2**).

Por otro lado, en la **Figura 5.17** existe una marcada diferencia del potencial electrostático en la zona del radical (verde-azulada en **(a)** y roja en **(b)**), dando cuenta de la labilidad del hidrógeno radical transferido hacia el carbono radical en **(b)** para formar el enlace C-H, dando cuenta del efecto sincrónico en la constante de fuerza, a diferencia de la no sincronía en la etapa 2, con una marcada zona de bajo potencial electrostático en el carbono radical.

### 5.3.2. Reacción entre cianofenilo y vinilacetileno: formación de 1-naftonitrilo y 2-naftonitrilo

Como ya se determinó en la **Sección 5.2**, la interacción entre benzonitrilo y fotones del UV-lejano en el ISM puede generar cualquiera de tres radicales que no son equivalentes entre sí, a los que denominamos *orto*, *meta* o *para* cianofenilo según la posición del carbono radical con respecto al grupo ciano. Adicionalmente, se tomaron en cuenta dos posibles orientaciones de la molécula de vinilacetileno frente al radical cianofenilo para la etapa de adición. En consecuencia, fue necesario estudiar las cinco posibles reacciones: **o1**, **o4**, **m1**, **m4** y **p**. De estas cinco reacciones se obtuvieron tres productos: 1-naftonitrilo, 2-naftonitrilo y 3-etinilisoquinolina. El primero es producto de las reacciones denominadas **o1** y **m4**. El segundo producto se obtuvo de las reacciones **m1** y **p**. Finalmente, la tercera especie se obtiene de la reacción **o4**. Para efectos de la discusión de resultados, en este capítulo presentamos los resultados más relevantes de las reacciones que llevaron a la formación de 1-naftonitrilo y 2-naftonitrilo (**o1**, **m1**, **m4** y **p**). Los resultados de la reacción **o4**, conducente al producto 3-etinilisoquinolina serán presentados en la **Sección 5.3.3**. Analizamos a continuación, de forma comparativa, las reacciones **o1**, **m1**, **m4** y **p** con aquella conducente a la formación de naftaleno discutida en la **Sección 5.3.1** y de ahora en adelante denotada por la letra **F**. Las reacciones y etapas estudiadas para la formación de 1-naftonitrilo (**o1** y **m4**) y 2-naftonitrilo (**m1** y **p**) se detallan en el **Esquema 5.3**.

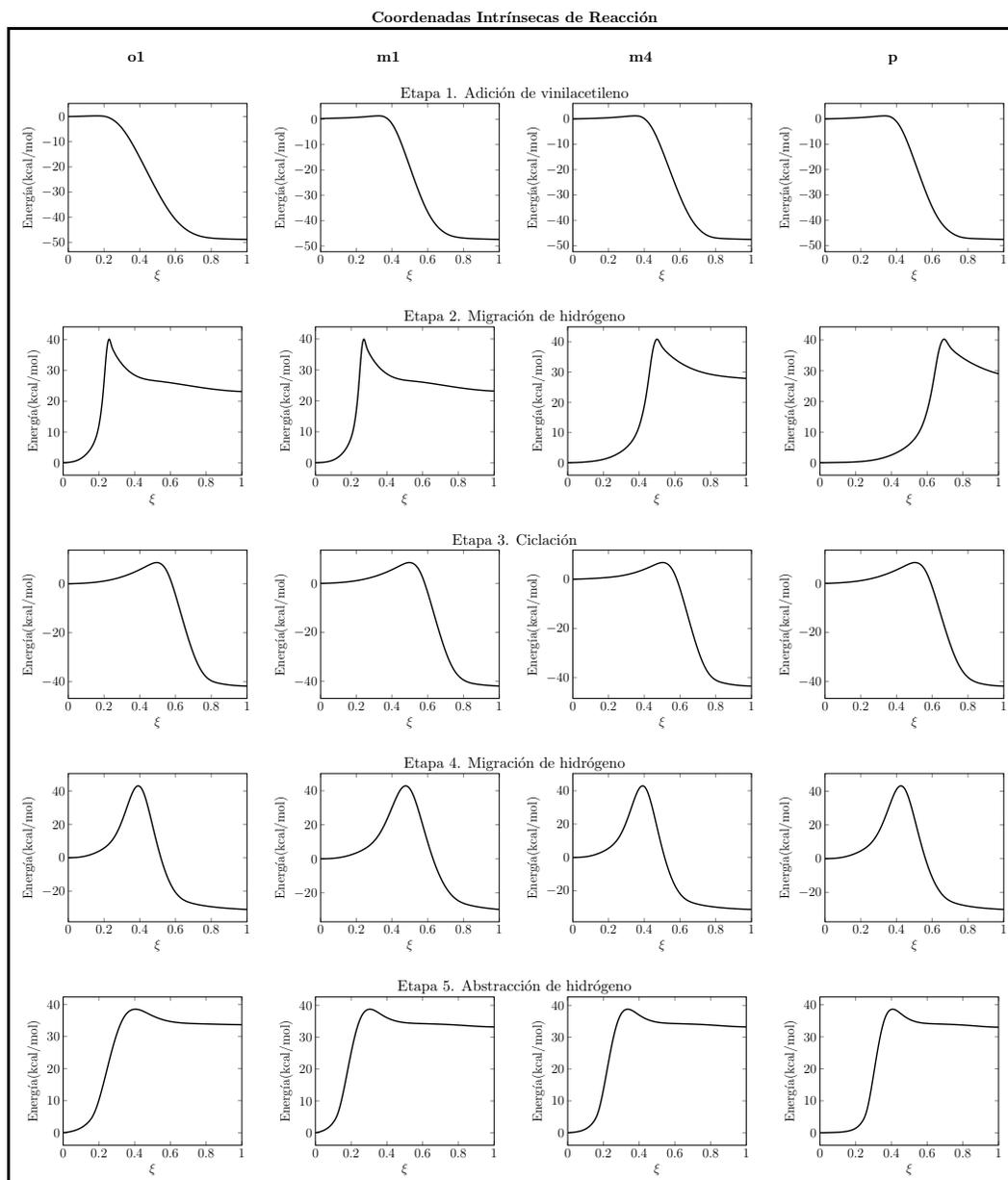


**Esquema 5.3.** Etapas del mecanismo HAVA partiendo de cianofenilo y vinilacetileno. Ruptura del doble enlace del vinilacetileno y formación de enlace entre vinilacetileno y cianofenilo (**1. Adición VA**), seguido de una migración de hidrógeno en la que el sitio radical vuelve al anillo aromático (**2. Migración de H**) y se rompe el triple enlace de la cadena alifática, formándose un enlace C-C con el radical del anillo (**3. Ciclación**). Finalmente, tras una segunda migración de hidrógeno (**4. Migración de H**) y una abstracción de hidrógeno (**5. Abstracción de H**) se forman los productos aromáticos 1-naftonitrilo y 2-naftonitrilo (**Productos**).

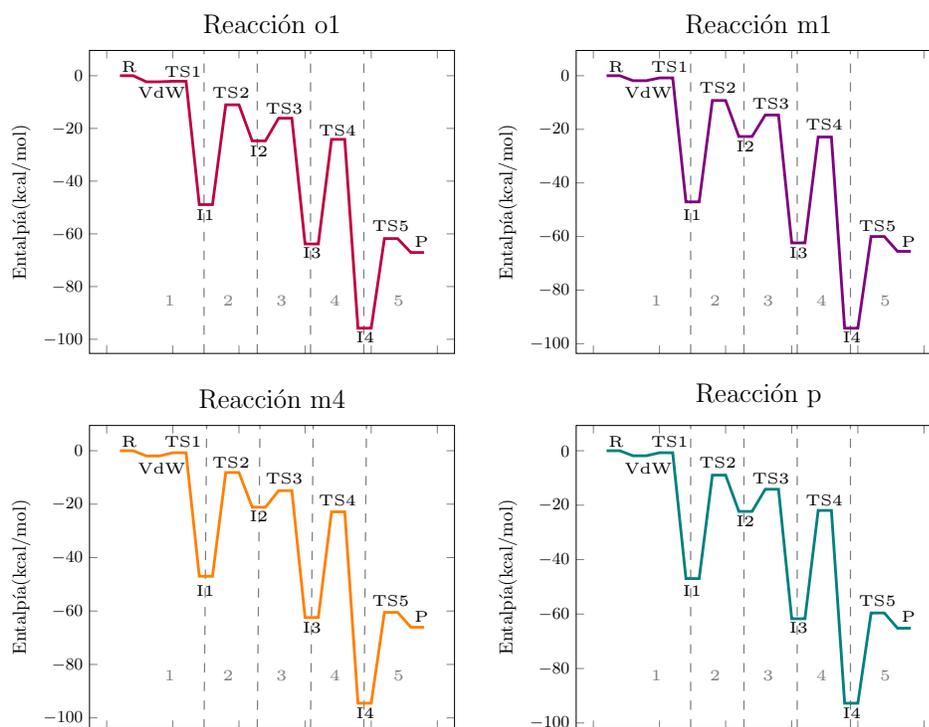
### Efecto del grupo ciano en las energías de reacción

Como lo muestran los IRCs (**Figura 5.18**) y los diagramas de entalpía (**Figura 5.19**), la formación tanto de 1-naftonitrilo como 2-naftonitrilo mantienen las 5 etapas del mecanismo HAVA observadas para la formación de naftaleno. Tanto los diagramas de energía como los IRC para las 5 etapas de las reacciones **o1**, **m1**, **m4**, y **p**, presentan el mismo comportamiento que los diagramas e IRCs correspondientes al mecanismo de HAVA para la reacción **F** (**Figura 5.10** y **Figura 5.9**, **Sección 5.3.1**, respectivamente). Adicionalmente, todos los estados de transición involucrados en ambas reacciones presentan energías por debajo de la energía de los reactantes, manteniendo la característica de *barreras sumergidas* que permite que el mecanismo HAVA sea candidato para la formación de especies aromáticas en ambientes del ISM a bajas temperaturas como la nube molecular TMC-1. Lo que se ve corroborado por los descubrimientos de McGuire y colaboradores el año 2021,<sup>[87]</sup> cuando detectaron 1-naftonitrilo y 2-naftonitrilo en dicha nube.

Si bien se mantienen cualitativamente la forma de las barreras energéticas de cada etapa del mecanismo, de la **Tabla 5.10** se observa una mayor estabilización de las especies involucradas en la reacción con respecto a los correspondientes reactantes cuando el grupo ciano está presente en comparación a la reacción **F**. Durante la reacción de fenilo y vinilacetileno (**F**), se forma un complejo de Van der Waals que es 1.5 kcal/mol más estable que los reactantes. Cuando se involucra el grupo ciano, esta estabilización es de 2.3 kcal/mol para **o1**, 1.8 kcal/mol para **m1** y 1.9 kcal/mol para **m4** y **p**. Este fenómeno se hace menos pronunciado a medida que avanzan las reacciones y siempre es más marcado para la reacción **o1**, lo que es coherente con los resultados de la **Sección 5.2**, en que se comprobó que el grupo ciano tiene un mayor efecto electrónico sobre los carbonos en posición *orto* del anillo aromático.



**Figura 5.18.** Gráficos IRC de las cinco etapas de las reacciones **o1**, **m1**, **m4** y **p** para la formación de 1-natonitrilo (**o1** y **m4**) y 2-naftonitrilo (**m1** y **p**).



**Figura 5.19.** Diagramas entálpicos (en kcal/mol) a 10 K de las reacciones conducentes a la formación de 1-naftonitrilo (**o1** y **m4**) y 2-naftonitrilo (**m1** y **p**) a través de las cinco etapas (1-5). Reactantes (R), producto (P), complejo de Van der Waals (VdW), intermediarios de reacción (I1-I4) y estados de transición (TS1-TS5).

ReacciónGeometría	VdW	TS1	I1	TS2	I2	TS3	I3	TS4	I4	TS5	Producto
<b>F</b>	-1.5	-0.2	-46.4	-8.5	-21.8	-13.0	-60.8	-21.0	-92.6	-59.2	-64.6
<b>o1</b>	-2.3	-2.1	-49.1	-11.0	-24.7	-16.1	-63.8	-24.1	-96.2	-61.8	-67.1
<b>m1</b>	-1.8	-0.8	-47.1	-9.2	-22.7	-14.6	-62.4	-22.9	-94.6	-60.0	65.5
<b>m4</b>	-1.9	-0.7	-47.0	-8.1	-21.2	-14.9	-62.4	-22.9	-94.8	-60.5	-66.1
<b>p</b>	-1.9	-0.7	-47.0	-8.9	-22.3	-14.1	-61.7	-21.9	-93.5	-59.6	-65.2

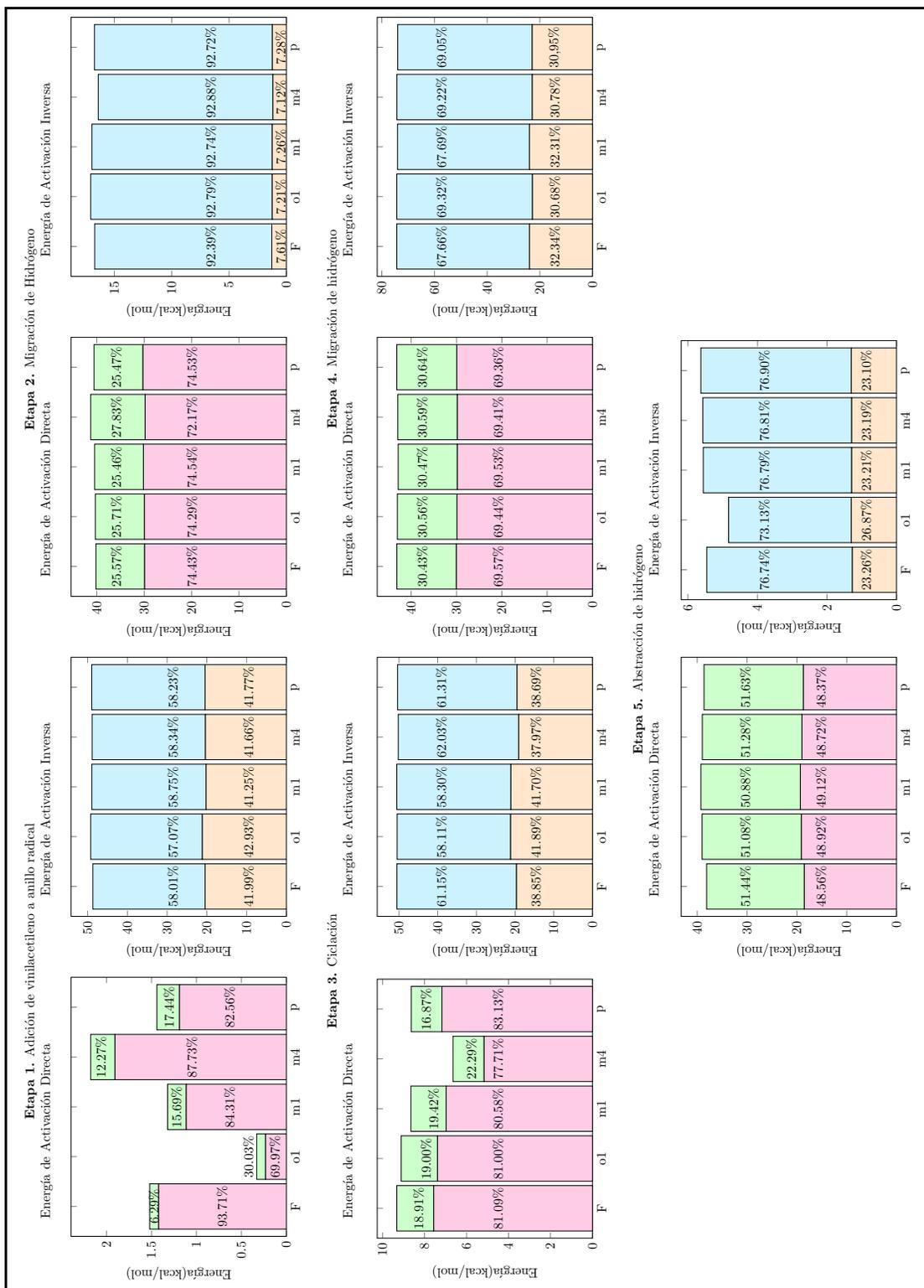
**Tabla 5.10.** Energías relativas en kcal/mol, a 10 K, del complejo de Van der Waals (VdW), intermedios, estados de transición y producto (naftaleno para la reacción de fenilo (**F**), 1-naftonitrilo para **o1** y **m4** y 2-naftonitrilo para **m1** y **p**) para cada reacción en referencia a sus respectivos reactantes iniciales. Valores extraídos de los correspondientes diagramas entálpicos (**Figura 5.10** y **Figura 5.19**).

### Efecto del grupo ciano en las energías de activación

Por otra parte, se observa un efecto del grupo ciano sobre las energías de activación que no puede ser atribuido a la estabilización de las especies involucradas. Mientras que el efecto de estabilización es cierto para todas las especies de las cuatro reacciones donde el grupo ciano está presente (**o1**, **m1**, **m4** y **p**), los gráficos de la **Figura 5.20** muestran que sólo algunas barreras energéticas difieren de la reacción de referencia (reacción de fenilo y vinilacetileno, **Figura 5.2**), según la etapa del mecanismo, y no se puede generalizar en cuanto a la reacción afectada.

Las etapas que muestran una mayor disminución de la barrera energética, en comparación a la reacción del radical fenilo (reacción de referencia, **Figura 5.2**), son la primera etapa de la reacción **o1**, correspondiente a la adición de vinilacetileno, y la etapa de ciclación de la reacción **m4**; las cuales disminuyen aproximadamente en 1.2 kcal/mol y 2.7 kcal/mol respectivamente. Estas dos etapas tienen la particularidad de que el radical se encuentra en el anillo aromático en la posición *orto* con respecto al grupo ciano. Como se detalló en la **Sección 5.2**, el grupo ciano extrae densidad electrónica del anillo aromático, efecto que es más pronunciado en la posición *orto* del anillo. La disminución de densidad electrónica en el carbono radical va a aumentar su electrofilicidad. Esto implica que frente a un do-

ble o triple enlace (ambos presentes en el vinilacetileno), donde hay alta densidad electrónica, el radical será más reactivo cuando se encuentre en posición *orto* del anillo aromático. Es por esto que se observan las disminuciones en las barreras energéticas ya identificadas.

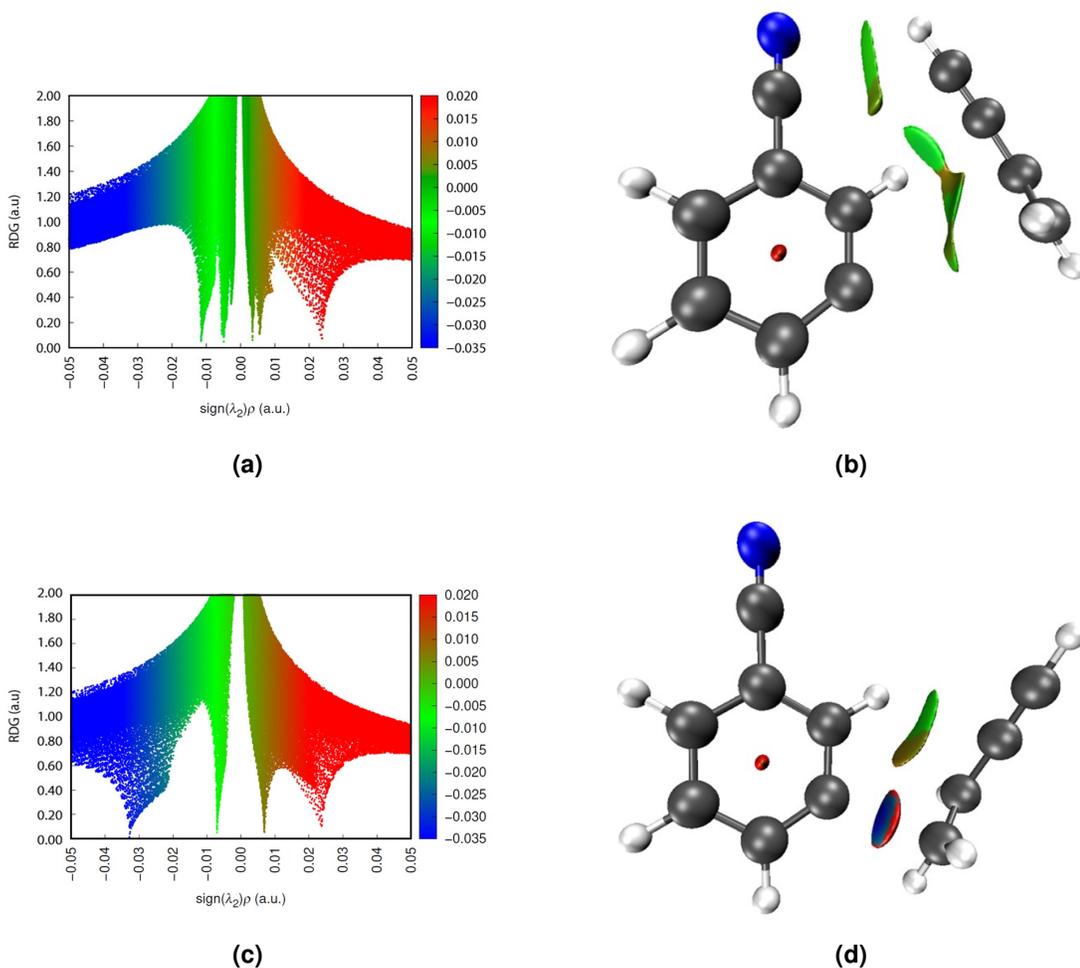


**Figura 5.20.** Gráficos de barra comparando las energías de activación directa e inversa junto con los porcentajes de los trabajos para las distintas etapas de las reacciones **o1**, **m1**, **m4**, **p**, que conducen a la formación de 1-naftonitrilo (**o1** y **m4**) y 2-naftonitrilo (**m1** y **p**). **F** indica la reacción de referencia entre fenilo y vinilacetileno para la formación de naftaleno. En rosado  $W_1$ , en verde  $W_2$ , en naranja  $W_3$  y en celeste  $W_4$ .

Adicionalmente, la etapa de adición de la reacción **m4**, muestra un aumento en la barrera energética de alrededor de 0.7 kcal/mol en comparación a la reacción del radical fenilo (**Figura 5.20**). Este aumento no se observa para la reacción **m1**, lo que implica que no es efecto de la posición del sitio radical con respecto al grupo ciano, y debe ser efecto de la orientación de las moléculas reactantes.

Para determinar las interacciones no covalentes que podrían estar generando el aumento de 0.7 kcal/mol en la energía de activación, se llevó a cabo un estudio de interacciones no covalentes (NCI)<sup>[146]</sup> utilizando el programa **Multiwfn**.<sup>[147]</sup> La **Figura 5.21** muestra las interacciones no covalentes existentes entre las moléculas reactantes. En azul se aprecian interacciones fuertemente atractivas, en verde interacciones débiles y en rojo interacciones repulsivas. Efectivamente, se puede apreciar que debido a la orientación del vinilacetileno con respecto al radical cianofenilo, existen interacciones débiles entre el grupo ciano y la cadena alifática (**Figura 5.21(b)**) que deben ser debilitadas para alcanzar la geometría del estado de transición (**Figura 5.21(d)**).

Es importante notar que las variaciones en las barreras energéticas son debido a un aumento o disminución del trabajo asociado a procesos estructurales ( $W_1$ ). La región del estado de transición no se ve afectada; es por ello que el mecanismo HAVA no se ve afectado por la presencia de un sustituyente como el grupo ciano. En cuanto al efecto que tiene el grupo ciano en el trabajo estructural, éste se puede asociar al efecto de polarización consecuencia del efecto inductivo que ejerce el grupo ciano sobre el anillo aromático. Dado el efecto inductivo, es de esperar que la influencia del grupo ciano sea mayor en la posición *orto*, lo que se condice con el hecho de que el primer trabajo estructural se ve más afectado en las etapas en las que se involucra un radical en dicha posición del anillo.

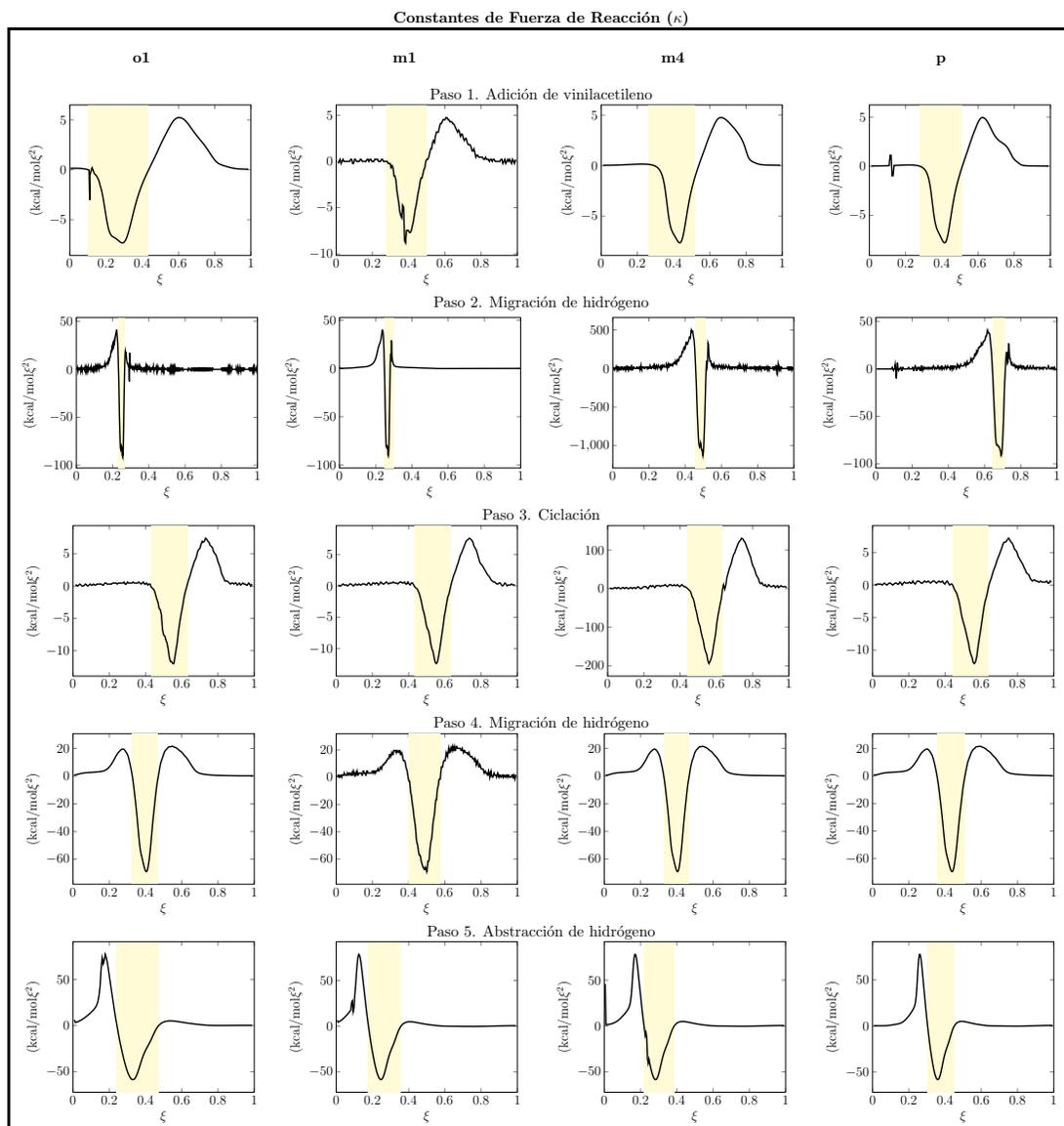


**Figura 5.21.** Gráficos de la gradiente reducida de la densidad electrónica (RDG) v/s la densidad electrónica multiplicada por el signo del autovalor del segundo Hessiano para (a) el estado de transición (TS1) y (c) el producto (I1) de la primera etapa de la reacción **m4**. Isosuperficies de la gradiente reducida de la densidad electrónica a un valor de 0.5 u.a., para (b) el estado de transición (TS1) y (d) el producto (I1) de la primera etapa de la reacción **m4**. Resultados obtenidos utilizando el software **Multiwfn**.<sup>[147]</sup>

### Efecto del grupo ciano en la sincronidad de las etapas

En cuanto a las constantes de fuerza de las reacciones (**Figura 5.22**), éstas presentan la misma tendencia que para la reacción de fenilo y vinilacetileno (**Figura**

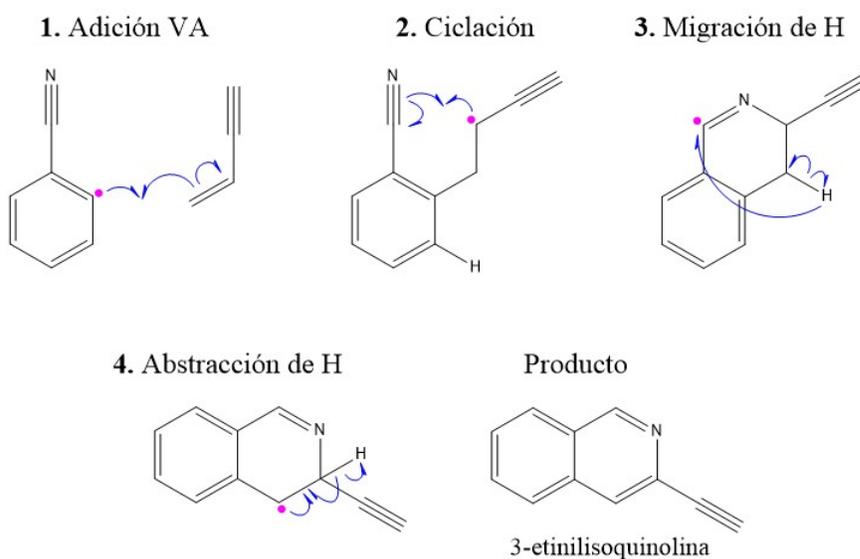
**5.2, Sección 5.3.1).** Esto indica que las etapas del mecanismo HAVA ocurren de manera sincrónica y que el grupo ciano no tiene efectos sobre la sincronización de las etapas del mecanismo; lo que es coherente con el hecho de que no afecte los trabajos electrónicos, relacionados con la formación y ruptura de enlaces, sino más bien a los trabajos estructurales.



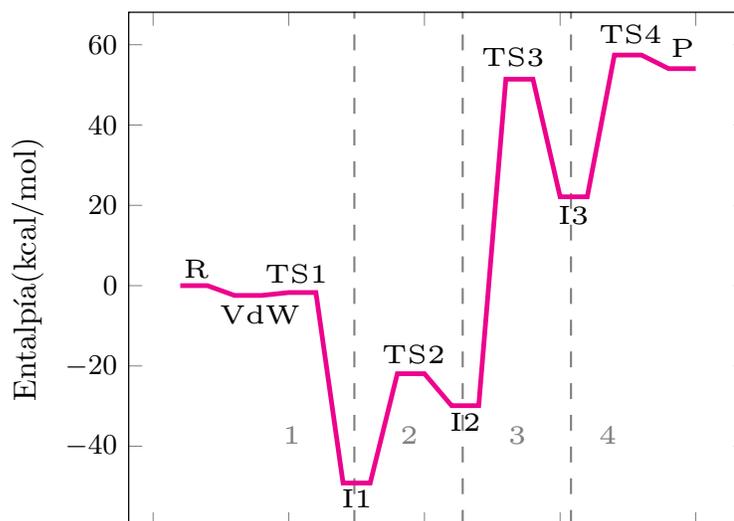
**Figura 5.22.** Gráficos de constantes de fuerza de reacción de las cinco etapas de las reacciones **o1**, **m1**, **m4** y **p** para la formación de 1-natonitrilo (**o1** y **m4**) y 2-naftonitrilo (**m1** y **p**). La zona en amarillo denota la región del estado de transición.

### 5.3.3. Reacción entre radical cianofenilo y vinilacetileno: formación de 3-etinilisoquinolina

Cuando el sitio radical del cianofenilo se encuentra en la posición *orto* con respecto al grupo ciano, y el triple enlace del vinilacetileno se orienta hacia el grupo ciano, el producto que se obtiene de la adición del vinilacetileno es la 3-etinilisoquinolina (**Esquema 5.4**). En este caso, el mecanismo incluye los mismos procesos elementales que el mecanismo HAVA estudiado hasta este punto (adición, migración, ciclación y abstracción) pero no incluye las 5 etapas del mecanismo HAVA. A diferencia del mecanismo HAVA, en la formación de 3-etinilisoquinolina se requiere de únicamente una migración de hidrógeno que ocurre después de la ciclación de la cadena radical. La primera etapa sigue siendo la adición de vinilacetileno, pero la etapa 2 ya no es una migración de hidrógeno, sino que corresponde a la ciclación y, en tercer lugar ocurre la migración de hidrógeno. La reacción termina tras una cuarta etapa que consiste en la abstracción de un hidrógeno.



**Esquema 5.4.** Etapas del mecanismo de reacción **o4** para la formación de 3-etinilisoquinolina. Ruptura del doble enlace del vinilacetileno y formación de enlace entre vinilacetileno y cianofenilo (**1. Adición VA**), seguido de la ruptura del triple enlace de CN que da paso a la ciclación (**2. Ciclación**). Tras una migración de hidrógeno (**3. Migración de H**) y una abstracción de hidrógeno (**4. Abstracción de H**) se forma 3-etinilisoquinolina (**Producto**).



**Figura 5.23.** Diagrama entálpico (en kcal/mol) a 10 K para reacción entre *orto*-cianofenilo y vinilacetileno (R), que conduce a la formación de 3-etinilisquinolina (P), a través de cinco etapas (1-5). VdW complejo de Van der Waals, I1-I4 intermediarios de reacción, TS1-TS5 estados de transición.

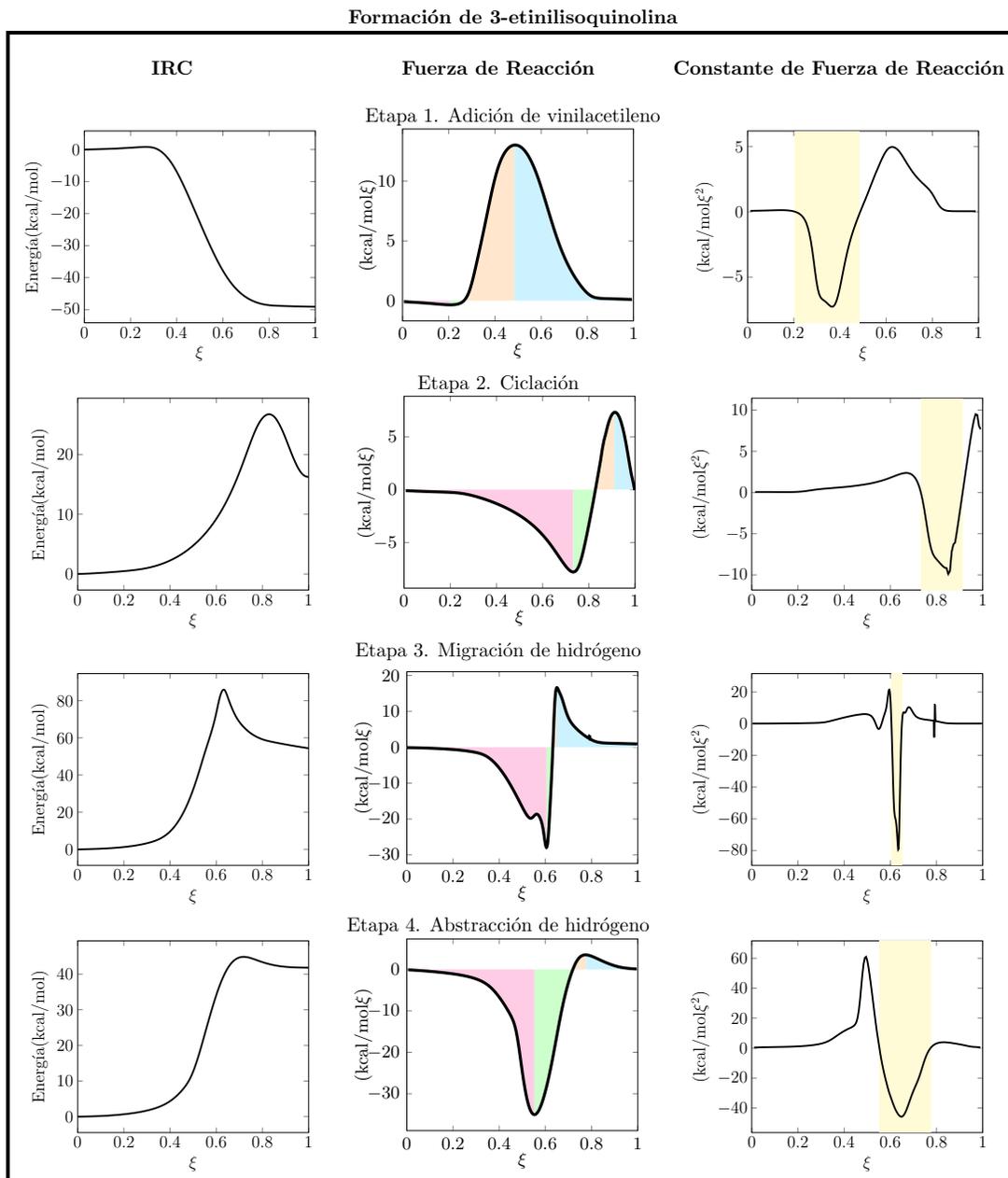
Geometría	VdW	TS1	I1	TS2	I2	TS3	I3	TS4	Producto
Energía	-2.4	-1.7	-49.2	-21.9	-29.9	51.4	22.1	57.4	54.0

**Tabla 5.11.** Energías relativas en kcal/mol, a 10 K, del complejo de Van der Waals (VdW), intermediarios (I), estados de transición (TS) y producto para la reacción de **o4**. Valores extraídos del correspondiente diagrama entálpico (**Figura 5.23**).

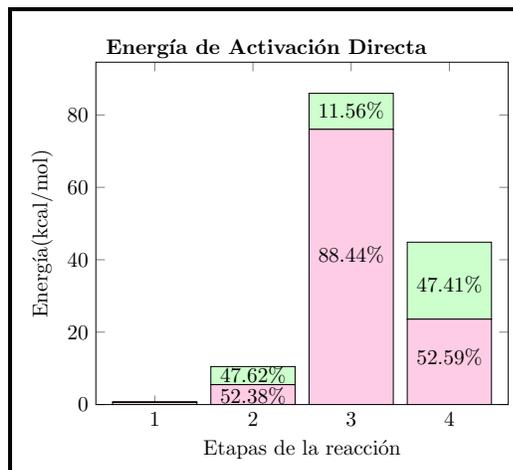
El diagrama de energía para la formación de 3-etinilisquinolina (**Figura 5.23**) muestra que los estados de transición para la etapa 3 (TS3) y para la etapa 4 (TS4) presentan energías por sobre la de los reactantes; 51.4 kcal/mol y 57.4 kcal/mol, respectivamente (**Tabla 5.11**). En consecuencia, este mecanismo requiere de una fuente de energía externa para llevarse a cabo. Las nubes moleculares se encuentran a temperaturas tan bajas como 10 K, por lo que es necesario que las reacciones sean sin barreras o con *barreras sumergidas* para poder asegurar la formación del producto final. De nuevo es importante recalcar que la necesidad

de un mecanismo sin barrera en condiciones del ISM es para que la reacción dependa únicamente del choque efectivo entre los reactantes iniciales, de manera que una vez que esto ocurra se asegure la formación del producto. El que esta reacción en particular tenga una barrera energética de activación no implica que no se llevará a cabo, sino que tras el choque efectivo de los reactantes se requerirá del encuentro con alguna partícula (ya sea materia o luz) que entregue la energía necesaria. Dependiendo de la región del ISM donde se lleve a cabo la reacción, este encuentro podría tomar más o menos tiempo. Adicionalmente, los productos de dichas reacciones (con barrera) se esperaría estuviesen presentes en menor abundancias en ambientes fríos, por lo que se dificultaría su identificación espectral en lugares como el núcleo de la nube molecular TMC-1. Tanto el enlace inicial entre el radical *orto*-cianofenilo y la molécula de vinilacetileno (etapa 1) como la ciclación (etapa 2) serían posible a bajas temperaturas, ya que se trata de etapas con *barreras sumergidas*. Sin embargo, la migración de hidrógeno presenta una barrera energética de cerca de 80 kcal/mol e implica un estado de transición que energéticamente se encuentra 51.4 kcal/mol por sobre la energía de los reactantes iniciales. Para que este paso se lleve a cabo debe existir una fuente externa que entregue energía al sistema; condición que no puede ser asegurada en ambientes como el interior de nubes moleculares.

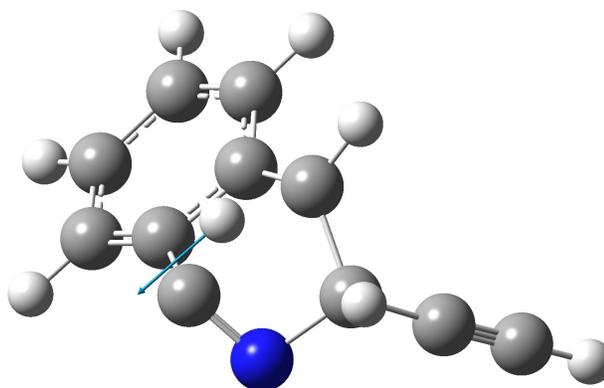
De las gráficas de fuerza de reacción (**Figura 5.24**) y de los porcentajes de los trabajos de reacción (**Figura 5.25**), se puede concluir que la barrera energética en la migración de hidrógeno (etapa 3) es principalmente debido a reorganización estructural ( $W_1 = 88.44\%$ ). La **Figura 5.26** muestra la estructura del estado de transición de la migración del átomo de hidrógeno. Para que el hidrógeno migre de un extremo a otro del anillo, éste debe deformarse lo suficiente. Contrario a las reacciones anteriores donde la segunda migración de hidrógeno ocurre entre carbonos vecinos, en este caso la migración ocurre entre carbonos en posición *para* con respecto al otro y la molécula debe deformarse de manera que el anillo, que contiene al átomo de nitrógeno, tienda a una posición bote para que los carbonos respectivos estén lo suficientemente cerca y ocurra la migración de hidrógeno. Es esta deformación estructural, que no se presenta en las demás reacciones, la que requiere de la alta energía de activación.



**Figura 5.24.** IRCs, perfiles de fuerza de reacción y constantes de fuerza de reacción para las etapas de la reacción de formación de 3-etinilisoquinolina. Los trabajos de reacción se representan en los gráficos de fuerza de reacción: en rosado  $W_1$ , en verde  $W_2$ , en naranja  $W_3$  y en celeste  $W_4$ . La zona en amarillo en los gráficos de constante de fuerza de reacción denota la región del estado de transición.



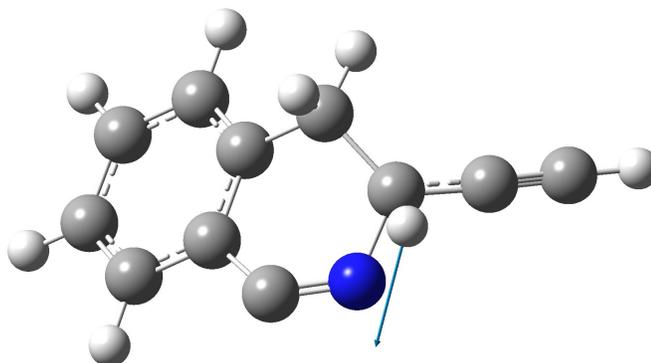
**Figura 5.25.** Gráfico de barras comparando las energías de activación directa y los porcentajes de los trabajos de reacción de las distintas etapas de la reacción de formación de 3-etinilisoquinolina (**o4**). En rosado  $W_1$ , en verde  $W_2$ , en naranja  $W_3$  y en celeste  $W_4$ .



**Figura 5.26.** Estado de transición para la migración de hidrógeno en la formación de 3-etinilisoquinolina. El vector de desplazamiento (flecha color cian) muestra el sentido de la migración de hidrógeno.

Dado la gran deformación que debe sufrir la molécula para alcanzar el estado de transición de la **Figura 5.26**, se abrió la investigación al estudio de la migración del hidrógeno que está enlazado al carbono vecino del nitrógeno. Se propusieron distintas geometrías para el cálculo del estado de transición, las cua-

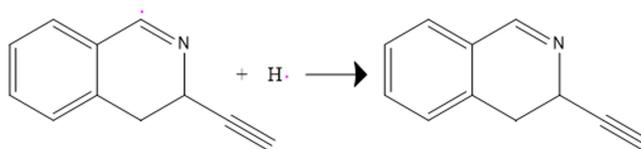
les se diferenciaban principalmente en la posición relativa del hidrógeno migrante con respecto al carbono radical, de manera de inducir al programa a entregar un estado de transición que luego pudiera ser punto de partida para el IRC de la migración del hidrógeno hacia el carbono radical. Sin embargo, el cálculo siempre convergió al estado de transición de la **Figura 5.27**, el que corresponde a la migración del hidrógeno hacia el átomo de nitrógeno. El nitrógeno está muy cercano al hidrógeno que va a migrar, y su nube electrónica lo atrae fuertemente hacia sí, por lo que la migración hacia el carbono radical no se lleva a cabo. Por lo tanto, aunque el estado de transición de la **Figura 5.26** implica una importante deformación estructural, esta es necesaria no sólo para acercar los carbonos involucrados en el proceso de migración de hidrógeno, sino también para asegurar que no existan interacciones entre el hidrógeno que migra y el átomo de nitrógeno.



**Figura 5.27.** Estado de transición alternativo para la migración de hidrógeno en la formación de 3-etinilisoquinolina. El vector de desplazamiento (flecha color cian) muestra que el hidrógeno migraría al átomo de nitrógeno y no al carbono radical.

Si bien nuestros resultados sugieren que es poco probable el producto final (3-etinilisoquinolina) en ambientes de bajas temperaturas del ISM como las nubes moleculares, es importante recalcar que sí es posible lograr la ciclación incluyendo al átomo de nitrógeno en el ciclo formado. Esto tiene relevantes implicancias biológicas, ya que abre la puerta a la posibilidad de formación de bases nitrogenadas, las que podrían estar relacionadas con el origen de la vida en nuestro planeta. En particular, la formación de 3-etinilisoquinolina puede llevarse a cabo en ambientes de altas temperaturas como los CSEs, mientras que en las nubes moleculares se podría llegar a formar 3-etinil-3,4-dihidroisoquinolina a menos que

ésta interactúe con, por ejemplo, un fotón del UV lejano que posee energía más que necesaria (13.6 eV) como para que la reacción finalice con la formación de 3-etinilisoquinolina. Considerando que hay hidrógeno radical en el medio que puede reaccionar con el radical producto de la etapa 2 (**Esquema 5.4**) se daría origen a la molécula 3-etinil-3,4-dihidroisoquinolina (**Esquema 5.5**).

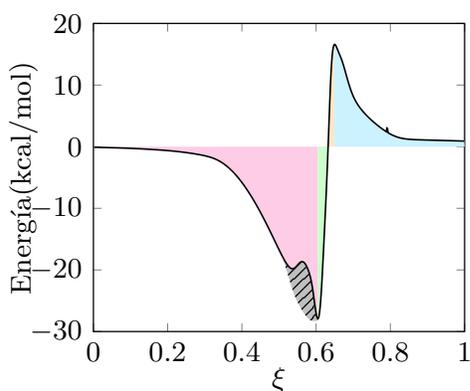


**Esquema 5.5.** Formación de 3-etinil-3,4-dihidroisoquinolina.

### Singularidad en la constante de fuerza de reacción

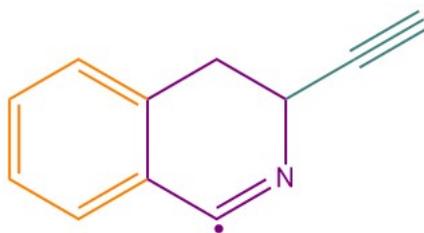
Más allá de las implicancias astroquímicas que puede tener esta propuesta de mecanismo estudiado, a nivel teórico llama la atención las singularidades que muestran las gráficas de fuerza de reacción y constante de fuerza de reacción de la etapa 3 (**Figura 5.24**) entre  $\xi = 0.54$  y  $\xi = 0.56$ , con el mínimo de la singularidad de la constante de fuerza de reacción en  $\xi = 0.55$ . La región de los reactantes se inicia en  $\xi = 0$  y termina en  $\xi = 0.6$ , zona dentro de la cual se encuentran las singularidades identificadas.

La etapa 3 es la migración de hidrógeno para la cual el estado de transición es el representado en la figura (**Figura 5.26**). La singularidad está inmersa en la región del reactante en nuestro IRC y, como ya se discutió, el sistema sufre una gran deformación estructural para alcanzar una conformación tipo bote que permite el acercamiento de los átomos de carbono involucrados en la migración del hidrógeno. Para alcanzar dicha conformación, el sistema debe tener suficiente libertad de movimiento para llevar a cabo las torsiones necesarias. Al observar el gráfico de fuerza de reacción correspondiente a la etapa 3 en la **Figura 5.28**, se puede identificar que la singularidad se traduce en una disminución del trabajo estructural (zona achurada en color gris). Esto implica que lo que está ocasionando la singularidad está asistiendo al sistema; en particular, al acercamiento de los carbonos involucrados en la migración de hidrógeno (**Figura 5.26**).



**Figura 5.28.** Perfil de fuerza de reacción para la etapa 3 (migración de hidrógeno) de la reacción **o4**. En rosado  $W_1$ , en verde  $W_2$ , en naranja  $W_3$  y en celeste  $W_4$ . En gris y achurado se muestra la porción de trabajo estructural que ya no está presente a causa de la singularidad.

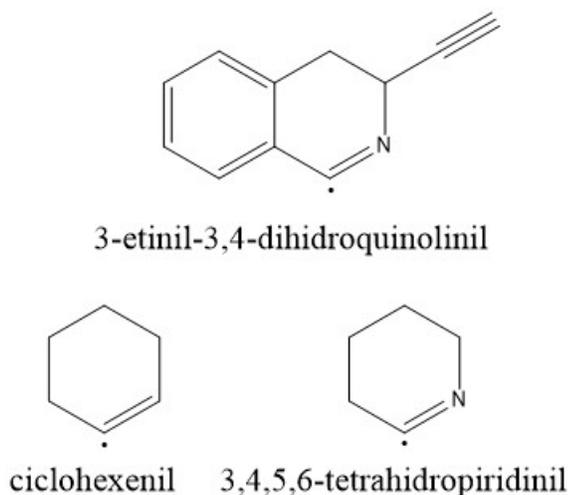
Para determinar el fenómeno que da pie a esta singularidad se procedió a seleccionar sistemas más simples donde se pudiera replicar la singularidad de la fuerza de reacción y de la constante de fuerza de reacción. El razonamiento para la elección de dichos sistemas fue el que sigue. Primero, nuestro sistema puede ser dividido entonces en tres componentes: el anillo aromático, el anillo que incluye al átomo de nitrógeno y el radical etinil (**Figura 5.29**).



**Figura 5.29.** Componentes en los cuales puede ser dividido nuestro sistema: anillo aromático (naranja), anillo que incluye al átomo de nitrógeno (morado) y radical etinil (verde).

La singularidad no puede ser consecuencia de cambios estructurales en el anillo aromático, porque de ser así estaría presente en todas las reacciones bajo estudio, lo que no ocurre. La reacción **o4** se diferencia de las reacciones **m1**, **m4**, **o1** y **p** en la inclusión del nitrógeno en la etapa de ciclación y en la presencia del radical etinil como sustituyente en el ciclo formado. Por ende, si esta singularidad

no es un artefacto matemático, este comportamiento debe ser consecuencia ya sea de la presencia del nitrógeno como parte del ciclo, de la presencia del radical etinil, o de la combinación de ambas. Segundo, para determinar el origen de esta singularidad se estudió la migración de hidrógeno en dos sistemas modelo: el ciclohexenil y la 3,4,5,6-tetrahidropiridinil (**Esquema 5.6**). En el caso del ciclohexenil, este sistema no posee átomo de nitrógeno ni radical etinil, por lo que será nuestro sistema de referencia. Por otro lado, el 3,4,5,6-tetrahidropiridinil entregará información sobre el efecto que tiene la presencia del átomo de nitrógeno en el proceso de migración. Por descarte, lo que no sea consecuencia del nitrógeno será consecuencia de la cadena etinil. Como ya se mencionó, no se estudia el efecto del anillo aromático puesto que todos los sistemas contienen esta estructura y la singularidad se observa únicamente en aquel con el heterociclo y cadena etinil.

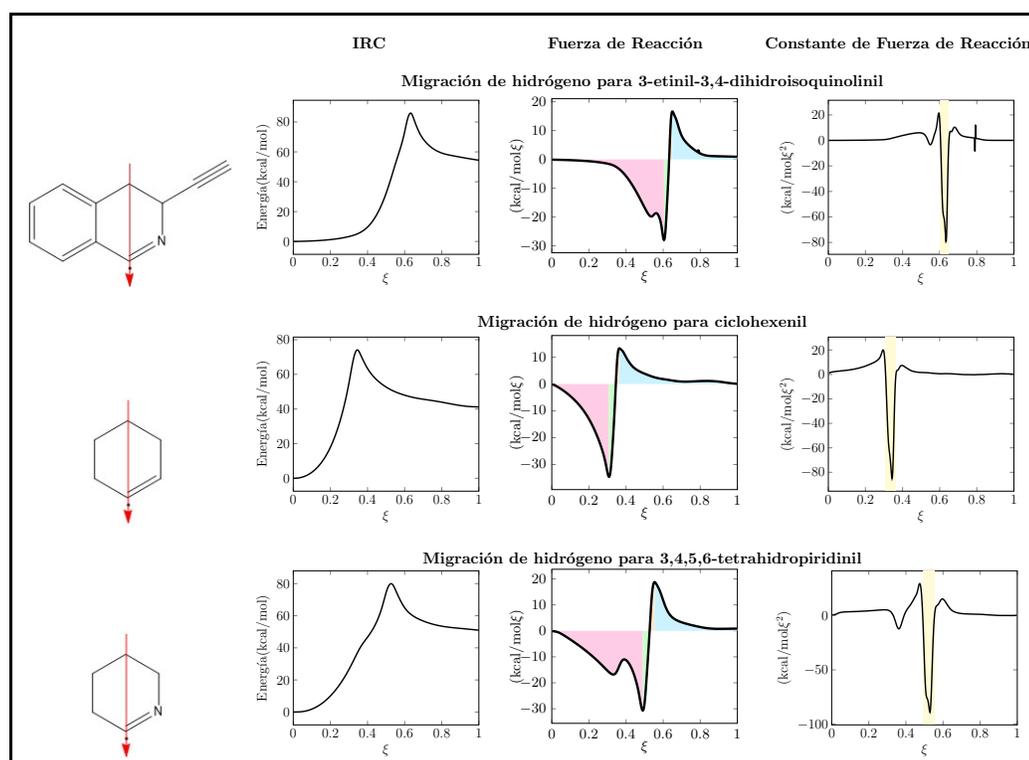


**Esquema 5.6.** Sistema bajo estudio (3-etinil-3,4-dihidroisoquinolil) y sistemas modelo (ciclohexenil y 3,4,5,6-tetrahidropiridinil) para el estudio de las singularidades en la fuerza de reacción y constante de fuerza de reacción .

### Impacto del nitrógeno en el trabajo estructural $W_1$

La **Figura 5.30** muestra los IRCs, gráficos de fuerza de reacción y de constante de fuerza de reacción para la migración de hidrógeno en las moléculas: 3-etinil-3,4-dihidroisoquinolil, ciclohexenil y 3,4,5,6-tetrahidropiridinil. No se observa singularidad en el caso de la molécula de ciclohexenil pero sí en el caso de

las moléculas de 3-etinil-3,4-dihidroisoquinolinil y 3,4,5,6-tetrahidropiridinil. Esto lleva a concluir que la singularidad debe ser consecuencia del átomo de nitrógeno. Por otro lado, en el caso del 3,4,5,6-tetrahidropiridinil, se observa una singularidad también en el IRC y las singularidades en las gráficas de fuerza de reacción y constante de fuerza de reacción se ven aumentadas en comparación con el caso del 3-etinil-3,4-dihidroisoquinolinil. Esto lleva a concluir que, en el caso del 3-etinil-3,4-dihidroisoquinolinil, el efecto estructural que tiene el átomo de nitrógeno sobre la reacción de migración de hidrógeno se ve inhibido ya sea por la presencia del anillo aromático, o la del radical etinil, o por la combinación de ambos. Es por esto que no se observa una singularidad en el IRC para el caso del 3-etinil-3,4-dihidroisoquinolinil; porque el efecto total no es lo suficientemente importante.

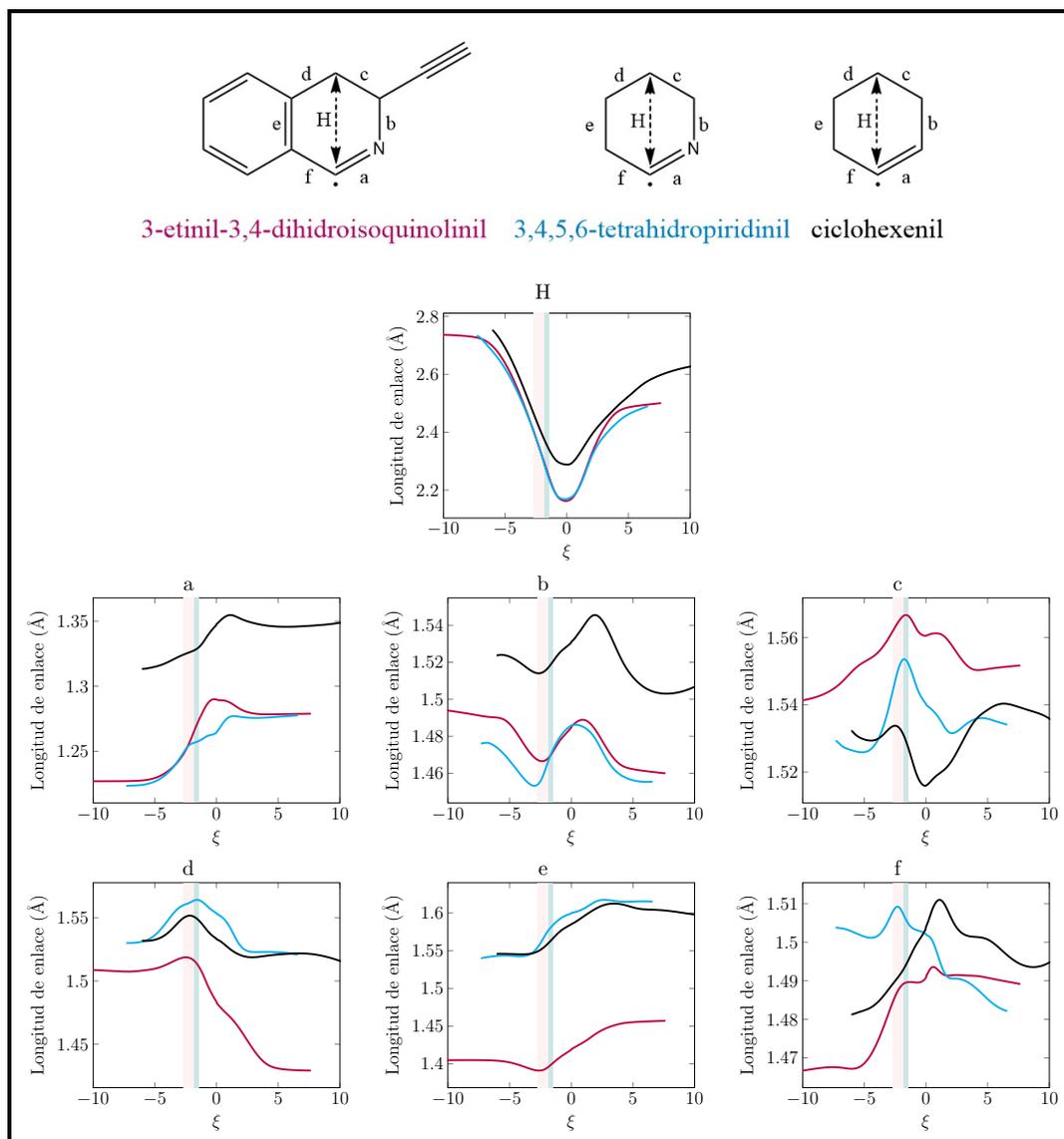


**Figura 5.30.** Gráficos IRC, fuerza de reacción y constante de fuerza de reacción para la migración de hidrógeno de los sistemas de referencia. Los trabajos de reacción se representan en los gráficos de fuerza de reacción: en rosado  $W_1$ , en verde  $W_2$ , en naranja  $W_3$  y en celeste  $W_4$ . En amarillo se destaca la región del estado de transición principal. En la primera columna se muestran los sistemas correspondientes a cada fila de gráficos y se identifica con una flecha roja la migración de hidrógeno estudiada.

Se observa de la **Figura 5.30** que cuando la singularidad está presente, ésta se encuentra en la zona de los reactantes, por lo que impacta directamente en la porción de la energía de activación asociada a trabajos estructurales. Los valores de los trabajos estructurales,  $W_1$ , para los sistemas modelos son 88.44 %, 80.56 % y 88.23 % para 3-etinil-3,4-dihidroisoquinolinil, ciclohexenil y 3,4,5,6-tetrahidropiridinil respectivamente. Esto implica que la presencia del nitrógeno aumenta la naturaleza estructural de la barrera energética.

Para determinar el efecto que tiene el nitrógeno en la estructura de la molécula a lo largo del IRC, se obtuvieron datos de longitudes de enlaces. Estos resultados se muestran en la **Figura 5.31**. Se identifican los enlaces con letras minúsculas desde la **a** a la **f**, mientras que la distancia entre los carbonos implicados en la transferencia de hidrógeno se identifica con **H**. Importante destacar que la coordenada de reacción no ha sido normalizada para estos gráficos para así poder comparar de mejor manera los sistemas modelo. Los valores del estado de transición se encuentran siempre en  $\xi = 0$ .

De la gráfica **H** de la **Figura 5.31** se puede observar que cuando el nitrógeno no está presente, la distancia mínima entre los carbonos involucrados en la migración de hidrógeno es de aproximadamente 2.3 Å. Por otro lado, en ambos casos en que el nitrógeno está presente, esta distancia disminuye hasta un poco menos de 2.2 Å. La presencia del nitrógeno entonces implica un mayor acercamiento de los carbonos involucrados en la migración de hidrógeno. Esta mayor deformación incide en el aumento en la naturaleza estructural de la energía de activación. Importante notar que este efecto no depende de la presencia de la cadena etinil o de la presencia del anillo aromático. Se puede concluir entonces que, efectivamente, el nitrógeno cumple la función de asistir en el acercamiento de los carbonos involucrados en la migración de hidrógeno, por lo que el porcentaje de  $W_1$  es mayor cuando el nitrógeno está presente en relación a un sistema sin nitrógeno. Para determinar exactamente cómo influye el átomo de nitrógeno en los cambios geométricos de la molécula, se analizarán los gráficos de las longitudes de enlace de los enlaces **a**, **b**, **c**, **d**, **e** y **f**, los cuales son identificados en las estructuras en la parte superior de la **Figura 5.31**.



**Figura 5.31.** Longitudes de enlaces en Å para los enlaces identificados en los distintos colores. En los gráficos se muestra en negro los resultados para ciclohexenil, en magenta los resultados para 3-etinil-3,4-dihidroisoquinolinil y en celeste los resultados para 3,4,5,6-tetrahidropiridinil. Adicionalmente se destacan las zonas correspondientes a las singularidades en los gráficos de fuerza de reacción y constante de fuerza de reacción de 3-etinil-3,4-dihidroisoquinolinil en rosado y de 3,4,5,6-tetrahidropiridinil en celeste.

### Impacto del nitrógeno en las longitudes de enlace

Se puede apreciar del gráfico **H (Figura 5.31)**, que tanto para el 3-etinil-3,4-dihidroisoquinolinil como para el 3,4,5,6-tetrahidropiridinil, las curvas no sólo siguen la misma tendencia sino que se superponen una sobre la otra de manera casi perfecta a lo largo de toda la coordenada de reacción. De los siete gráficos de la **Figura 5.31**, éste es el único en el que este fenómeno se observa. Si bien en los demás gráficos no se observa tal superposición de las curvas de los sistemas con nitrógeno, en los gráficos de las longitudes de los enlaces **a**, **b** y **c**, se observa que ambos sistemas siguen una misma tendencia y su comportamiento con respecto al sistema de referencia, el ciclohexenil, es análogo. Por ende, se puede deducir que la presencia del nitrógeno tiene un fuerte impacto sobre estos tres enlaces y que las diferencias, ya sean cualitativas o cuantitativas, son producto de la presencia del anillo aromático o de la cadena etinil.

Debido a que el nitrógeno es más electronegativo que el átomo de carbono, éste atrae con más fuerza hacia sí la nube electrónica de los átomos de carbono vecinos y las longitudes de enlace se ven disminuidas en comparación a un enlace carbono-carbono. Esto se observa de los correspondientes gráficos en la **Figura 5.31**, donde a lo largo de la coordenada de reacción, la longitud del enlace **a** y del enlace **b** es siempre menor para los sistemas 3-etinil-3,4-dihidroisoquinolinil 3,4,5,6-tetrahidropiridinil en comparación con la molécula de ciclohexenil. De estos dos enlaces, la longitud del enlace **a** es la que se ve más afectada por la presencia del nitrógeno. Mientras que las curvas correspondientes a los sistemas con nitrógenos para la longitud del enlace **b** se desplazaron en el gráfico aproximadamente  $-0.06 \text{ \AA}$  con respecto a la curva de ciclohexenil, en el caso de las curvas correspondientes a la longitud del enlace **a**, éstas se desplazaron  $-0.1 \text{ \AA}$ . El mayor desplazamiento negativo de las curvas de la longitud del enlace **a** se puede explicar por la presencia del doble enlace, el cual implica un mayor impacto del efecto electro-negativo de nitrógeno. Por su parte, la disminución en la longitud del enlace **b** trae consigo un aumento en la longitud del enlace **c**. En el caso de la longitud del enlace **c**, las curvas de ambos sistemas con nitrógeno presentan un desplazamiento positivo en el eje de las ordenadas con respecto a la curva del ciclohexenil. Se observa que el desplazamiento es mayor para el caso del 3-etinil-3,4-dihidroisoquinolinil, posiblemente debido a la presencia del grupo etinil. Adicionalmente, se observa que la presencia del nitrógeno implica que el valor mínimo del enlace **c** se presenta en la geometría de los reactantes, previo al estado de transición ( $\xi = 0$ ) como es el caso del ciclohexenil. Adicionalmente, el mínimo que presenta la curva de ciclo-

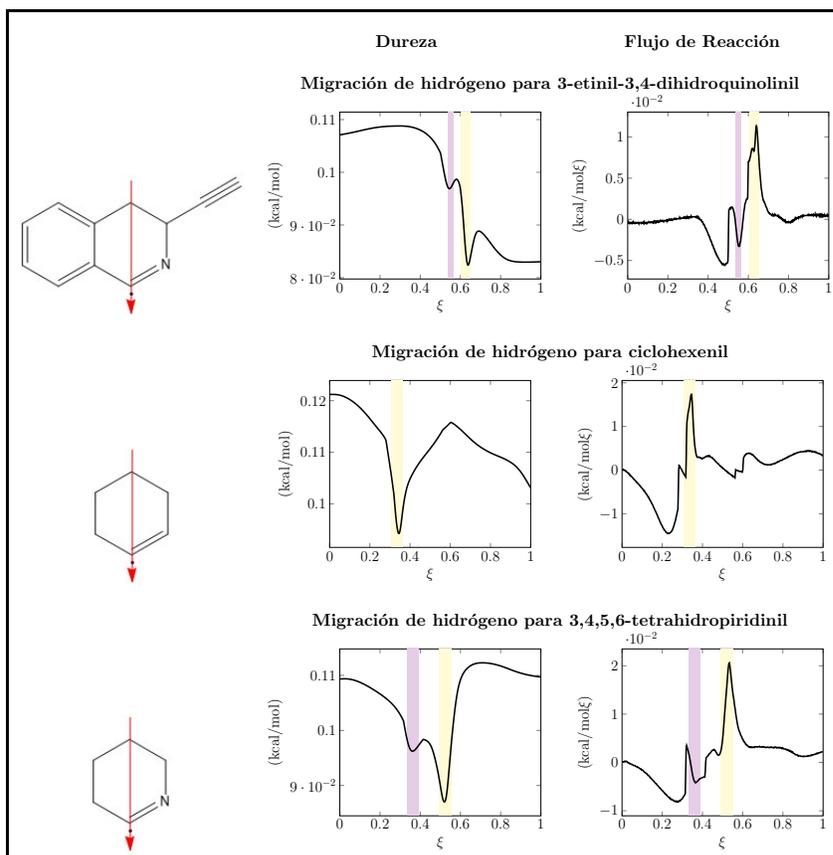
hexenil en  $\xi = 0$ , lo presentan los otros dos sistemas posterior a dicha coordenada de reacción, entre  $\xi = 2$  y  $\xi = 4$ .

Por otro lado, en el caso de los enlaces **d** y **e**, se observa un desplazamiento positivo en el eje de las ordenadas de las curvas de los sistemas 3,4,5,6-tetrahidropiridinil y ciclohexenil con respecto al sistema 3-etinil-3,4-dihidroisoquinilil. Por lo tanto, se puede deducir que la presencia del nitrógeno no tiene efecto sobre estos enlaces. En el caso del enlace **d**, posterior al estado de transición ( $\xi = 0$ ), la curva correspondiente al 3-etinil-3,4-dihidroisoquinolinil presenta un aumento en el módulo de su pendiente, lo que incrementa la diferencia entre los sistemas desde aproximadamente 0.02 Å inicialmente hasta aproximadamente 0.1 Å al término de la migración. Por su parte, en el caso de la longitud del enlace **e**, la diferencia entre 3-etinil-3,4-dihidroisoquinolinil y los otros dos sistemas se mantiene en aproximadamente 0.11 Å a lo largo de toda la coordenada de reacción. Para los sistemas 3,4,5,6-tetrahidropiridinil y ciclohexenil, el enlace **e** es un enlace simple, mientras que en el caso del 3-etinil-3,4-dihidroisoquinolinil el enlace **e** es parte del anillo aromático, lo que da cuenta de la disminución en su longitud. Por su parte, la disminución del enlace **d** puede deberse a una posible resonancia con el anillo aromático.

Finalmente, el enlace **f** muestra dependencia del nitrógeno y del anillo aromático. Sin el anillo aromático, el caso del 3,4,5,6-tetrahidropiridinil, la longitud del enlace **f** previo al estado de transición es mayor al caso del ciclohexenil. En el estado de transición ( $\xi = 0$ ), estas dos curvas se cruzan y luego la curva para el caso del 3,4,5,6-tetrahidropiridinil se encuentra por debajo de la curva del ciclohexenil, indicando que a partir del estado de transición el enlace **f** es más corto en el caso del ciclo conteniendo el nitrógeno. En contraste, en el caso del 3-etinil-3,4-dihidroisoquinolinil, el enlace **f** es siempre más corto que en el caso del ciclohexenil. Adicionalmente, si se compara el ciclohexenil con el 3,4,5,6-tetrahidropiridinil, ambos presentan la misma tendencia pero con un desfase; ambos presentan un máximo y luego una disminución en su valor posterior al estado de transición con una pendiente similar. Por otro lado, la presencia del etinil pareciera estabilizar el enlace **f** después del estado de transición, ya que para el 3-etinil-3,4-dihidroisoquinolinil no se presenta una pendiente marcada que se presenta en los otros dos casos después de la geometría del estado de transición.

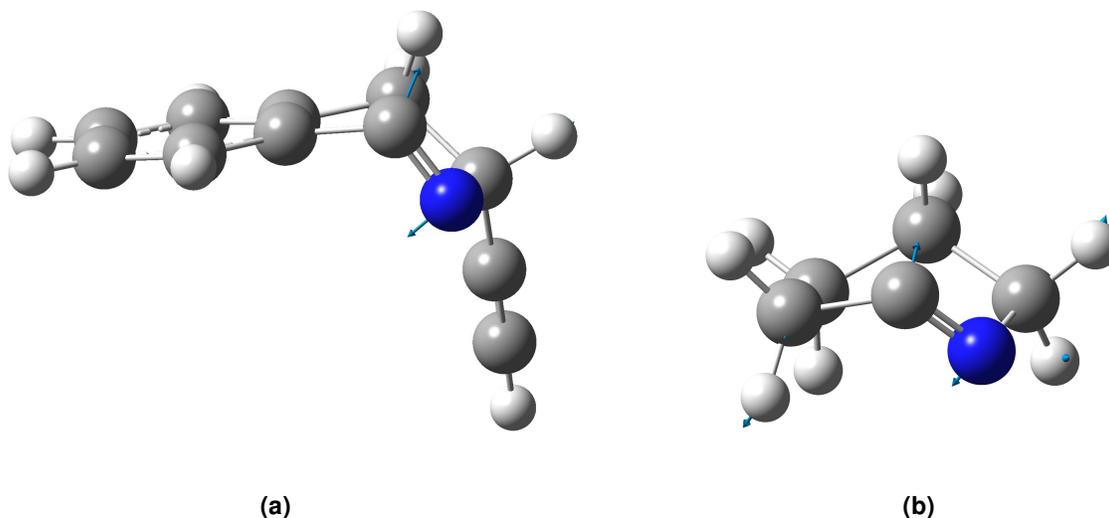
### Possible región de estado de transición

Por otro lado, la forma de la singularidad para la migración de hidrógeno pareciera indicar que hay un estado de transición. Se obtuvieron los gráficos de dureza y flujo electrónico para los tres sistemas, los cuales se muestran en la **Figura 5.32**. Tanto el potencial químico (para la obtención del flujo electrónico) como la dureza, se obtuvieron a partir de los orbitales frontera HOMO y LUMO como se expresa en la **Ecuación 1.15 (Sección 1.4.4)** y **Ecuación 1.16 (Sección 1.4.5)**, respectivamente. En amarillo se muestran las zonas de estados transición correspondientes a los IRCs de los procesos de migración de hidrógeno, mientras que en morado se muestra la zona de la singularidad. Como se puede observar, tanto en las zonas amarillas como moradas de 3-etinil-3,4-dihidroisoquinolinil y 3,4,5,6-tetrahidropiridinil existe un mínimo local en el gráfico de dureza. Adicionalmente, en estos sistemas, el flujo electrónico muestra variaciones en la actividad electrónica también en ambas zonas. Dentro de la zona morada, el flujo presenta un cambio en su signo, pasando de positivo a negativo y luego vuelve a tender a positivo fuera de la zona morada. Esto significa que alrededor de la singularidad hay predominantemente procesos de debilitamiento y rompimiento de enlaces. Más importante todavía, es que este comportamiento va en contra de la tendencia principal del proceso hasta previo a la zona de la singularidad. Se observa que, si no estuviese esa singularidad, el valor del flujo continuaría aumentando positivamente. La variación en la dureza (con mínimos) y en el comportamiento del flujo electrónico son coherentes con zonas de estados de transición.



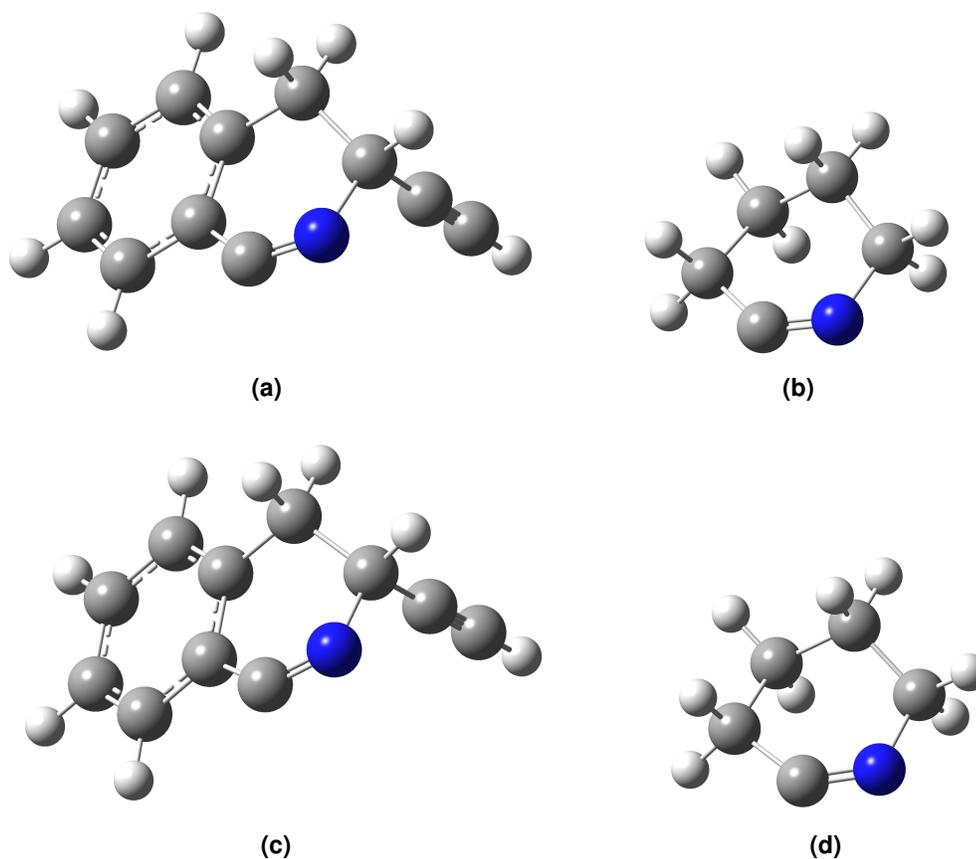
**Figura 5.32.** Gráficos de dureza y flujo de reacción para la migración de hidrógeno de los sistemas modelo. En amarillo se destaca la región del estado de transición principal y en morado la zona de la singularidad. En la primera columna se muestran los sistemas correspondientes a cada fila de gráficos y se identifica con una flecha roja la migración de hidrógeno estudiada.

Por otra parte, se calcularon las frecuencias para geometrías dentro de las zonas moradas, tanto para el sistema 3-etinil-3,4-dihidroisoquinolinil como para el sistema 3,4,5,6-tetrahidropiridinil. El resultado: todas las geometrías presentan una única frecuencia imaginaria. Este comportamiento es el esperado para geometrías dentro de regiones de estados de transición.<sup>[148]</sup> Es más, las frecuencias imaginarias que presentaron todas estas geometrías están relacionadas con el desplazamiento del átomo de nitrógeno y átomo de carbono radical (**Figura 5.33**).



**Figura 5.33.** Geometrías moleculares dentro de la zona morada para la migración de hidrógeno de la reacción **o2** (a) y para el caso del 3,4,5,6-tetrahidropiridinil (b). El vector de desplazamiento (flecha color cyan) muestra que la frecuencia imaginaria está asociada al enlace que involucra el átomo de nitrógeno.

Se llevaron a cabo cálculos IRC con las geometrías dentro de la zona morada para cada caso. Si bien ninguna de esas geometrías fue identificada como estado de transición, se utilizaron como punto de partida para el cálculo IRC, lo cual entregó como resultado un IRC incompleto cuyo producto es la geometría correspondiente a la geometría del reactante del IRC principal (**Figura 5.34**). Por ende, las geometrías de la zona morada se pueden atribuir a un segundo IRC en el cual los desplazamientos atómicos son análogos al IRC principal pero donde no se lleva a cabo una migración de hidrógeno. Esto explicaría la reducción en el trabajo estructural de la barrera energética.

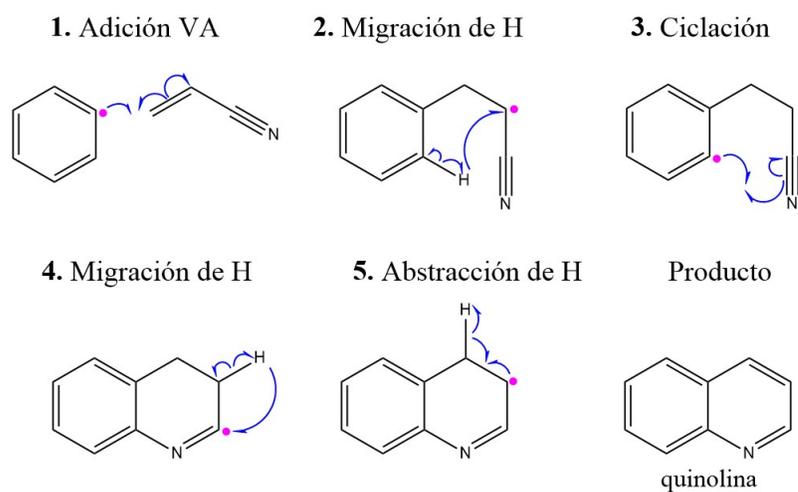


**Figura 5.34.** Geometrías de los reactantes de los IRC principales para la migración de hidrógeno de la reacción **o2** **(a)** y para el caso del 3,4,5,6-tetrahidropiridinil **(b)** y productos de los IRC obtenidos a partir de geometrías de la zona morada de la migración de hidrógeno de la reacción **o2** **(c)** y para el caso del 3,4,5,6-tetrahidropiridinil **(d)**.

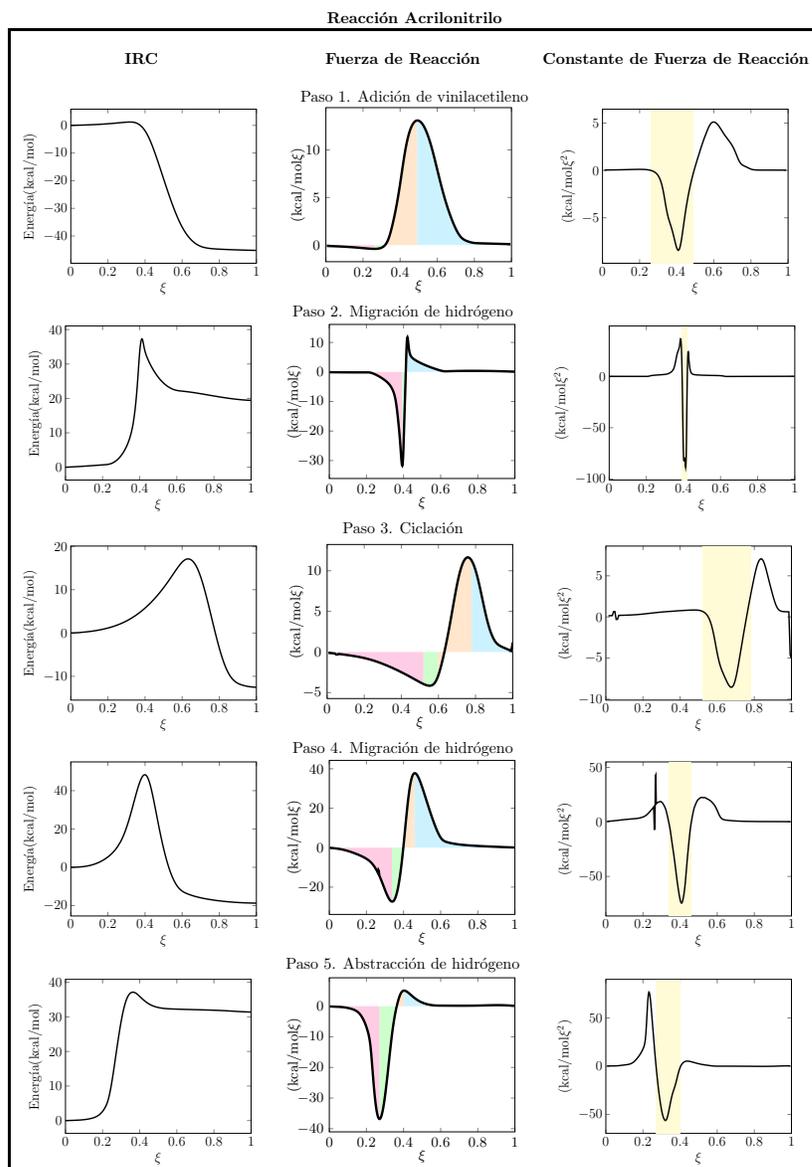
El que este fenómeno se pudiera identificar en el IRC por medio del análisis de la constante de fuerza de reacción, trae consigo la implicancia de que la utilidad de esta herramienta no se limita sólo a identificar el grado de sincronización de las reacciones elementales. Nuestros resultados llevan a la conclusión que la constante de fuerza de reacción puede identificar posibles zonas de estado de transición que no son evidentes en el IRC.

#### 5.3.4. Reacción del radical fenilo con acrilonitrilo: formación de quinolina

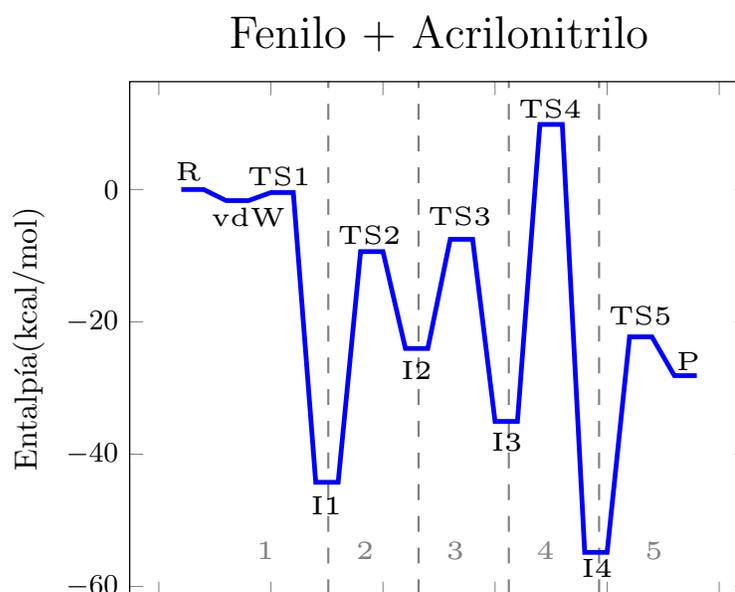
La molécula de acrilonitrilo ( $C_2H_3CN$ ) fue descubierta en la nube molecular TMC-1 en 1983.<sup>[149]</sup> Se estudia entonces la reacción entre el radical fenilo y esta molécula para la formación de quinolina (**Esquema 5.7**) y así determinar el impacto que puede tener sobre el mecanismo HAVA la presencia del grupo ciano en la molécula alifática. La reacción ocurre de acuerdo a las etapas del mecanismo HAVA (**Esquema 5.7**), presentado perfiles IRC y gráficos de fuerza de reacción y de constante de fuerza de reacción en coherencia con lo estudiado para la formación de naftaleno (reacción **F**, **Sección 5.3.1**), tal y como se observa en la **Figura 5.35**. Sin embargo, el mecanismo de formación de quinolina no cumple la condición de poseer *barreras sumergidas* (**Figura 5.36**) ya que existe un estado de transición (TS4) cuya energía es 9.9 kcal/mol mayor a la de los reactantes (**Tabla 5.12**), por lo que no es probable que la quinolina se forme en ambientes de bajas temperaturas del ISM. Al igual que el caso de la formación de 3-etinilisoquinolina, esta reacción requiere de una fuente de energía externa, por lo que la formación del producto (quinolina) no se ve asegurada tras el choque efectivo de los reactantes.



**Esquema 5.7.** Etapas del mecanismo de reacción entre radical fenilo y acrilonitrilo, que conduce a la formación de quinolina. Ruptura del doble enlace del acetonitrilo y formación de enlace entre acrilonitrilo y radical fenilo (**1. Adición VA**), seguido de una migración de hidrógeno en la que el sitio radical vuelve al anillo aromático (**2. Migración de H**) y se rompe el triple enlace de la cadena alifática, formándose un enlace C-N con el radical del anillo (**3. Ciclación**). Finalmente, tras una segunda migración de hidrógeno (**4. Migración de H**) y una abstracción de hidrógeno (**5. Abstracción de H**) se forma quinolina (**Producto**).



**Figura 5.35.** Gráficos IRC, de fuerza de reacción y de constante de fuerza de reacción para las cinco etapas de la reacción de adición entre radical fenilo y acrilonitrilo para la formación de quinolina. Los trabajos de reacción se representan en los gráficos de fuerza de reacción: en rosado  $W_1$ , en verde  $W_2$ , en naranja  $W_3$  y en celeste  $W_4$ . La zona en amarillo en los gráficos de constante de fuerza de reacción denota la región del estado de transición.



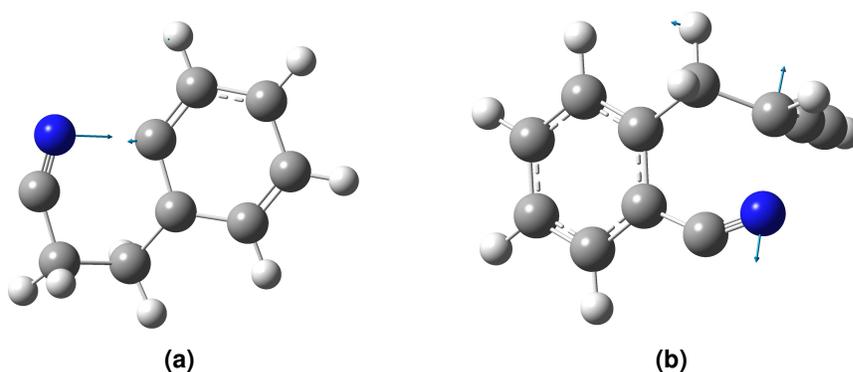
**Figura 5.36.** Diagrama entálpico (en kcal/mol) a 10 K para reacción entre radical fenilo y acrilonitrilo (R), que conduce a la formación de quinolina (P). Estados de transición (TS1-TS5) e intermedios (I1-I5) para las cinco (1-5) etapas del mecanismo HAVA.

Geometría	VdW	TS1	I1	TS2	I2	TS3	I3	TS4	I4	TS5	Producto
Energía	-1.6	-0.4	-44.4	-9.4	-24.0	-7.5	-35.0	9.9	-54.8	-22.2	-28.1

**Tabla 5.12.** Energías relativas en kcal/mol, a 10 K, del complejo de Van der Waals (VdW), intermedios (I), estados de transición (TS) y producto (quinolina). Valores extraídos del diagrama de energía (**Figura 5.36**).

Esta reacción se asemeja a la reacción **o4**, ya que en ambos casos el nitrógeno toma parte en el enlace que formará el segundo anillo. Sin embargo, en **o4** este paso requiere de significativamente menos energía. Es más, en **o4**, el paso de ciclación presenta barrera sumergida. La principal diferencia entre ambos procesos es la libertad de movimiento asociada al carbono con el cual se enlazará el nitrógeno. En el caso de la reacción **o4**, el carbono es un carbono  $sp_3$  que forma parte de la cadena sustituyente. Por ende, este carbono posee mayor amplitud de

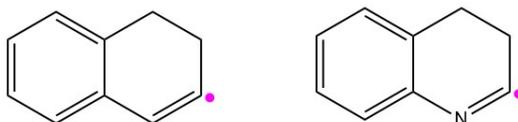
movimiento y puede acercarse al átomo de nitrógeno. Por otro lado, en el proceso de ciclación en la reacción con acrilonitrilo, el átomo de nitrógeno debe enlazarse a un carbono que es parte del anillo aromático. Esto implica que dicho carbono no tiene la amplitud de movimiento que el carbono  $sp^3$  del caso anterior. Esto se observa por medio de los vectores de desplazamiento (**Figura 5.37**). Se observa que el nitrógeno presenta un mayor vector de desplazamiento cuando debe enlazarse al carbono del anillo aromático; ya que este último presenta un vector de desplazamiento mucho menor al de su contraparte  $sp^3$ . En adición, se trata de un nitrógeno que está enlazado a un carbono por medio de un triple enlace, lo cual limita su alcance. Por ende, para que el triple enlace se estire lo suficiente para que el nitrógeno interactúe con el carbono del anillo, es necesario una mayor energía de activación. Esto se condice con que el aumento en la energía de activación provenga de  $W_1$ . La energía de activación para la etapa de ciclación de la reacción **o4** se compone en un 52 % de trabajo estructural, el cual pasa a ser casi un 80 % para el enlazamiento del nitrógeno directamente al anillo.



**Figura 5.37.** Geometrías de estados de transición para la etapa de ciclación de las reacciones conducentes a la formación de quinolina (**a**) y 3-etinilisoquinolina (**b**). Las flechas color cian representan vectores de desplazamiento.

Por otro lado, no se observa ningún tipo de singularidad en la fuerza de reacción o en la constante de fuerza de reacción para la etapa 4 (la segunda migración de hidrógeno). Esto es porque la migración de hidrógeno ocurre de manera análoga a las reacciones **F**, **m1**, **m4**, **o1** y **p**: ocurre entre carbonos vecinos. No existe una necesidad de deformarse para adquirir una nueva conformación como era el caso de la reacción **o4**. Es más, se observa una energía de activación de

44.9 kcal/mol, lo que corresponde con las energías de activación observadas para esa misma etapa en las reacciones de fenilo (43.15 kcal/mol), **m1** (42.87 kcal/mol), **m4** (41.29 kcal/mol), **o1** (43.05 kcal/mol) y **p** (43.17 kcal/mol). Aún así, esta etapa es la que posee un estado de transición (TS4, **Figura 5.36**) energéticamente por sobre los reactantes. Al comparar con las demás reacciones (**F**, **m1**, **m4**, **o1** y **p**), se puede identificar en los respectivos diagramas que la diferencia radica no en la barrera energética (que en todos los casos es cercana a 43 kcal/mol) sino que en la energía relativa de la geometría identificada como I3, que es el reactante de la etapa 4. En el caso de la formación de isoquinolina, esta geometría se encuentra alrededor de 25 kcal/mol por sobre las de las demás reacciones. En el **Esquema 5.8** se muestran las geometrías I3 correspondientes a la reacción **F** y la reacción para la formación de quinolina.



**Esquema 5.8.** Geometrías I3 de la reacción de formación de naftaleno (izquierda) y de la reacción de formación de quinolina (derecha).

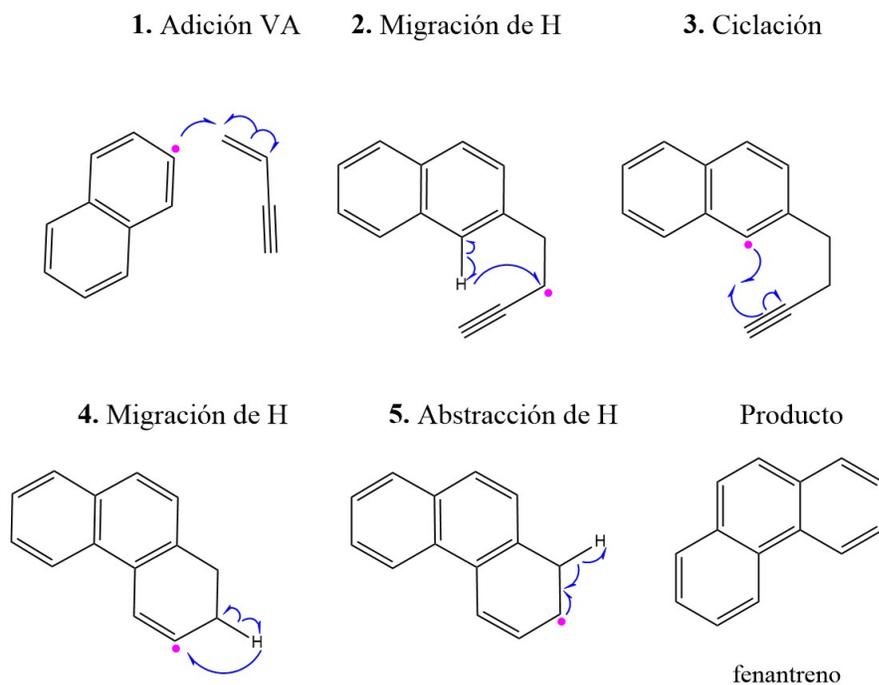
En caso de la formación de quinolina, la geometría I3 muestra que el carbono radical se encuentra enlazado por medio de un doble enlace a un átomo de nitrógeno. Al ser más electronegativo que un carbono, el nitrógeno atraerá densidad electrónica desde sus carbonos vecinos, lo que desestabilizará al radical.

## 5.4. Formación de un tercer anillo aromático

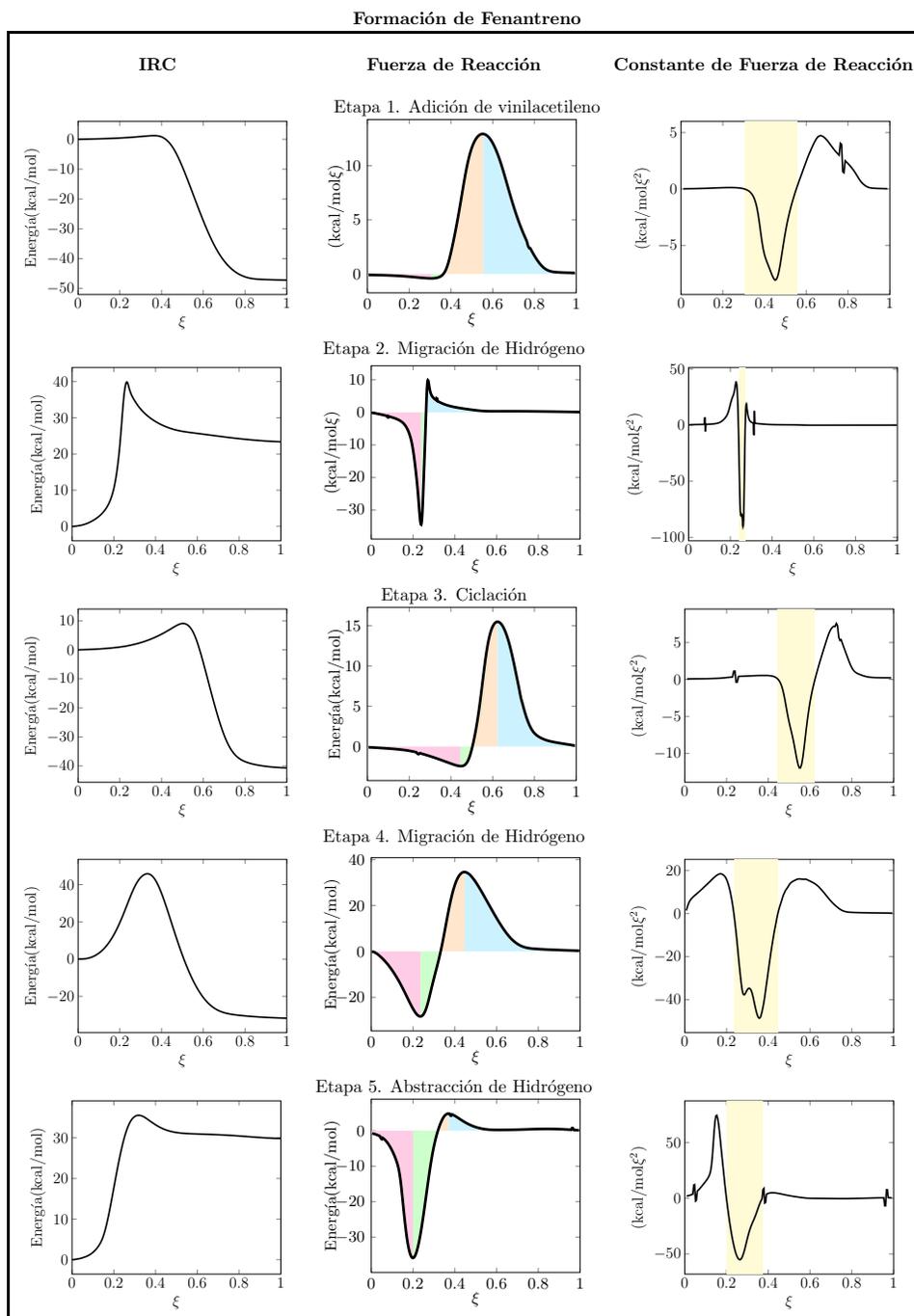
### 5.4.1. Reacción entre naftilo y vinilacetileno: fenantreno

La formación de 1-naftonitrilo y 2-naftonitrilo (**Sección 5.3.2**) puede dar paso, a través del mecanismo HAVA, a la formación de fenantreno-9-carbonitrilo (**Sección 5.4.2**). Para estudiar debidamente la reacción de formación de fenantreno-9-carbonitrilo, primero se estudiará la formación de fenantreno (producto en el **Esquema 5.9**) y se compararán los resultados con aquellos obtenidos para la formación de naftaleno (**Sección 5.3.1**). Ésto a modo de tener datos referenciales para las etapas de la reacción de formación de fenantreno-9-carbonitrilo (**Esquema 5.9**), la cual es la reacción de interés.

El fenantreno se puede formar a partir de la reacción entre naftaleno y vinilacetileno, tal y como lo muestra el **Esquema 5.9**. La **Figura 5.38** muestra los IRCs y las gráficas de fuerza de reacción y constante de fuerza de reacción para cada etapa de dicha reacción. Las gráficas de IRC muestran el comportamiento energético del mecanismo. La etapa de adición (etapa 1) es exergónica, seguida de una migración de hidrógeno endergónica (etapa 2), que da paso a una etapa de ciclación exergónica (etapa 3), para que tras una migración de hidrógeno exergónica (etapa 4) se da paso a la abstracción de hidrógeno en un proceso endergónico (etapa 5) y se forme el producto fenantreno. La **Tabla 5.13** muestra las energías de activación para cada una de las etapas de la formación de naftaleno y de fenantreno. Se observa que se trata de magnitudes comparables.



**Esquema 5.9.** Etapas del mecanismo HAVA para reacción entre naftilo y vinilacetileno (VA), que conduce a la formación de fenantreno. Ruptura del doble enlace del vinilacetileno y formación de enlace entre vinilacetileno y radical naftaleno (**1. Adición VA**), seguido de una migración de hidrógeno en la que el sitio radical vuelve al anillo aromático (**2. Migración de H**) y se rompe el triple enlace de la cadena alifática, formándose un enlace C-C con el radical del anillo (**3. Ciclación**). Finalmente, tras una segunda migración de hidrógeno (**4. Migración de H**) y una abstracción de hidrógeno (**5. Abstracción de H**) se forma fenantreno (**Producto**).

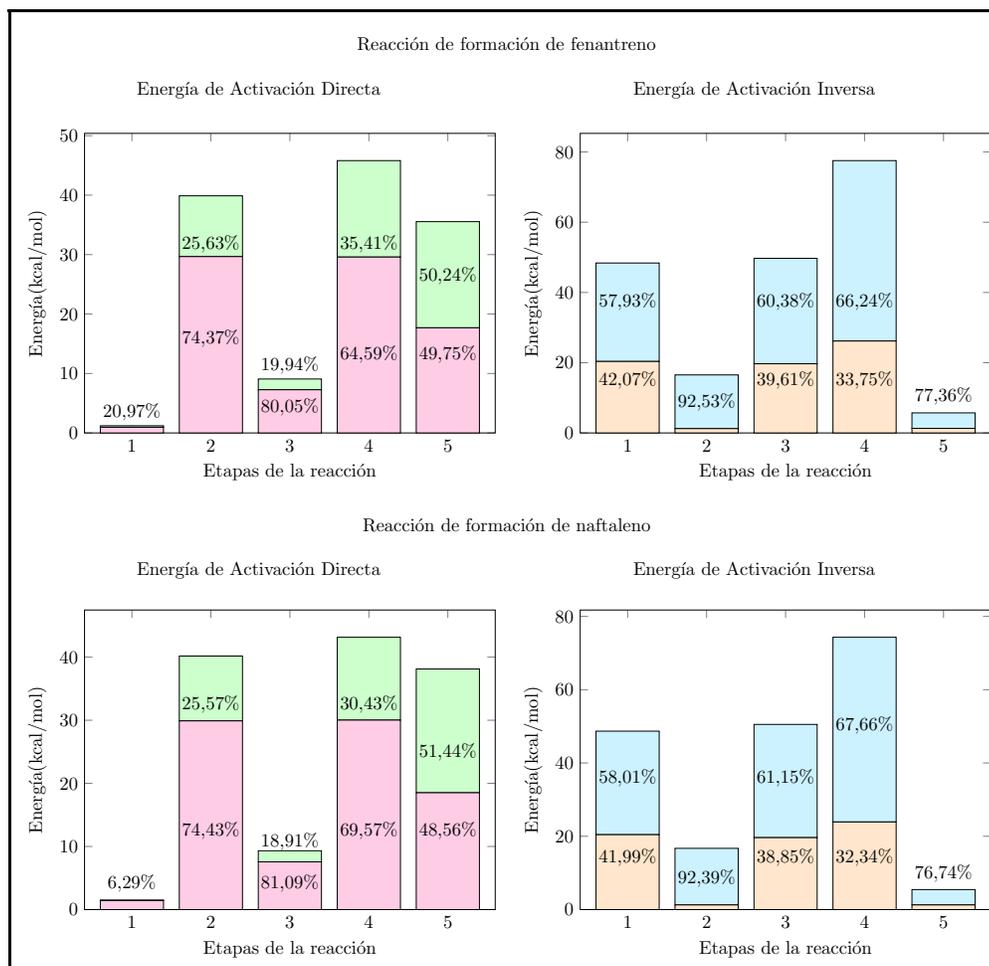


**Figura 5.38.** Gráficos IRC, de fuerza de reacción y de constante de fuerza de reacción para las cinco etapas de la reacción de adición entre naftilo y vinilacetileno para la formación de fenantreno. Los trabajos de reacción se representan en los gráficos de fuerza de reacción: en rosado  $W_1$ , en verde  $W_2$ , en naranja  $W_3$  y en celeste  $W_4$ . La zona en amarillo en los gráficos de constante de fuerza de reacción denota la región del estado de transición.

Etapa	$\Delta E_{C_6H_5}^\ddagger$	$\Delta E_{C_8H_7}^\ddagger$
1. Adición VA	1.52	1.21
2. Migración H	40.18	39.89
3. Ciclación	9.32	9.07
4. Migración H	43.15	45.81
5. Abstracción H	38.13	35.54
<b>Producto: Fenantreno</b>		

**Tabla 5.13.** Energías de activación en kcal/mol para las etapas de la reacción de formación de naftaleno a partir de fenilo ( $\Delta E_{C_6H_5}^\ddagger$ ) y de formación de fenantreno a partir de naftilo ( $\Delta E_{C_8H_7}^\ddagger$ ), según mecanismo HAVA. Etapas representadas en **Esquema 5.2** y **Figura 5.9**, respectivamente.

En cuanto a los trabajos de reacción y sus porcentajes, estos se muestran en el **Figura 5.39**, junto con los de la reacción de formación de naftaleno. Al igual que el caso de la reacción de formación de naftaleno, los porcentajes de  $W_1$  y  $W_4$  para la formación de fenantreno son siempre mayores al 50 %, denotando la naturaleza mayormente estructural de las barreras energéticas. Esto es coherente con lo que se ha determinado en las demás reacciones estudiadas y muestra ser una característica propia del mecanismo HAVA. Adicionalmente, de la **Figura 5.39**, se pueden apreciar también los resultados de la **Tabla 5.13**. La tendencias en las barreras energéticas que se mostraron para la reacción de formación de naftaleno se mantienen para las distintas etapas de la reacción de formación de fenantreno, y esto es también cierto para las energías de activación inversa.

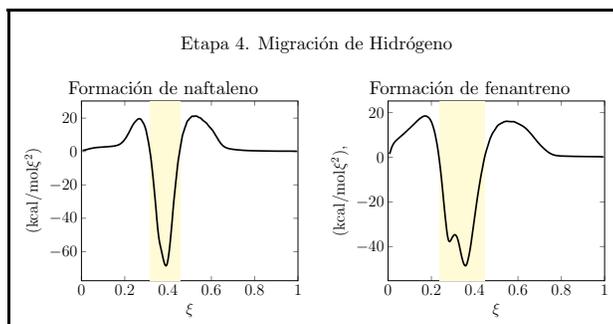


**Figura 5.39.** Porcentaje de trabajos de reacción que componen las energías de activación directa e inversa de cada etapa de la reacción de formación de fenantreno (fila superior) y de la reacción de formación de naftaleno (fila inferior). En rosado  $W_1$ , en verde  $W_2$ , en naranja  $W_3$  y en celeste  $W_4$ .

### Impacto de la geometría molecular en la constante de fuerza de reacción

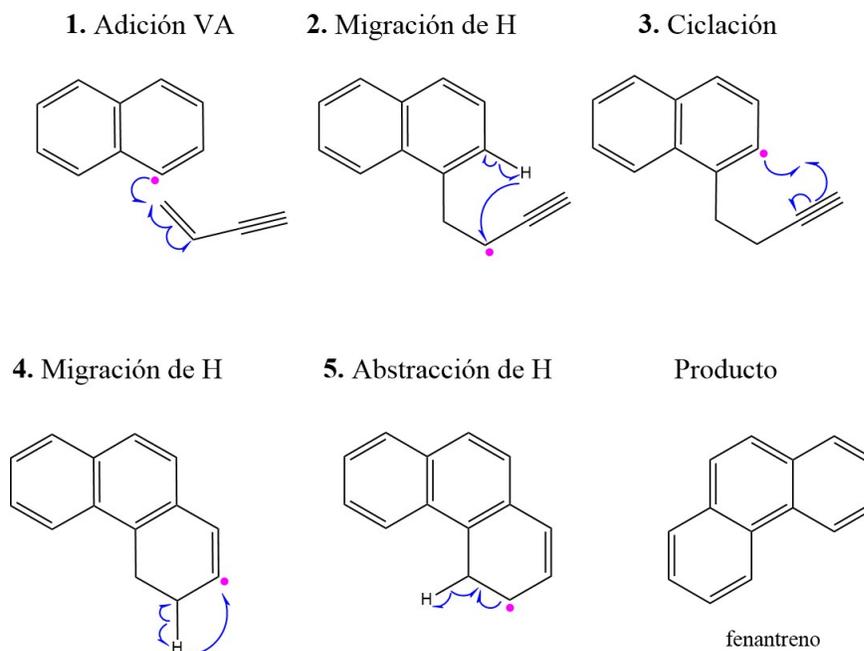
Por el contrario, al comparar las gráficas de constante de la formación de fenantreno con las de la formación de naftaleno (**Figura 5.40**, se observa diferencia en la gráfica de la constante de fuerza de reacción para la migración de hidrógeno de la etapa 4. En el caso de la formación de fenantreno, se observa la presencia de dos mínimos en la gráfica de la constante de fuerza de reacción, lo que indica una

pérdida en la sincronización en comparación con la misma etapa para la formación de naftaleno.



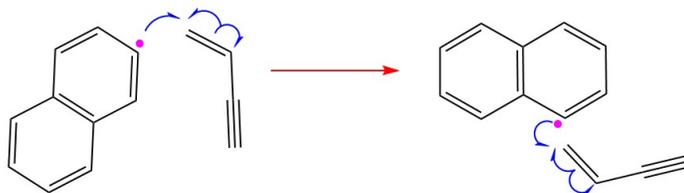
**Figura 5.40.** Constantes de fuerza de reacción para la etapa 4 de las reacciones de formación de naftaleno (izquierda) y de fenantreno (derecha). En amarillo se denota la región del estado de transición.

Esta pérdida de sincronización podría ser respuesta al aumento de anillos aromáticos o a la geometría de la molécula en esa etapa, o a una combinación de ambos factores. Dado que se ha observado que las barreras energéticas del mecanismo HAVA dependen mayormente de trabajos estructurales, se consideró la misma cuarta etapa en la formación de fenantreno, pero considerando el escenario en que al momento de la etapa de adición de los reactantes (etapa 1), el vinilacetileno presente la orientación opuesta a la propuesta en el **Esquema 5.9 (Esquema 5.10)**. Para que el producto de esta nueva propuesta sea efectivamente fenantreno, la posición del radical en el anillo aromático de naftaleno también debe ajustarse. Para una mejor visualización de la nueva propuesta en comparación a la inicial, el **Esquema 5.11** muestra el mecanismo propuesto para la etapa 1 y etapa 4 de ambos esquemas.

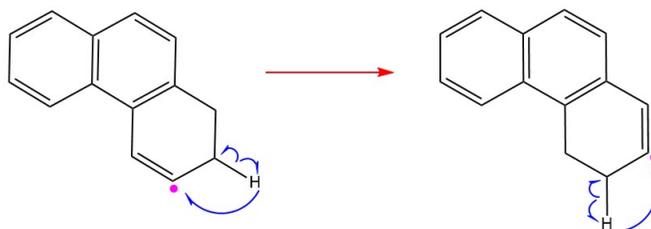


**Esquema 5.10.** Etapas del mecanismo HAVA para reacción entre naftilo y vinilacetileno (VA), con orientación alternativa con respecto a **Esquema 5.9**, que conduce a la formación de fenantreno. Ruptura del doble enlace del vinilacetileno y formación de enlace entre vinilacetileno y radical naftaleno (**1. Adición VA**), seguido de una migración de hidrógeno en la que el sitio radical vuelve al anillo aromático (**2. Migración de H**) y se rompe el triple enlace de la cadena alifática, formándose un enlace C-C con el radical del anillo (**3. Ciclación**). Finalmente, tras una segunda migración de hidrógeno (**4. Migración de H**) y una abstracción de hidrógeno (**5. Abstracción de H**) se forma fenantreno (**Producto**).

## 1. Adición VA

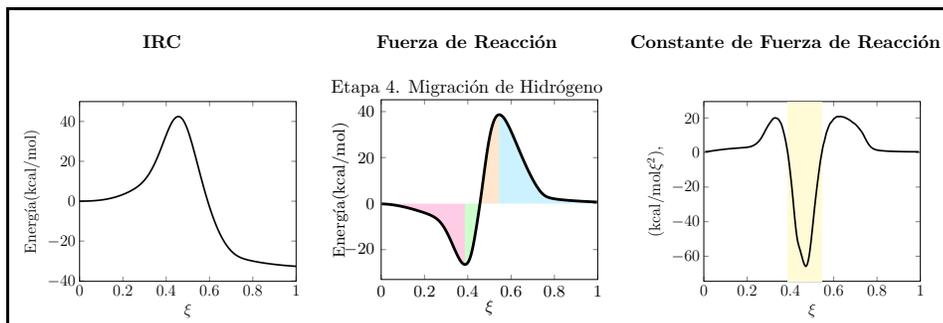


## 4. Migración de H



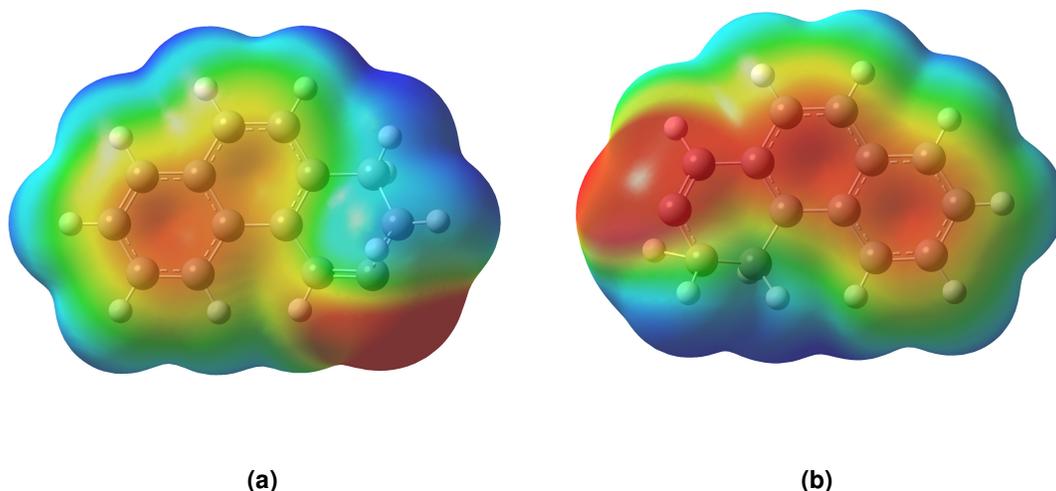
**Esquema 5.11.** Geometrías y mecanismos propuestos para la etapa 1 y etapa 4 considerando el **Esquema 5.9** (a la izquierda de la flecha roja) y el **Esquema 5.10** (a la derecha de la flecha roja).

La gráfica de constante de fuerza de reacción para la etapa 4 de la reacción para esta segunda propuesta de formación de fenantreno (**Figura 5.41**), muestra comportamiento sincrónico. Por lo tanto, se puede descartar el número de anillos como causa de la pérdida de sincronicidad en el caso de la migración de hidrógeno del paso 4 de la reacción para la formación de fenantreno. Se deduce entonces que la pérdida de sincronicidad es consecuencia de la geometría de la molécula o de efectos estéricos involucrados.



**Figura 5.41.** Gráficos IRC, de fuerza de reacción y de constante de fuerza de reacción para la etapa 4 entre naftilo y vinilacetileno para la formación de fenantreno de acuerdo al **Esquema 5.10**. Los trabajos de reacción se representan en los gráficos de fuerza de reacción: en rosado  $W_1$ , en verde  $W_2$ , en naranja  $W_3$  y en celeste  $W_4$ . La zona en amarillo en los gráficos de constante de fuerza de reacción denota la región del estado de transición.

Quando se discutió la diferencia en sincronía entre las etapas 2 y 4 del mecanismo HAVA, a partir de los respectivos gráficos de constante de fuerza de reacción para la reacción de formación de naftaleno (**Sección 5.3.1**), se hipotetizó que esta diferencia podría ser debido a una disparidad en grados de libertad de movimiento o debido a discrepancias en el grado de polarización que existía entre los carbonos involucrados en la migración de hidrógeno. En este caso en particular, vemos que para una misma etapa puede haber un comportamiento distinto de la constante de fuerza de reacción dependiendo de la orientación inicial de los reactantes. Consecuentemente, no se puede atribuir la pérdida de sincronía, en la etapa 4 de la formación de fenantreno, a los grados de libertad del sistema. Para corroborar entonces que esto es consecuencia de la polarización del sistema, se compararon los mapas de potencial electrostático sobre densidad electrónica total (**Figura 5.42**), para las geometrías de los estados de transición etapa cuatro (migración de hidrógeno) identificadas en el **Esquema 5.11**.

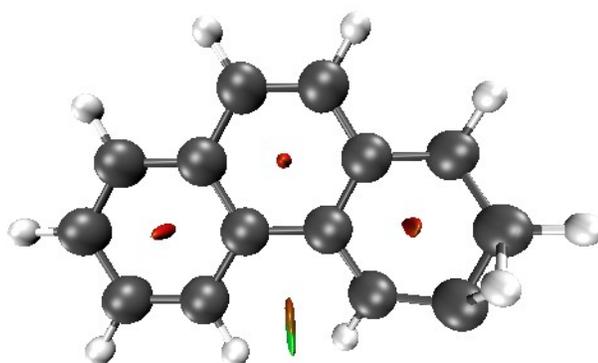


**Figura 5.42.** Comparación de mapas de potencial electrostático sobre densidad electrónica total entre el estado de transición **(a)** de la etapa 4 de la reacción según el **Esquema 5.9** y el estado de transición **(b)** de la etapa 4 de la reacción según el **Esquema 5.10**. Isovalor de densidad = 0.0004. Escala continua de colores desde el rojo ( $-2.5e^{-2}$ ) al azul ( $2.5e^2$ ).

Adicionalmente como se observa en la **Figura 5.42(a)**, la zona demarcada en rojo y que debiese estar sobre el carbono radical (como ocurre en el caso de **(b)**), ha sido desplazada, lo que implica que el carácter electrofílico del carbono radical se ve disminuido. En contraste, en el caso de la geometría **(b)** existe una marcada diferencia de potencial electrostático entre los carbonos involucrados en la migración del hidrógeno y el carbono radical presenta un alto carácter electrofílico, lo que facilita la migración del átomo de hidrógeno al carbono radical y corresponde con una constante de fuerza de reacción sincrónica.

De la **Figura 5.42** se observa que tanto en el estado de transición **(a)** como en el **(b)**, que la densidad electrónica de los anillos aromáticos se deslocaliza hacia el doble enlace del anillo no aromático. Sin embargo, en el caso de **(a)** el potencial electrostático muestra que hay interacciones que están deslocalizando la carga del carbono radical y, como consecuencia, los carbonos involucrados en la migración de hidrógeno presentan potenciales electrostáticos cercanos y con valores positivos, es decir, que denotan baja densidad electrónica. Por el contrario, en el caso de **(b)** existe un potencial electrostático altamente negativo sobre el carbono radical y

el doble enlace asociado a éste, con diferencia marcada en el potencial en la zona del hidrógeno que migra. No se observa el fenómeno que se observa en **(a)** en el que la densidad electrónica sobre el carbono radical se ve desplazada. Un análisis NCI del estado de transición **(a)** (**Figura 5.43**) muestra que hay dos hidrógenos que están interactuando entre sí. En verde se identifican interacciones débiles y en rojo interacciones repulsivas. Éstas interacciones podrían estar ocasionando el desplazamiento de la nube electrónica y por ende una alteración del mapa de potencial electrostático esperado (como es el caso **(b)**, donde el radical presenta un potencial electrostático altamente negativo).

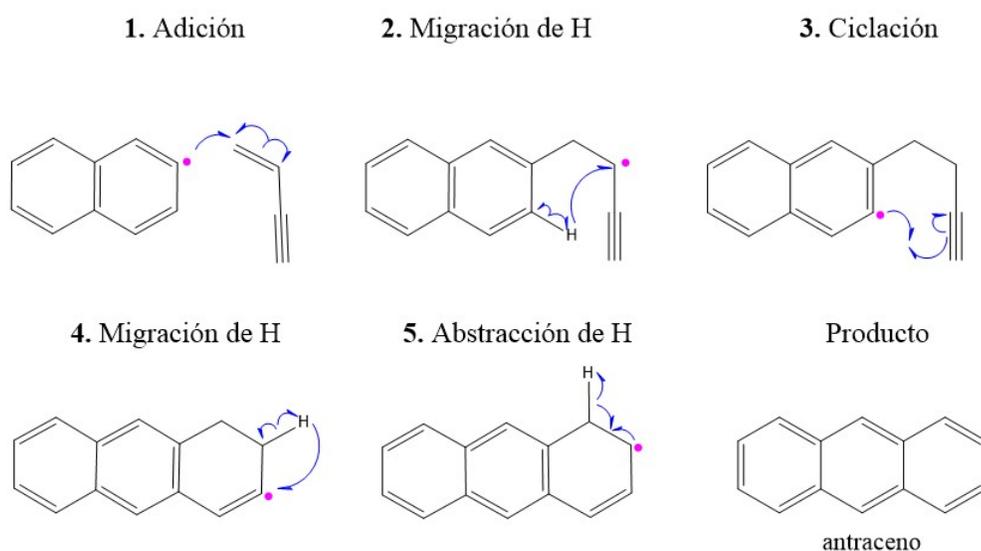


**Figura 5.43.** Isosuperficies de la gradiente reducida de la densidad electrónica a un valor de 0.5 u.a., para geometría del estado de transición **(a)** de **Figura 5.42**. Resultados obtenidos utilizando el software **Multiwfn**.<sup>[147]</sup>

En relación al carácter sincrónico de la etapa de migración de hidrógeno, hay que tener en cuenta que la migración de hidrógeno implica primero una ruptura homolítica del enlace C-H correspondiente y por ende el hidrógeno que migra es un radical. Como radical, es altamente reactivo y se verá atraído por zonas con alta densidad electrónica. En el caso del estado de transición **(a)**, hay una baja diferencia de potencial electrostático entre los carbonos involucrados en la migración que no promueve un proceso de movimiento de cargas y hay una pérdida de densidad electrónica sobre el carbono radical, lo que tampoco asiste al proceso de la migración del hidrógeno radical. En contraste, en el caso del estado de transición **(b)**, existe una gran diferencia de potencial electrostático en la zona en la que migra el hidrógeno, donde el valor más positivo se observa sobre el carbono del cual migra el hidrógeno y el potencial más negativo se observa sobre el carbono radical, carbono al cual migra el hidrógeno. La presencia de factores que asistan o favorezcan

la migración de hidrógeno aumentará la sincronidad del proceso (caso **(b)**). Análogamente, cuando existan factores que dificulten o desfavorezcan la migración de hidrógeno la sincronía del proceso se verá reducida (caso **(a)**).

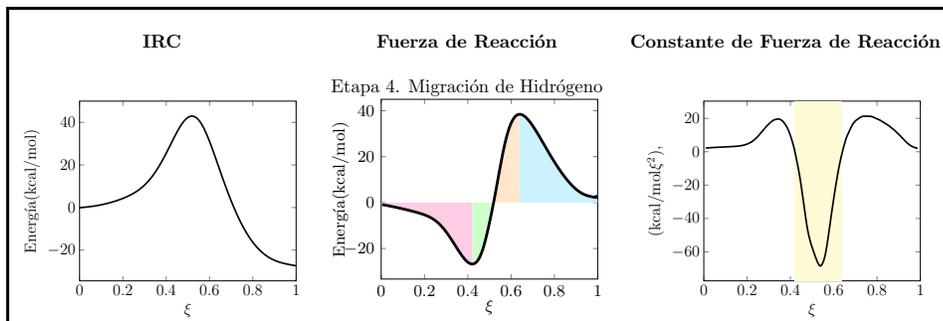
Para corroborar que la pérdida de sincronía en la constante de fuerza de reacción de esta etapa no está relacionada con el aumento de número de anillos y es efectivamente consecuencia de la interacción no convalente de los hidrógenos correspondientes (**Figura 5.43**), se estudió el IRC para esta misma etapa (etapa 4) en la reacción de formación de antraceno (**Esquema 5.12**), cuyos tres anillos se encuentran en una geometría lineal.



**Esquema 5.12.** Etapas del mecanismo HAVA para reacción entre naftilo y vinilacetileno (VA), que conduce a la formación de antraceno. Ruptura del doble enlace del vinilacetileno y formación de enlace entre vinilacetileno y radical naftaleno (**1. Adición VA**), seguido de una migración de hidrógeno en la que el sitio radical vuelve al anillo aromático (**2. Migración de H**) y se rompe el triple enlace de la cadena alifática, formándose un enlace C-C con el radical del anillo (**3. Ciclación**). Finalmente, tras una segunda migración de hidrógeno (**4. Migración de H**) y una abstracción de hidrógeno (**5. Abstracción de H**) se forma antraceno (**Producto**).

Se observa de las gráficas de la **Figura 5.44** que la constante de fuerza de reacción muestra un comportamiento sincrónico. Se deduce entonces que la pérdida de sincronía en el proceso de migración de hidrógeno está relacionada a la diferencia de potencial electrostático entre los carbonos entre los cuales migra

el átomo de hidrógeno.



**Figura 5.44.** Gráficos IRC, de fuerza de reacción y de constante de fuerza de reacción para la etapa 4 entre naftilo y vinilacetileno para la formación de fenantreno de acuerdo al **Esquema 5.10**. Los trabajos de reacción se representan en los gráficos de fuerza de reacción: en rosado  $W_1$ , en verde  $W_2$ , en naranja  $W_3$  y en celeste  $W_4$ . La zona en amarillo en los gráficos de constante de fuerza de reacción denota la región del estado de transición.

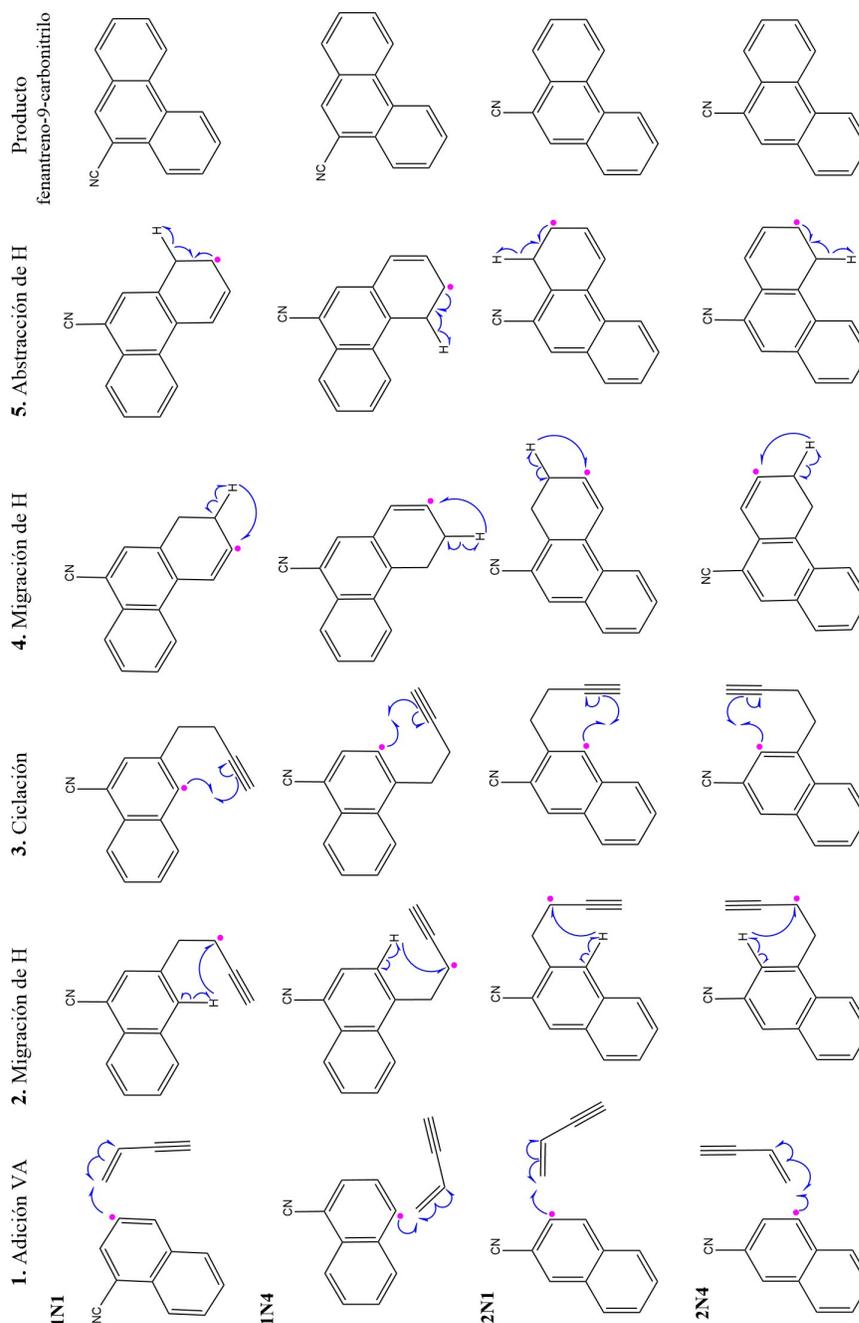
Dentro de este trabajo, se utilizarán los resultados obtenidos para la formación de fenantreno para determinar el impacto que tiene el grupo ciano en la formación de fenantreno-9-carbonitrilo. Se recalca que este no es el único producto al cual se podría llegar a través del mecanismo HAVA, pero es el producto en común considerando como reactantes el 1-naftonitrilo y 2-naftonitrilo, tal como se mostró en el **Esquema 1.1** en la **Sección 1.3**.

### 5.4.2. Reacción entre cianonaftilos y vinilacetileno: formación de fenantreno-9-carbonitrilo

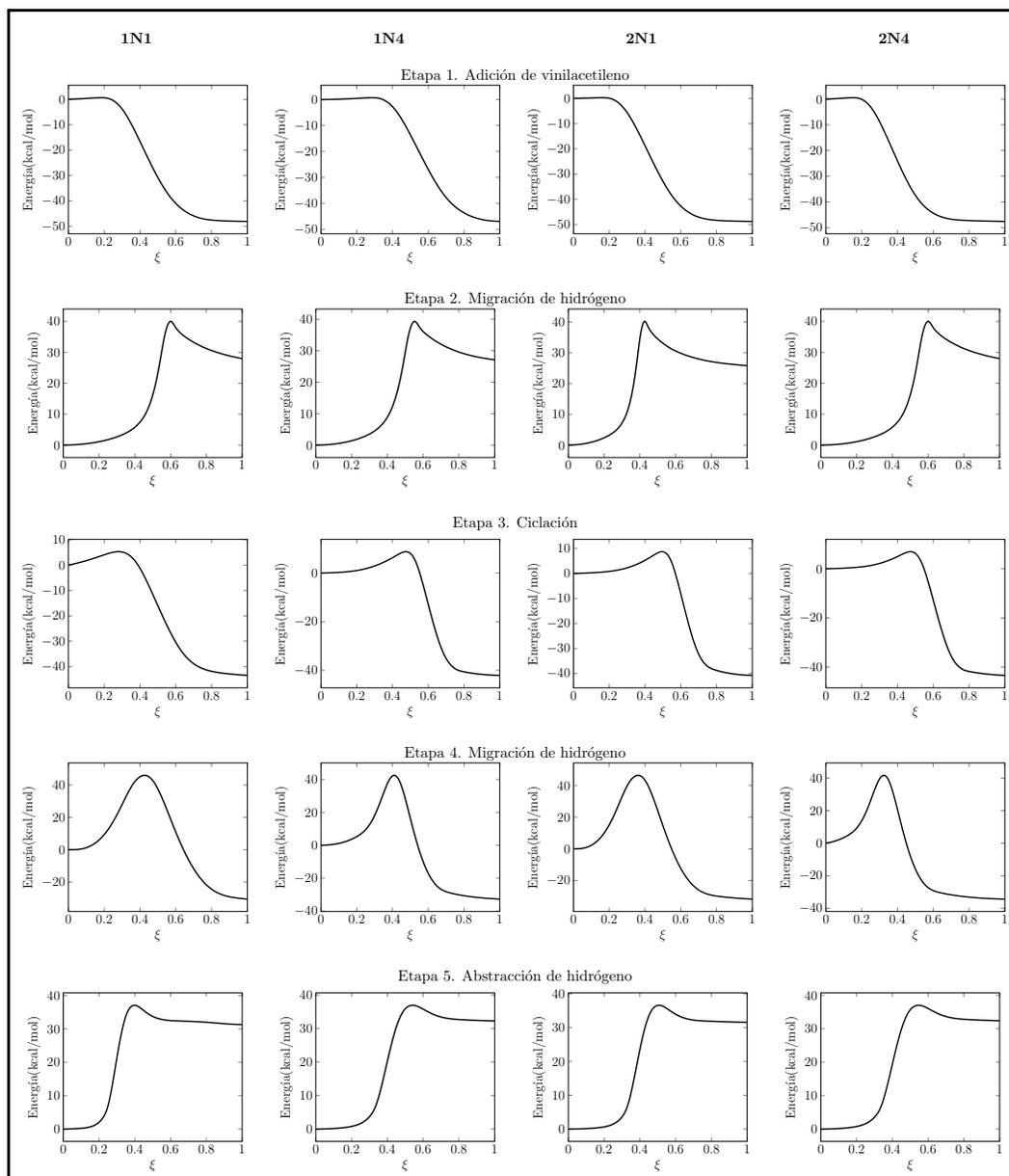
En esta sección se detallan los resultados de las reacciones para la formación de fenantreno-9-carbonitrilo. El **Esquema 5.13** muestra las cuatro reacciones que llevan a este producto. Los gráficos IRC, los perfiles de fuerza de reacción y de constantes de fuerza de reacción para cada uno de las etapas de estas reacciones se muestran en la **Figura 5.45**, **Figura 5.46** y **Figura 5.47** respectivamente.

Se observa de los IRCs (**Figura 5.45**) que de nuevo se mantienen las características endergónicas y exergónicas de las etapas del mecanismo HAVA. La adición de vinilacetileno al anillo radical es exergónica, la migración de hidrógeno es endergónica en la etapa 2 y exergónica en la etapa 4, la ciclación es exergónica y la abstracción hidrógeno es endergónica. Por otro lado, se observó en el caso de las reacciones **o1**, **m1**, **m4** y **p** (**Sección 5.3.2**), que la posición del radical con respecto al grupo ciano afectó en la energía de activación de las etapas cuando el radical se encontraba en posición *orto*. Al observar el **Esquema 5.13**, la única etapa en la que este fenómeno podría ser corroborado es la etapa 1, en el caso de la reacción **2N1**. La **Figura 5.48** muestra que efectivamente hay una disminución en la energía de activación para el caso de la reacción **2N1**, corroborando lo ya discutido anteriormente.

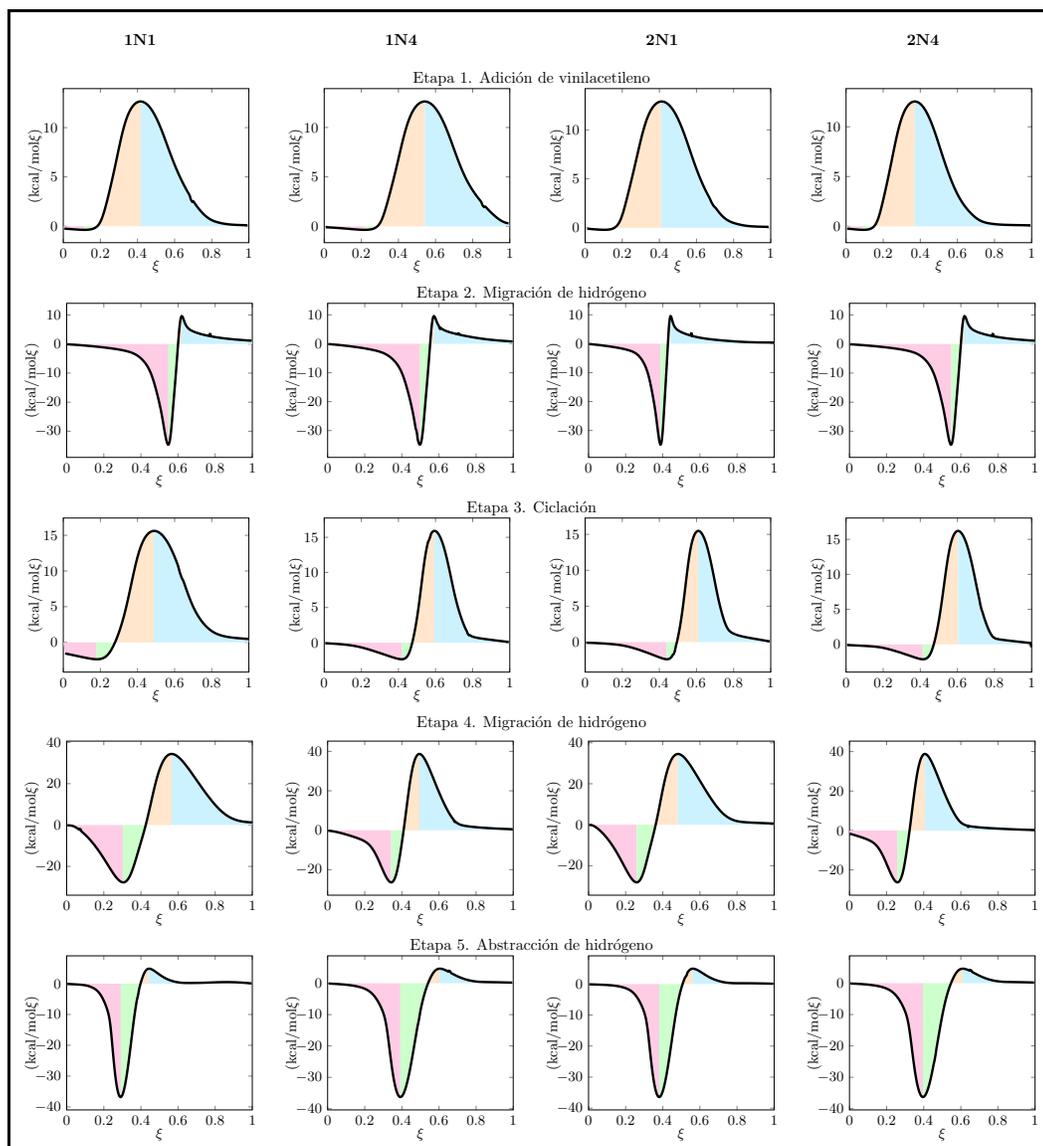
Adicionalmente, se observa que la presencia del grupo ciano no tiene un efecto sobre la sincronidad del proceso de migración de hidrógeno de la etapa 4. Las reacciones de formación de **1N1** y **2N1** presentan gráficas de constantes de fuerza de reacción que muestran un comportamiento no sincrónico en la etapa 4 (**Figura 5.45**), aunque algo menos pronunciado que en el caso de la reacción de formación de fenantreno (**Figura 5.38**). Por el contrario, este fenómeno de no sincronía de la etapa 4, no se observa para las reacciones **1N4** y **2N4**, tal y como se esperaba de acuerdo a los resultados de la **Figura 5.41**. Esto coincide con lo que se observó en todas las reacciones anteriores. La presencia del grupo ciano en el anillo aromático no afecta las barreras energéticas de las etapas del mecanismo HAVA.



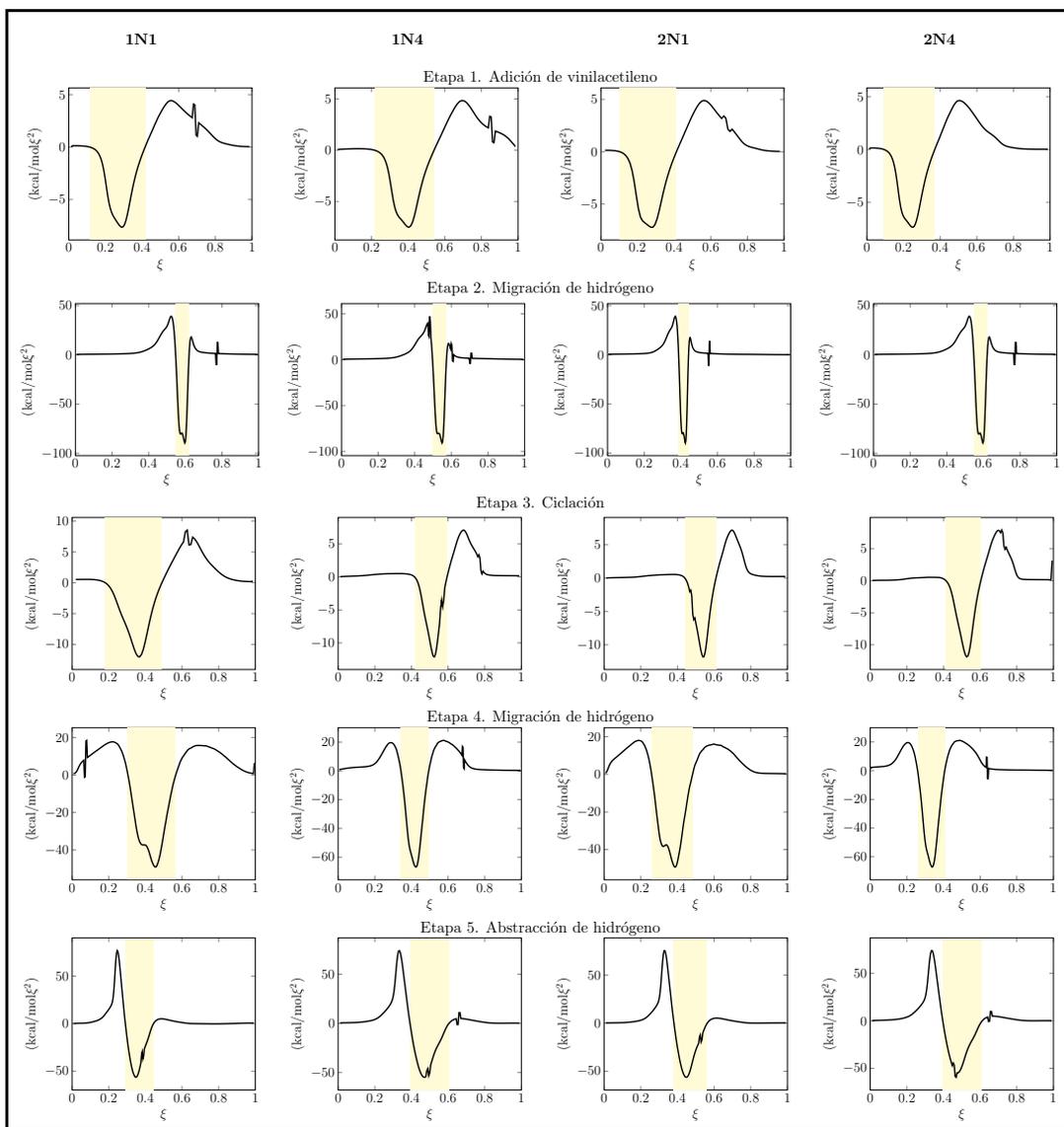
**Esquema 5.13.** Etapas del mecanismo HAVA para la formación de fenantreno-9-carbonitrilo. Ruptura del doble enlace del vinilacileno y formación de enlace entre vinilacileno y radical aromático (**1. Adición VA**), seguido de una migración de hidrógeno en la que el sitio radical vuelve al anillo aromático (**2. Migración de H**) y se rompe el triple enlace de la cadena alifática, formándose un enlace C-C con el radical del anillo (**3. Ciclación**). Finalmente, tras una segunda migración de hidrógeno (**4. Migración de H**) y una abstracción de hidrógeno (**5. Abstracción de H**) se forma el fenantreno-9-carbonitrilo (**Productos**).



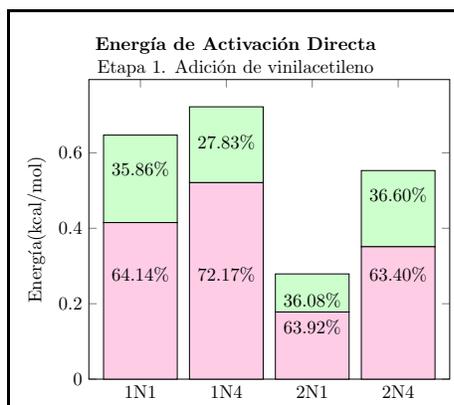
**Figura 5.45.** Gráficos IRC para las cinco etapas de las reacciones 1N1, 1N4, 2N1 y 2N4 para la formación de fenantreno-9-carbonitrilo por medio del mecanismo HAVA.



**Figura 5.46.** Gráficos de fuerza de reacción para las cinco etapas de las reacciones **1N1**, **1N4**, **2N1** y **2N4** para la formación de fenantreno-9-carbonitrilo por medio del mecanismo HAVA. Los trabajos de reacción se representan en los gráficos de fuerza de reacción: en rosado  $W_1$ , en verde  $W_2$ , en naranja  $W_3$  y en celeste  $W_4$ .



**Figura 5.47.** Gráficos de constante de fuerza de reacción para las cinco etapas de las reacciones 1N1, 1N4, 2N1 y 2N4 para la formación de fenantreno-9-carbonitrilo por medio del mecanismo HAVA. La zona en amarillo denota la región del estado de transición.



**Figura 5.48.** Gráfico de barra de energías de activación directa, junto con los porcentajes de los trabajos para la etapa 1 de las reacciones **1N1**, **1N4**, **2N1** y **2N4** conducentes a la formación de fenantreno-9-carbonitrilo. En rosado  $W_1$  y en verde  $W_2$ .

# Capítulo VI

## Conclusiones

Los objetivos específicos del proyecto se cumplieron de manera satisfactoria. Del estudio benchmark se eligió la funcional M08-HX y la base cc-pVTZ para la realización de los cálculos. En cuanto al sitio más favorable para la abstracción de hidrógeno en la molécula de benzonitrilo, ésta es la posición *para* con respecto al grupo ciano. Sin embargo, la abstracción de hidrógeno es factible también en las posiciones *orto* y *meta*, ya que en los tres casos la energía necesaria para el proceso es menor a las 13.6 eV que poseen los fotones del UV-lejano en el ISM. Para cada paso de cada una de las reacciones estudiadas se obtuvieron los IRCs y los perfiles de fuerza de reacción y de constante de fuerza de reacción. Adicionalmente, para identificar fenómenos en particular, se obtuvieron perfiles de dureza, longitudes de enlace y órdenes de enlace. En particular, para ahondar sobre el efecto del grupo ciano en las interacciones intermoleculares, se construyeron mapas de potencial electrostático sobre densidad electrónica, se obtuvieron densidades de spin y se realizó un estudio NCI.

Al comparar las reacciones para la formación de naftaleno, 1-naftonitrilo, 2-naftonitrilo y fenantreno-9-carbonitrilo, no se evidenció impacto del grupo ciano sobre el mecanismo HAVA. Las cuatro reacciones poseen *barreras sumergidas* y son posibles en ambientes de bajas temperaturas como las nubes moleculares. La región reactiva de la molécula es siempre la región donde se encuentra el radical y toda ruptura de enlace es homolítica. La etapa 1, de adición del vinilacetileno, es siempre exergónica. La migración de hidrógeno es endergónica en la etapa 2 y exergónica en la etapa 4. La ciclación es un proceso exergónico y la abstracción de

hidrógeno (etapa 5) es endergónica. A través de los trabajos de reacción se evidenció que las energías de activación para todas las etapas de todas las reacciones es al menos 50 % estructural en naturaleza. Se evidenció también que, aunque el grupo ciano no afecta el mecanismo HAVA, la posición del radical con respecto al grupo ciano influye directamente sobre la barrera energética. Se encontró que cuando el radical está en posición *orto*, la barrera de activación para dicha etapa era menor. Esto se atribuyó al carácter electro-atractor del grupo ciano, el cual es consecuencia tanto de un efecto mesomérico como inductivo, atrayendo mayor densidad electrónica desde los carbonos en posición *orto* y por lo tanto otorgando mayor electroafinidad a dichos carbonos. En el caso de la etapa de adición de vinilacetileno, se observó un aumento en la barrera energética cuando el radical en el cianofenilo se encontraba en posición *meta* y el triple enlace del vinilacetileno estaba orientado hacia el grupo ciano. Esto se atribuyó a interacciones débiles entre el triple enlace del vinilacetileno y el grupo ciano del cianofenilo.

En cuanto a la sincronía de las etapas del mecanismo HAVA, las etapas 1, 3, 4 y 5 mostraron ser todas sincrónicas y se observó una pequeña asincronía en la etapa 2. Tanto la etapa 2 como la etapa 4 son migraciones de hidrógeno, por lo que se esperaba que las constantes de fuerza mostraran igual comportamiento. La diferencia se atribuyó a la libertad de movimiento que tienen los átomos en cada una de las etapas ya que la etapa 2 ocurre previo a la ciclación y la etapa 4 inmediatamente posterior a ésta. Mapas de potencial electrostático mostraron que en el caso de la etapa sincrónica, existía una mayor diferencia de potencial electrostático entre los carbonos involucrados en la migración.

Por otro lado, se determinó que cuando el radical se encuentra en posición *orto* con respecto al grupo ciano en el cianofenilo y la molécula de vinilacetileno se acerca de manera de que el triple enlace está orientado hacia el grupo ciano, es posible la formación de 3-etinilisoquinolina, aunque no por medio del mecanismo HAVA y se requerirá la colisión efectiva con partículas que puedan entregar lo equivalente a la energía de activación de esta reacción: 57 kcal/mol. Por lo tanto, esta reacción será posible en zonas del ISM donde sea probable la colisión con dichas partículas. El estudio de esta reacción reafirmó el carácter predictivo de la fuerza de reacción y constante de fuerza de reacción. Se evidenció una singularidad en las gráficas ya mencionadas para la etapa 3 de la reacción. Por medio del perfil de dureza se determinó que esta singularidad mostraba comportamientos atribuibles a un estado de transición, aunque se encontraba fuera de la región del estado de transición de la reacción principal. Si bien no se determinó una geometría de estado de transición, si se determinó que las geometrías presentes en la zona de la

singularidad poseen una única frecuencia imaginaria, lo que es coherente con una zona de transición. Es más, se determinó que la frecuencia imaginaria de todas estas geometrías se relacionan con el proceso de cambio de geometría, en que la molécula pasa de una geometría plana a una geometría de bote. es muy posible que se trate de una intersección con la zona de estado de transición de otro IRC distinto al principal. Se identificó que la presencia de este estado de transición disminuye la barrera energética de la etapa 3 al disminuir  $W_1$  y es consecuencia de la presencia del átomo de nitrógeno en el anillo formado. Por medio de un análisis de las longitudes de enlace durante el proceso de migración de hidrógeno, se concluyó que la presencia del nitrógeno en el anillo aromático formado facilita este proceso al permitir un mayor acercamiento de los carbonos involucrados en la migración del hidrógeno.

Se estudió también la formación de quinolina por medio de la adición de acrilonitrilo a fenilo. Esta reacción es posible por medio del mecanismo HAVA aunque, al igual que la reacción para la formación de 3-etinilisoquinolina, presenta barreras de activación que es poco probable que sean suministradas en el ambiente a bajas temperaturas de las nubes moleculares. De todas maneras, todas las energías necesarias para la formación tanto de 3-etinilisoquinolina como las necesarias para la formación de quinolina, pueden ser suministradas por fotones del UV lejano. Por ende, aunque sus formaciones no se descartan en el contexto del ISM, se espera que la presencia de estas moléculas en ambientes fríos como el centro de TMC-1, sea muy pequeña como para ser detectada.

El estudio de la formación de fenantreno-9-carbonitrilo, ratificó el hecho de que el grupo ciano no influye en el desarrollo del mecanismo HAVA. Además, se determinó que, efectivamente, la sincronidad del proceso de migración de hidrógeno depende de la diferencia de potencial electrostático entre los carbonos involucrados en la migración: a mayor diferencia de potencial electrostático, mayor sincronidad del proceso. También se pudo concluir que la naturaleza de las barreras energéticas y la endergonicidad/exergonicidad de las etapas del mecanismo HAVA no se ven afectadas por el aumento de anillos aromáticos.

Es importante destacar que durante el desarrollo de esta tesis, dos de las tres moléculas cuyas formación estudiamos, fueron descubiertas en la nube molecular TMC-1 por McGuire y colaboradores en el año 2021.<sup>[87]</sup> Estas moléculas fueron 1-naftonitrilo y 2-naftonitrilo. Esto es un descubrimiento prometedor ya que abre la posibilidad a que las demás moléculas sean también descubiertas. En particular, la formación de fenantreno-9-carbonitrilo muestra las mismas tendencias y

características que la formación de 1-naftonitrilo y 2-naftonitrilo, por lo que es de esperarse que se forme en la nube molecular TMC-1. Por otro lado, se demostró la posible formación de quinolina y 3-etinilisoquinolina, aunque no en ambientes a bajas temperaturas. Sin embargo, la formación de estas dos últimas moléculas avalaría el mecanismo HAVA como proceso para la formación de moléculas poliheterocíclicas que podrían incluir bases nitrogenadas. De ser así, se podría determinar posibles orígenes de moléculas necesarias para la vida en nuestro planeta.

## Referencias Bibliográficas

- [1] R. W. Pogge, "Introduction to the Interstellar Medium," in *Physics of the Interstellar Medium*, (Ohio), pp. 1–25, 2008.
- [2] H. et al. Karttunen, "The Interstellar Medium," in *Fundamental Astronomy*, ch. 15, pp. 307–338, Springer, 5 ed., 2007.
- [3] D. S. N. Parker, F. Zhang, Y. S. Kim, R. I. Kaiser, A. Landera, V. V. Kislov, A. M. Mebel, and A. G. G. M. Tielens, "Low temperature formation of naphthalene and its role in the synthesis of PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons) in the interstellar medium.," *The Proceedings of the National Academy of Science*, vol. 109, no. 1, pp. 53–8, 2012.
- [4] S. Blanksby and G. Ellison, "Bond dissociation energies of organic molecules," *Accounts of Chemical Research*, vol. 36, pp. 255–263, 2003.
- [5] M. Biczysko, J. Bloino, and C. Puzzarini, "Computational challenges in Astrochemistry," *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, vol. 8, pp. 1–38, 2017.
- [6] S. Yamamoto, "Introduction," in *Introduction to Astrochemistry*, pp. 1–10, Springer, 2017.
- [7] A. Dalgarno, "A Serendipitous Journey," *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, vol. 46, no. 1, pp. 1–20, 2008.
- [8] E. F. van Dishoeck, "Astrochemistry: overview and challenges," in *Astrochemistry VII-Through the Cosmos from Galaxies to Planets*, no. 332, pp. 1–20, 2017.

- [9] R. Cortes, D. Depoortere, and L. Malaver, "Astronomy in Chile: Assessment of scientific productivity through a bibliometric analysis," *EPJ Web of Conferences*, vol. 186, p. 05002, 2018.
- [10] CONICYT, "Roadmap for the Fostering of Technology Development and Innovation in the Field of Astronomy in Chile," pp. 1–96, 2012.
- [11] F. Stoehr, M. Lacy, S. Leon, E. Muller, A. Manning, C. Moins, and D. Jenkins, "The ALMA archive and its place in the astronomy of the future," in *SPIE. Observatory Operations, Strategies, Processes and Systems V*, vol. 9149, pp. 1–9, 2014.
- [12] ALMA, "Factsheet | ALMA." <<https://www.almaobservatory.org/en/factsheet/>> Consultado el 08/04/2019.
- [13] ALMA, "Sobre ALMA, una primera mirada | ALMA." <<https://www.almaobservatory.org/es/sobre-alma/>> Consultado el 08/04/2019.
- [14] ALMA, "Comienza una nueva era para la astroquímica gracias a ALMA | ALMA." <<https://www.almaobservatory.org/es/comunicados-de-prensa/comienza-una-nueva-era-para-la-astroquimica-gracias-a-alma/>> Consultado el 08/04/2019.
- [15] M. Porter, "More Than Meets the Eye: Delta Orionis in Orion's Belt." <<https://www.nasa.gov/mission{ }pages/chandra/more-than-meets-the-eye-delta-orionis-in-orions-belt.html>> Consultado el 20/09/2020.
- [16] J. Hartmann, "Investigations on the Spectrum and Orbit of Delta Orionis," *American Astronomical Society*, vol. 19, pp. 268–286, 1904.
- [17] C. J. Anger, "Color Excesses in the Galactic Cluster N.G.C. 663," *Harvard College Observatory Bulletin*, pp. 36–40, 1931.
- [18] R. J. Trumpler, "Preliminary Results on the Distances, Dimensions and Space Distribution of Open Star Clusters," *Lick Observatory Bulletin*, vol. 14, pp. 154–188, 1930.
- [19] R. J. Trumpler, "Absorption of Light in the Galactic System," *Astronomical Society of the Pacific*, vol. 42, no. 248, pp. 214–227, 1930.

- [20] N. Yoshida, "Review Formation of the first generation of stars and blackholes in the Universe," *Proceedings of the Japan Academy, Series B*, vol. 95, no. 1, pp. 17–28, 2019.
- [21] N. S. Schulz, "Studies of Interstellar Matter," in *The Formation and Early Evolution of Stars*, ch. 3, pp. 33–84, 2 ed., 2012.
- [22] T. J. Millar, "Astrochemistry," *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 24, no. 4, 2015.
- [23] K. R. Lang, "The Material Between the Stars," in *The Life and Death of Stars*, ch. 9, pp. 186–200, Cambridge University Press, 2004.
- [24] D. Ward-Thompson and A. P. Whitworth, "Introduction," in *An Introduction to Star Formation*, ch. 1, pp. 1–20, Cambridge University Press, 2011.
- [25] R. I. Kaiser, "Experimental Investigation on the Formation of Carbon-Bearing Molecules in the Interstellar Medium via Neutral-Neutral Reactions," *Chemical Reviews*, vol. 102, pp. 1309–1358, 2002.
- [26] A. Tielens, *The Physics and Chemistry of the Interstellar Medium*. New York: Cambridge University Press, 2005.
- [27] B. A. McGuire, A. M. Burkhardt, S. Kalenskii, C. N. Shingledecker, A. J. Remijan, E. Herbst, and M. C. McCarthy, "Detection of the aromatic molecule (c-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN) in the interstellar medium," *Science*, vol. 359, no. January, pp. 202–205, 2018.
- [28] T. Snow and J. Destree, "The Diffuse Interstellar Bands in History and in the UV," *EAS Publications Series*, vol. 46, pp. 341–347, 2011.
- [29] F. Salama, "PAHs in Astronomy-A Review," in *Organic Matter in Space*, pp. 357–365, 2008.
- [30] R. I. Kaiser, D. S. Parker, and A. M. Mebel, "Reaction Dynamics in Astrochemistry: Low-Temperature Pathways to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Interstellar Medium," *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 66, no. 1, pp. 43–67, 2015.
- [31] A. M. Mebel, V. V. Kislov, and R. I. Kaiser, "Photoinduced Mechanism of Formation and Growth of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Low-Temperature Environments via Successive Ethynyl Radical Additions," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, pp. 13618–13629, 2008.

- [32] T. Yang, R. I. Kaiser, T. P. Troy, B. Xu, O. Kostko, M. Ahmed, A. M. Mebel, M. V. Zagidullin, and V. N. Azyazov, "HACA's Heritage: A Free-Radical Pathway to Phenanthrene in Circumstellar Envelopes of Asymptotic Giant Branch Stars," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 56, no. 16, pp. 4515–4519, 2017.
- [33] D. S. N. Parker, R. I. Kaiser, P. Troy, M. Ahmed, T. P. Troy, and M. Ahmed, "Hydrogen Abstraction / Acetylene Addition Revealed," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 53, no. 30, pp. 7740–7744, 2014.
- [34] L. Zhao, R. I. Kaiser, B. Xu, U. Ablikim, M. Ahmed, D. Joshi, G. Veber, F. R. Fischer, and A. M. Mebel, "Pyrene synthesis in circumstellar envelopes and its role in the formation of 2D nanostructures," *Nature Astronomy*, vol. 2, no. 5, pp. 413–419, 2018.
- [35] T. Yang, T. P. Troy, B. Xu, O. Kostko, M. Ahmed, A. M. Mebel, and R. I. Kaiser, "Hydrogen-Abstraction/Acetylene-Addition Exposed," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 55, no. 48, pp. 14983–14987, 2016.
- [36] A. M. Thomas, M. Lucas, T. Yang, R. I. Kaiser, L. Fuentes, D. Belisario-Lara, and A. M. Mebel, "A Free-Radical Pathway to Hydrogenated Phenanthrene in Molecular Clouds—Low Temperature Growth of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons," *ChemPhysChem*, vol. 18, no. 15, pp. 1971–1976, 2017.
- [37] A. G. G. M. Tielens, E. Peeters, E. L. O. Bakes, H. W. W. Spoon, and S. Hony, "Star Formation in the Interstellar Medium: PAHs and Star Formation," in *ASP Conference Series*, vol. 323, pp. 135–146, 2004.
- [38] D. S. N. Parker and R. I. Kaiser, "On the formation of nitrogen-substituted polycyclic aromatic hydrocarbons (NPAHs) in circumstellar and interstellar environments," *Chemical Society Reviews*, vol. 46, pp. 452–463, 2017.
- [39] E. Peeters, "The PAH Hypothesis after 25 Years," *International Astronomical Union*, no. 280, pp. 149–161, 2011.
- [40] L. Verstraete, "The Role of PAHs in the Physics of the Interstellar Medium," *EAS Publications Series*, vol. 46, pp. 415–426, 2011.
- [41] I. W. M. Smith, C. S. Cockell, and S. Leach, "Aspects of Physical Chemistry," in *Astrochemistry and Astrobiology*, pp. 1–33, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013.

- [42] G. van der Zwet and L. Allamandola, "Polycyclic aromatic hydrocarbons and the diffuse interstellar bands," *Astronomy and Astrophysics*, vol. 146, pp. 76–80, 1985.
- [43] V. M. Bierbaum, V. Le Page, and T. P. Snow, "PAHS and the chemistry of the ISM," *EAS Publications Series*, vol. 46, pp. 427–440, 2011.
- [44] A. Tielens, *Interstellar PAHs and Dust*, vol. 5, pp. 500–548. 2013.
- [45] B. Drain, "Interstellar Dust Grains," *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, vol. 41, pp. 241–289, 2003.
- [46] C. S. Contreras and F. Salama, "Laboratory Investigations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Formation and Destruction in the Circumstellar Outflows of Carbon Stars," *The Astrophysical Journal Supplement Series*, vol. 208, no. 6, 2013.
- [47] V. Le Page, T. P. Snow, and V. M. Bierbaum, "Molecular Hydrogen Formation Catalyzed by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Interstellar Medium," *The Astrophysical Journal*, vol. 704, pp. 274–280, 2009.
- [48] L. Boschman, S. Cazaux, M. Spaans, R. Hoekstra, and T. Schlathölter, "H<sub>2</sub> formation on PAHs in photodissociation regions: a high-temperature pathway to molecular hydrogen," *Astronomy and Astrophysics*, vol. 579, p. A72, 2015.
- [49] V. Wakelam, E. Bron, S. Cazaux, F. Dulieu, C. Gry, P. Guillard, E. Habart, L. Hornekær, S. Morisset, G. Nyman, V. Pirronello, P. S.D., V. Valdivia, G. Vidalí, and N. Watanabe, "H<sub>2</sub> formation on interstellar dust grains: The viewpoints of theory, experiments, models and observations," *Molecular Astrophysics*, no. 9, pp. 1–36, 2017.
- [50] M. G. Wolfire, A. G. G. M. Tielens, D. Hollenbach, and M. J. Kaufman, "Chemical Rates on Small Grains and PAHs: C + Recombination and H<sub>2</sub> Formation," *The Astrophysical Journal*, vol. 680, pp. 384–397, 2008.
- [51] C. R. Arumainayagam, R. T. Garrod, M. C. Boyer, A. K. Hay, S. Tong Bao, J. S. Campbell, J. Wang, C. M. Nowak, M. R. Arumainayagam, and P. J. Hodge, "Extraterrestrial prebiotic molecules: photochemistry vs. radiation chemistry of interstellar ices †," *Chemical Society Reviews*, 2019.
- [52] J. Groen, D. W. Deamer, A. Kros, and P. Ehrenfreund, "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons as Plausible Prebiotic Membrane Components," *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, vol. 42, no. 4, pp. 295–306, 2012.

- [53] L. Allamandola, "Pahs and Astrobiology," *EAS Publications Series*, vol. 46, pp. 305–317, 2011.
- [54] D. Deamer, J. Dworkin, S. Sandford, M. Bernstein, and L. Allamandola, "The First Cell Membranes," *Astrobiology*, vol. 2, no. 4, pp. 371–381, 2002.
- [55] E. Shock and M. Schulte, "Amino-acid synthesis in carbonaceous meteorites by aqueous alteration of polycyclic aromatic hydrocarbons," *Nature*, no. 343, p. 728–731, 1990.
- [56] D. Glavin, C. Alexander, J. Aponte, J. Dworkin, J. Elsila, and H. Yabuta, "The Origin and Evolution of Organic Matter in Carbonaceous Chondrites and Links to Their Parent Bodies," in *Primitive Meteorites and Asteroids*, ch. 3, pp. 205–271, 2018.
- [57] G. W. Evatt, A. R. Smedley, K. H. Joy, L. Hunter, W. H. Tey, I. D. Abrahams, and L. Gerrish, "The spatial flux of Earth's meteorite falls found via Antarctic data," *Geology*, vol. 48, no. 7, pp. 683–687, 2020.
- [58] B. Mason, "The Carbonaceous Chondrites," *Space Science Reviews*, vol. 1, no. Table 1, pp. 621–646, 1963.
- [59] D. P. Glavin, C. M. Alexander, J. C. Aponte, J. P. Dworkin, J. E. Elsila, and H. Yabuta, *The Origin and Evolution of Organic Matter in Carbonaceous Chondrites and Links to Their Parent Bodies*. Elsevier Inc., 2018.
- [60] M. Lecasble, L. Remusat, J.-C. Viennet, B. Laurent, and S. Bernard, "Polycyclic aromatic hydrocarbons in carbonaceous chondrites can be used as tracers of both pre-accretion and secondary processes," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 335, pp. 243–255, 2022.
- [61] B. Shukla and M. Koshi, "Comparative study on the growth mechanisms of PAHs," *Combustion and Flame*, vol. 158, no. 2, pp. 369–375, 2011.
- [62] P. Liu, Z. Li, A. Bennett, H. Lin, S. M. Sarathy, and W. L. Roberts, "The site effect on PAHs formation in HACA-based mass growth process," *Combustion and Flame*, vol. 199, pp. 54–68, 2019.
- [63] V. V. Kislov, A. I. Sadovnikov, and A. M. Mebel, "Formation Mechanism of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons beyond the Second Aromatic Ring," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 117, pp. 4794–4816, 2013.

- [64] L. Vereecken, J. Peeters, H. F. Bettinger, R. I. Kaiser, P. V. R. Schleyer, and H. F. Schaefer, "Reaction of Phenyl Radicals with Propyne," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 124, no. 11, pp. 2781–2789, 2002.
- [65] A. G. G. M. Tielens, C. Van Kerckhoven, E. Peeters, and S. Hony, "Interstellar and Circumstellar PAHs," in *Astrochemistry: From Molecular Clouds to Planetary Systems*, vol. 197, pp. 349–362, 2000.
- [66] I. Cherchneff, "The formation of polycyclic aromatic hydrocarbons in evolved circumstellar environments," *EAS Publications Series*, vol. 46, pp. 177–189, 2011.
- [67] B. B. Dangi, D. S. N. Parker, T. Yang, R. I. Kaiser, and A. M. Mebel, "Reaction Dynamics Gas-Phase Synthesis of the Benzyl Radical (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>)<sup>\*\*</sup>," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 53, pp. 4608–4613, 2014.
- [68] T. Allain, E. Sedlmayr, and S. Leach, "PAHs in circumstellar envelopes I. Processes affecting PAH formation and growth," *Astronomy & Astrophysics*, vol. 323, pp. 163–176, 1997.
- [69] M. Frenklach and E. D. Feigelson, "FORMATION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN CIRCUMSTELLAR ENVELOPES," *The Astrophysical Journal*, vol. 341, pp. 372–384, 1989.
- [70] G. Badger, G. Lewis, and I. Napier, "The formation of aromatic hydrocarbons at high temperatures. Part VIII. The pyrolysis of acetylene," *Journal of the Chemical Society*, pp. 2825–2827, 1960.
- [71] J. D. Bittner and J. B. Howard, "Composition profiles and reaction mechanisms in a near-sooting premixed benzene/oxygen/argon flame," *Symposium (International) on Combustion*, vol. 18, no. 1, pp. 1105–1116, 1981.
- [72] M. Frenklach, D. W. Clary, W. C. Gardiner, and S. E. Stein, "Detailed kinetic modeling of soot formation in shock-tube pyrolysis of acetylene," *Symposium (International) on Combustion*, vol. 20, no. 1, pp. 887–901, 1985.
- [73] V. V. Kislov, N. I. Islamova, A. M. Kolker, S. H. Lin, and A. M. Mebel, "Hydrogen abstraction acetylene addition and Diels-Alder mechanisms of PAH formation: A detailed study using first principles calculations," *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 1, no. 5, pp. 908–924, 2005.

- [74] A. M. Mebel, Y. Georgievskii, A. W. Jasper, and S. J. Klippenstein, "Temperature- and pressure-dependent rate coefficients for the HACA pathways from benzene to naphthalene," *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 36, no. 1, pp. 919–926, 2017.
- [75] M. Frenklach, "Reaction mechanism of soot formation in flames," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 4, no. 11, pp. 2028–2037, 2002.
- [76] S. Yamamoto, *Introduction to Astrochemistry*. Astronomy and Astrophysics Library, Springer Japan, 2017.
- [77] M. B. Simakov, "The possible sites for exobiological activity on Titan," *Exo-/Astro-Biology*, vol. 496, pp. 211–214, 2001.
- [78] A. Coustenis, Athena amd Salama, B. Schulz, S. Ott, E. Lellouch, T. Encrenaz, D. Gautier, and H. Feuchtgruber, "Titan's atmosphere from ISO mid-infrared spectroscopy," *Icarus*, vol. 161, pp. 383–403, 2003.
- [79] L. Zhao, R. I. Kaiser, B. Xu, U. Ablikim, M. Ahmed, M. M. Evseev, E. K. Bashkurov, V. N. Azyazov, and A. M. Mebel, "Low-temperature formation of polycyclic aromatic hydrocarbons in Titan's atmosphere," *Nature Astronomy*, vol. 2, no. 12, pp. 973–979, 2018.
- [80] R. I. Kaiser, P. Maksyutenko, C. Ennis, F. Zhang, X. Gu, S. P. Krishtal, A. M. Mebel, O. Kostko, and M. Ahmed, "Untangling the chemical evolution of Titan's atmosphere and surface-from homogeneous to heterogeneous chemistry," *Faraday Discussions*, vol. 147, pp. 429–478, 2010.
- [81] M. López-Puertas, B. M. Dinelli, A. Adriani, B. Funke, M. García-Comas, M. L. Moriconi, E. DÁversa, C. Boersma, and L. Allamandola, "Large abundances of polycyclic aromatic hydrocarbons in Titan's upper atmosphere," *The Astrophysical Journal Astrophysical Journal*, vol. 770, no. 2, 2013.
- [82] G. Badger, R. Buttery, R. Kimber, G. Lewis, A. Moritz, and I. Napier, "The formation of aromatic hydrocarbons at high temperatures. Part I. Introduction," *Journal of the Chemical Society*, pp. 2449–2452, 1958.
- [83] A. Thomas, "Carbon formation in flames," *Combustion and Flame*, vol. 6, pp. 46–62, 1962.
- [84] B. Chakraborty and R. Long, "The formation of soot and polycyclic aromatic hydrocarbons in diffusion flames III - Effect of additions of oxygen to ethylene

- and ethane respectively as fuels,” *Combustion and Flames*, vol. 12, no. 5, pp. 469–476, 1968.
- [85] A. G. Császár and G. Fogarasi, “Scaled quantum mechanical (SQM) force field and vibrational assignment for cyclohexane,” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, vol. 45A, no. 8, pp. 845–854, 1989.
- [86] J. Cernicharo, M. Agúndez, C. Cabezas, N. Mercelino, B. Tercero, J. Pardo, J. Gallego, F. Tercero, J. López-Pérez, and P. de Vicente, “Discovery of CH<sub>2</sub>CHCCH and detection of HCCN, HC<sub>4</sub>N, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CN, and, tentatively, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CCH in TMC-1,” *Astronomy Astrophysics*, vol. 647, no. 11, p. L2, 2021.
- [87] B. A. McGuire, R. A. Loomis, A. M. Burkhardt, K. L. K. Lee, C. N. Shingledecker, S. B. Charnley, I. Cooke, M. Cordiner, E. Kealenski, M. Siebert, E. Willis, C. Xue, A. Remjan, and M. McCarthy, “Detection of two interstellar polycyclic aromatic hydrocarbons via spectral matched filtering,” *Science*, vol. 371, no. 6535, pp. 1265–1269, 2021.
- [88] J. L. Gázquez, “La teoría de funcionales de la densidad a 50 años de los teoremas de Hohenberg y Kohn,” *ContactoS*, no. 101, pp. 6–15, 2016.
- [89] P. Geerlings, F. De Proft, and W. Langenaeker, “Conceptual Density Functional Theory,” *Chemical Reviews*, vol. 103, no. 5, pp. 1793–1874, 2003.
- [90] N. Mardirossian and M. Head-Gordon, “Thirty years of density functional theory in computational chemistry: An overview and extensive assessment of 200 density functionals,” *Molecular Physics*, vol. 115, no. 19, pp. 2315–2372, 2017.
- [91] F. Bloch, “Heisenberg and the early days of quantum mechanics,” *Phys. Today*, vol. 12, no. 29, pp. 23–27, 1976.
- [92] L. Piela, *Ideas of Quantum Chemistry*. Amsterdam: Elsevier B.V., 2007.
- [93] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*. Pearson, 7th ed., 2014.
- [94] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*. 2004.
- [95] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*. 2014.

- [96] J. B. Foresman and A. Frisch, *Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods Second Edition*. Gaussian Inc., 1996.
- [97] S. K. Upadhyay, *Chemical Kinetics and Reaction Dynamics*. Springer Netherlands, 2006.
- [98] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. New York: Dover Publications, 2nd ed., 1996.
- [99] P. L. Houston, *Chemical Kinetics and Reaction Dynamics*. Mineola, NY: Dover Publications, 2006.
- [100] E. G. Lewars, *Computational Chemistry*. Springer Nature, 2016.
- [101] D. A. McQuarrie, *Quantum Chemistry*, vol. 187. California: University Science Books, 2 ed., 2008.
- [102] C. Check and T. Gilbert, "Progressive systematic underestimation of reaction energies by the b3lyp model as the number of c-c bonds increases: Why organic chemists should use multiple dft models for calculations involving polycarbon hydrocarbons," *Journal of Organic Chemistry*, vol. 70, pp. 9828–9834, 2005.
- [103] R. D. Levine, *Molecular Reaction Dynamics*. Cambridge: Cambridge University Press, 2005.
- [104] A. Toro-Labbé, "Characterization of chemical reactions from the profiles of energy, chemical potential, and hardness," *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 103, no. 22, pp. 4398–4403, 1999.
- [105] P. Politzer, J. S. Murray, and P. Jaque, "Perspectives on the reaction force constant," *Journal of Molecular Modeling*, vol. 19, no. 10, pp. 4111–4118, 2013.
- [106] C. Barrales-Martínez, D. Cortés-Arriagada, and S. Gutiérrez-Oliva, "Molecular hydrogen formation in the interstellar medium: The role of polycyclic aromatic hydrocarbons analysed by the reaction force and activation strain model," *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, vol. 481, no. 3, pp. 3052–3062, 2018.

- [107] A. Toro-Labbé, S. Gutiérrez-Oliva, J. S. Murray, and P. Politzer, "A new perspective on chemical and physical processes: The reaction force," *Molecular Physics*, vol. 105, no. 19-22, pp. 2619–2625, 2007.
- [108] A. Toro-Labbé, S. Gutiérrez-Oliva, J. S. Murray, and P. Politzer, "The reaction force and the transition region of a reaction," *Journal of Molecular Modeling*, vol. 15, no. 6, pp. 707–710, 2008.
- [109] F. Duarte and A. Toro-Labbé, "The mechanism of H<sub>2</sub> activation by (amino)carbenes," *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 115, no. 14, pp. 3050–3059, 2011.
- [110] D. Guzmán-Angel, S. Gutiérrez-Oliva, and A. Toro-Labbé, "Hydrogenation and hydration of carbon dioxide: a detailed characterization of the reaction mechanisms based on the reaction force and reaction electronic flux analyses," *Journal of Molecular Modeling*, vol. 25, no. 1, 2019.
- [111] N. Villegas-Escobar, M. H. Larsen (née Vilhelmsen), S. Gutiérrez-Oliva, A. S. K. Hashmi, and A. Toro-Labbé, "Double Gold Activation of 1-Ethynyl-2-(Phenylethynyl)Benzene Toward 5-exo-dig and 6-endo-dig Cyclization Reactions," *Chemistry - A European Journal*, vol. 23, no. 54, pp. 13360–13368, 2017.
- [112] R. Durán, E. Vöhringer-Martinez, A. Toro-Labbé, and B. Herrera, "Reaction electronic flux and its role in DNA intramolecular proton transfers," *Journal of Molecular Modeling*, vol. 22, no. 6, 2016.
- [113] R. A. Matute, P. Pérez, E. Chamorro, N. Villegas-Escobar, D. Cortés-Arriagada, B. Herrera, S. Gutiérrez-Oliva, and A. Toro-Labbé, "Reaction Electronic Flux Perspective on the Mechanism of the Zimmerman Di- $\pi$ -methane Rearrangement," *Journal of Organic Chemistry*, vol. 83, no. 11, pp. 5969–5974, 2018.
- [114] D. Yepes, J. Valenzuela, J. I. Martínez-Araya, P. Pérez, and P. Jaque, "Effect of the exchange–correlation functional on the synchronicity/nonsynchronicity in bond formation in Diels–Alder reactions: a reaction force constant analysis," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 21, p. 7412, 2019.
- [115] J. L. Gázquez, "Perspectives on the density functional theory of chemical reactivity," *Journal of the Mexican Chemical Society*, vol. 52, no. 1, pp. 3–10, 2008.

- [116] C. Morell, A. Grand, and A. Toro-Labbé, "New dual descriptor for chemical reactivity," *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 109, no. 1, pp. 205–212, 2005.
- [117] M. L. Cerón, E. Echegaray, S. Gutiérrez-Oliva, B. Herrera, and A. Toro-Labbé, "The reaction electronic flux in chemical reactions," *Science China Chemistry*, vol. 54, no. 12, pp. 1982–1988, 2011.
- [118] E. Rincón, P. Jaque, and A. Toro-Labbé, "Reaction force analysis of the effect of Mg(II) on the 1,3 intramolecular hydrogen transfer in thymine," *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 110, no. 30, pp. 9478–9485, 2006.
- [119] P. Flores-Morales, S. Gutiérrez-Oliva, E. Silva, and A. Toro-Labbé, "The reaction electronic flux: A new descriptor of the electronic activity taking place during a chemical reaction. Application to the characterization of the mechanism of the Schiff's base formation in the Maillard reaction," *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, vol. 943, no. 1-3, pp. 121–126, 2010.
- [120] R. G. Parr and P. K. Chattaraj, "Principle of maximum hardness," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 113, no. 14, pp. 1854–1855, 1991.
- [121] C. Morell, V. Tognetti, E. Bignon, E. Dumont, N. Hernandez-Haro, B. Herrera, A. Grand, S. Gutiérrez-Oliva, L. Joubert, A. Toro-Labbé, and H. Chermette, "Insights into the chemical meanings of the reaction electronic flux," *Theoretical Chemistry Accounts*, vol. 134, no. 11, pp. 1–7, 2015.
- [122] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, V. B. M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, A. V. M. G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, H. P. H. J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, D. W.-Y. J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, A. P. F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, N. R. T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, R. F. G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, H. N. J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, J. E. P. T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., K. N. K. F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, J. N. V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, S. S. I. K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, R. C. J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, O. F. J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, and J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, "Gaussian16, Revision B.01," 2016.

- [123] S. Anand and H. B. Schlegel, "Dissociation of benzene dication [C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>: Exploring the potential energy surface," *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 109, no. 50, pp. 11551–11559, 2005.
- [124] C. Peng, P. Y. Ayala, H. B. Schlegel, and M. J. Frisch, "to Optimize Equilibrium Geometries and Transition States," *Journal of Computational Chemistry*, vol. 17, pp. 49–56, 1996.
- [125] A. E. Reed, R. B. Weinstock, and F. Weinhold, "Natural population analysis," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 83, no. 2, pp. 735–746, 1985.
- [126] A. E. Reed, L. A. Curtiss, and F. Weinhold, "Intermolecular Interactions from a Natural Bond Orbital, Donor—Acceptor Viewpoint," *Chemical Reviews*, vol. 88, no. 6, pp. 899–926, 1988.
- [127] F. Weinhold, C. R. Landis, and E. D. Glendening, "What is NBO analysis and how is it useful?," *International Reviews in Physical Chemistry*, vol. 35, no. 3, pp. 399–440, 2016.
- [128] L. Lu, H. Hu, H. Hou, and B. Wang, "An improved b3lyp method in the calculation of organic thermochemistry and reactivity," *Computational and Theoretical Chemistry*, vol. 1015, pp. 64–71, 2013.
- [129] T. Allison and D. Burges, "An improved b3lyp method in the calculation of organic thermochemistry and reactivity," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 119, pp. 11329–11365, 2015.
- [130] E. Torres and G. DiLabio, "A (nearly) universally applicable method for modeling noncovalent interactions using b3lyp," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 3, pp. 1738–1744, 2012.
- [131] Y. Zhao and D. Truhlar, "The m06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four m06-class functionals and 21 other functionals," *Theoretical Chemistry Accounts*, vol. 120, pp. 215–241, 2008.
- [132] N. Chéron, D. Jacquemin, and P. Fleurat-Lessard, "A qualitative failure of b3lyp for textbook organic reactions," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 14, pp. 7170–7175, 2012.

- [133] M. Korth and S. Grimme, "'mindless"dft benchmarking," *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 5, pp. 993–1003, 2009.
- [134] T. Yanai, D. Tew, and N. Handy, "A new hybrid exchange-correlation functional using the coulomb attenuating method (cam-b3lyp)," *Chemical Physics Letters*, vol. 393, pp. 51–57, 2004.
- [135] Y. Zhao and D. Truhlar, "Hybrid meta density functional theory methods for thermochemistry, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions: The mpw1b95 and mpwb1k models and comparative assesments for hydrogen bonding and van der waals interactions," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 108, pp. 6908–6918, 2004.
- [136] J. Plíva, J. Johns, and L. Goodman, "Infrared bands of isotopic benzenes: v13 and v14 of 13c6d6," *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 148, pp. 427–435, 1991.
- [137] A. Domenicano, A. Vaciano, and C. A. Coulson, "Molecular Geometry of Substituted Benzene Derivatives. I. On the Nature of the Ring Deformations Induced by Substitution," *Acta Crystallographica Section B*, vol. 31, no. 1962, p. 221, 1973.
- [138] N. Moriarty and M. Frenklach, "AB initio study of naphthalene formation by addition of vinylacetylene to phenyl," *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 28, pp. 2563–2568, 2000.
- [139] U. Fogueri, S. Kozuch, A. Karton, and J. Marin, "A simple DFT-based diagnostiv for nondynamical correlation," *Theoretical Chemistry Accounts*, vol. 132, p. 1291, 2013.
- [140] J. Coe and M. Paterson, "Investigating Multireference Character and Correlation in Quantum Chemistry," *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 11, pp. 4189–4196, 2015.
- [141] C. Benavides-Riveros and M. Lathiotakis, N.N adn Marques, "Towards a formal definition of static and dynamic electronic correlations," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 19, no. 20, pp. 12655–12664, 2017.
- [142] R. Peverati and D. Truhlar, "M11-L: A Local Density Functional That Provides Improved Accuracy for Electronic Structure Calculations in Chemistry and Physics," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 3, pp. 117–124, 2012.

- [143] W. A. Sheppard, "Directing and activating effects of the cyano group," in *The Chemistry of the Cyano Group* (Z. Rappaport, ed.), ch. 5, pp. 209–237, Interscience Publishers, 1970.
- [144] C. Bauschlicher, "The bond dissociation energies of 1-butene," *Chemical Physics Letters*, no. 239, pp. 252–257, 1995.
- [145] O. Martinez, K. Crabtree, C. Gottlieb, J. Stanton, and M. McCarthy, "An Accurate Molecular Structure of Phenyl, the Simplest Aryl Radical," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 45, no. 53, pp. 1–5, 2007.
- [146] E. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, J. Contreras-García, A. Cohen, and W. Yang, "Revealing Noncovalent Interactions," *Journal of the American Chemical Society*, no. 132, pp. 6498–6506, 2010.
- [147] T. Lu and F. Chen, "Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer," *Journal of Computational Chemistry*, vol. 33, pp. 580–592, 2012.
- [148] D. Yepes, J. Munarriz, D. l'Anson, J. Contreras-Garcia, and P. Jaque, "Real-space approach to the reaction force: Understanding the origin of synchronicity/nonsynchronicity in multibond chemical reactions," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 124, no. 10, pp. 1959–1972, 2020.
- [149] H. E. Matthews and T. J. Sears, "The detection of vinyl cyanide in TMC-1," *Astrophysical Journal*, vol. 272, pp. 149–153, 1983.

# **Anexos**

# Effect of the cyano group in the HAVA mechanism for PAHs formation: A reaction force analysis for the reaction between benzonitrile ( $C_6H_5CN$ ) and vinylacetylene.

Alessandra C. Misad Saide, Soledad Gutiérrez-Oliva <sup>\*</sup>

*Laboratorio de Química Teórica Computacional (QTC), Departamento de Química-Física, Facultad de Química y de Farmacia, Pontificia Universidad Católica de Chile, Av. Vicuña Mackenna 4860, 7810000, Macul, Santiago, Chile*

Accepted XXX. Received YYY; in original form ZZZ

## ABSTRACT

Due to the importance and fascination that arises from processes involving Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAHs) in the interstellar medium (ISM), in this work quantum calculations were used to study the HAVA mechanism involved in the PAHs formation from the benzonitrile ( $C_6H_5CN$ ), molecule recently discovered in the ISM, and vinylacetylene ( $C_4H_4$ ). The reaction force analysis was used to obtain information about the mechanisms in terms of structural and electronic rearrangements presents in the formation of naphthalene, 1-naphthonitrile, 2-naphthonitrile and 3-ethynylisoquinoline. Due to the presence of the cyano group on the aromatic ring for the formation of 1-naphthonitrile and 2-naphthonitrile, these reactions: (a) follow the HAVA mechanism, showing the same structural nature of the submerged energy barriers and (b) result consistent with the fact that both molecules have recently been found in TMC-1, where benzonitrile and vinylacetylene are also present. The mesomeric and inductive effect of the cyano group on the aromatic ring contributes to lowering the energy barrier when the radical is in the ortho position on the aromatic ring with respect to the cyano group. This decrease contributes greatly to the work of electronic reordering. Although the formation of 3-ethynylisoquinoline (N-Heterocycle) does not follow the HAVA mechanism and involves positive barriers at the conditions of TMC-1, its formation would still be possible in this environment. Important astrochemical and astrobiological implications can be derived from this result, since N-containing heterocycles, have been detected in carbonaceous chondrites would providing interesting connection between chemistry in space and the origin of life on Earth.

**Key words:** astrochemistry – molecular processes – ISM: molecules

## 1 INTRODUCTION

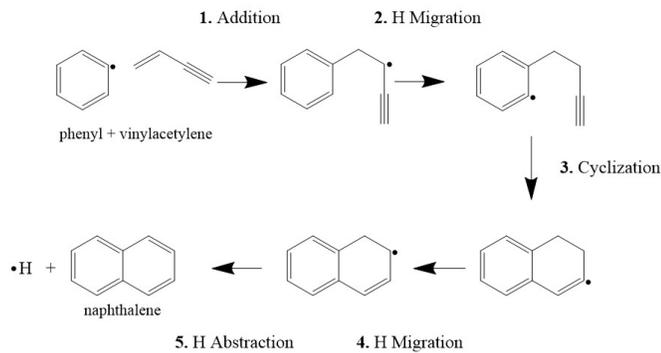
Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) have been widely studied within the context of astrochemistry since they were proposed as possible carriers of the unidentified infrared emission bands (UIRs) and the diffuse interstellar bands (DIBs), meaning they are ubiquitous in our universe [Parker et al. \(2014\)](#); [Zhao et al. \(2018a\)](#); [Salama \(2008\)](#); [Mebel et al. \(2008\)](#); [Yang et al. \(2016\)](#); [Parker et al. \(2012\)](#); [Thomas et al. \(2017\)](#). PAHs are involved in the heating of interstellar gas [Verstraete \(2011\)](#); [Tielens et al. \(2004\)](#); [Tielens \(2005\)](#); [Smith et al. \(2013\)](#), determine the ionization equilibrium in photodissociation regions (PDRs) [Bierbaum et al. \(2011\)](#); [Tielens \(2013\)](#); [Tielens et al. \(2004\)](#) and are thought to act as catalysts for reactions such as the formation of molecular hydrogen  $H_2$  [Kaiser \(2002\)](#); [Contreras & Salama \(2013\)](#); [Millar \(2015\)](#); [Le Page et al. \(2009\)](#); [Wolfire et al. \(2008\)](#); [Verstraete \(2011\)](#); [Barrales-Martínez et al. \(2018\)](#); [Barrales-Martínez & Gutiérrez-Oliva \(2019\)](#). It has also been proposed that PAHs may be the key to understanding the origin of life [Groen et al. \(2012\)](#); [Allamandola \(2011\)](#), playing a structural role in the formation

of what would be the first cellular membranes [Groen et al. \(2012\)](#); [Deamer et al. \(2002\)](#).

The interstellar origin of PAHs is supported by their presence in extraterrestrial material, such as carbonaceous chondrites, that fall to earth [Glavin et al. \(2018\)](#); [Parker et al. \(2014\)](#); [Kaiser et al. \(2015\)](#); [Yang et al. \(2016\)](#); [Salama \(2008\)](#); [Parker et al. \(2012\)](#); [Zhao et al. \(2018a\)](#). Known as product of incomplete combustion of hydrocarbons, formation of PAHs was initially thought to take place solely in circumstellar envelopes (CSEs) of carbon rich stars [Dangi et al. \(2014\)](#); [Kaiser \(2002\)](#); [Allain et al. \(1997\)](#); [Zhao et al. \(2018a\)](#); [Frenklach & Feigelson \(1989\)](#); [Parker et al. \(2012\)](#). However, the lifetime of PAHs under CSEs conditions is of  $10^8$  years and it may take up to  $2 \times 10^9$  years for PAHs in CSEs to be ejected to the interstellar medium (ISM) [Parker & Kaiser \(2017\)](#); [Thomas et al. \(2017\)](#).

A possible new environment for the formation of PAHs was found in Titan [Coustenis et al. \(2003\)](#); [Zhao et al. \(2018b\)](#); [Kaiser et al. \(2010\)](#); [López-Puertas et al. \(2013\)](#). The detection of PAHs in Titan meant PAHs could possibly be formed under conditions of low temperatures [López-Puertas et al. \(2013\)](#); [Zhao et al. \(2018b\)](#); [Parker et al. \(2012\)](#). The atmosphere of Titan is rich in vinylacetylene ( $C_4H_4$ ) [Zhao et al. \(2018b\)](#), a molecule which has been known to be involved in the formation of PAHs since the 1970s [Badger et al.](#)

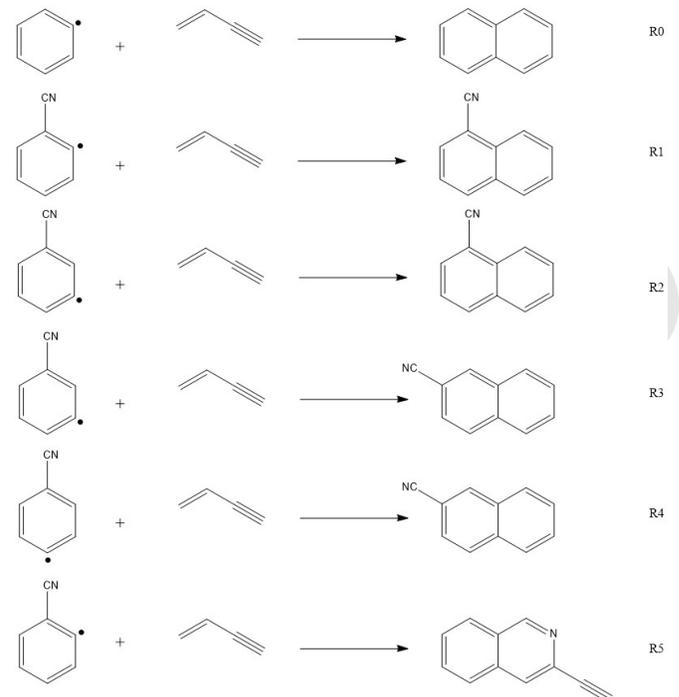
<sup>\*</sup> E-mail:msg@uc.cl



**Figure 1.** Scheme of HAVA mechanism for the formation of naphthalene ( $C_{10}H_8$ ) through the reaction between the phenyl radical ( $C_6H_5\cdot$ ) and vinylacetylene ( $C_4H_4$ ) molecule.

(1958); Thomas (1962); Chakraborty & Long (1968). In the context of astrochemistry, the HAVA mechanism was adopted: Hydrogen Abstraction - Vinylacetylene Addition Bittner & Howard (1981) (Fig. 1). The HAVA mechanism not only assures the mass growth of PAHs through the formation of an additional aromatic ring, but it requires the addition of only a single molecule of vinylacetylene. Furthermore, the formation of naphthalene ( $C_{10}H_8$ ) Parker et al. (2012), anthracene and phenanthrene (both  $C_{14}H_{10}$ ) Zhao et al. (2018b) through HAVA was achieved experimentally and was proven to be barrierless, a feature that would enable this mechanism to take place in different cold environments in the ISM, such as cold molecular clouds Parker et al. (2012); Zhao et al. (2018a); Kaiser et al. (2015); Kaiser & Hansen (2021). The same studies that proved the feasibility of the HAVA mechanism Zhao et al. (2018b); Parker et al. (2012), also brought to light the fact that a series of elementary steps were involved, all of which presented energetic barriers. Nevertheless, the energies of intermediates and transition states are all below that of the initial reactants, which would be why the process seems to be barrierless. This phenomenon was dubbed "submerged-barriers". Additionally, it has also been proposed that substitution of a hydrogen of the aromatic ring for an organic group would not interfere with the reaction mechanism, allowing for the formation of substituted PAHs Kaiser et al. (2015). The identification of vinylacetylene ( $C_4H_4$ ) Cernicharo et al. (2021), benzonitrile ( $C_6H_5CN$ ) McGuire et al. (2018) and 1-naphthonitrile and 2-naphthonitrile (both  $C_{10}H_7CN$ ) McGuire et al. (2021) in the cold-core Taurus Molecular Cloud-1 (TMC-1), where temperatures are as low as 10 K, support the experimental and computational findings.

The present study applies the reaction force analysis to determine the impact on the HAVA mechanism of substituting a hydrogen atom in phenyl for the cyano group ( $C\equiv N$ ). In order to do this, six reactions are studied (Fig. 2): formation of naphthalene through the addition of vinylacetylene to phenyl (**R0**, reference reaction), formation of 1-naphthonitrile through the reaction of 2-cyanophenyl and vinylacetylene (**R1**), formation of 1-naphthonitrile through the reaction of 3-cyanophenyl and vinylacetylene (**R2**), formation of 2-naphthonitrile through the reaction of 3-cyanophenyl and vinylacetylene (**R3**), formation of 2-naphthonitrile through the reaction of 4-cyanophenyl and vinylacetylene (**R4**), and the reaction between 2-cyanophenyl and vinylacetylene to form 3-ethynylisoquinoline (**R5**). Our main goal is to understand the mechanism of each reaction at the molecular level and to identify local interactions and chemical events that drive the reactions. This computational study provides a framework



**Figure 2.** Reactions studied through reaction force analysis. The formed products through the reaction between the cyanophenyl radicals ( $C_6H_4CN\cdot$ ) and vinylacetylene ( $C_4H_4$ ) molecule are: naphthalene (**R0**), 1-naphthonitrile (**R1** and **R2**), 2-naphthonitrile (**R3** and **R4**) and 3-ethynylisoquinoline (**R5**)

for the chemistry of PAH formation in extreme low-temperature environments in molecular clouds (10 K).

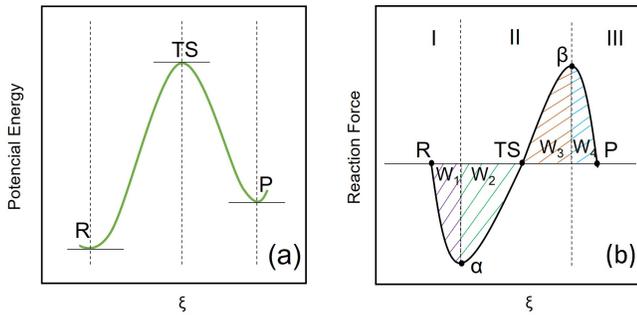
## 2 REACTION FORCE ANALYSIS

The reaction force ( $F(\xi)$ ) is defined as the negative of the gradient of the potential energy as a function of the reaction coordinate ( $\xi$ ) Toro-Labbé (1999); Politzer et al. (2013); Barrales-Martínez et al. (2018); Toro-Labbé et al. (2007, 2008); Duarte & Toro-Labbé (2011); Guzmán-Angel et al. (2019); Barrales-Martínez et al. (2021):

$$F(\xi) = -\frac{dE(\xi)}{d\xi} \quad (1)$$

$F(\xi)$  has been shown to contain significant mechanistic information regarding the main aspects of how nuclei rearrange and how the electron density responds to these changes. For a chemical reaction where reactants (R) and products (P) are separated by an energy barrier through transition state (TS) (Fig. 3a),  $F(\xi)$  presents two critical points (Fig. 3b): a minimum at  $\xi = \alpha$  and a maximum at  $\xi = \beta$ . These coordinates divide the profile in three different regions: the reactant region (I), the transition state region (II) and the product region (III). Within region I ( $\xi_R < \xi < \xi_\alpha$ ), reactants undergo mainly structural changes. Once the geometry at point  $\xi = \alpha$  is achieved, a maximum structural distortion is achieved and changes of electronic nature (formation and breaking of bonds) begin to take precedence within region II. After  $\xi = \beta$ , structural changes lead to the product geometry Toro-Labbé et al. (2008); Guzmán-Angel et al. (2019); Villegas-Escobar et al. (2017).

The partitioning of the reaction force allows for the identification of the reaction works ( $W_1 - W_4$ ), shown as shaded regions in Fig. 3b



**Figure 3.** Generic energy profile (3(a)) of an elemental reaction where reactants (R) transform to products (P) through the formation of a transition state (TS), and its corresponding reaction force profile (3(b)).  $F(\xi)$  is divided into three regions (I, II, III), delimited by critical points  $\alpha$  and  $\beta$ . Reaction works ( $W_1 - W_4$ ) are identified in the reaction force profile.

and determined mathematically by equations **ecuaciones 2-5** Durán et al. (2016); Matute et al. (2018); Barrales-Martínez et al. (2018); Guzmán-Angel et al. (2019); Villegas-Escobar et al. (2017).

$$W_1 = - \int_{\xi_R}^{\xi_\alpha} F(\xi) d\xi > 0 \quad (2)$$

$$W_2 = - \int_{\xi_\alpha}^{\xi_{TS}} F(\xi) d\xi > 0 \quad (3)$$

$$W_3 = - \int_{\xi_{TS}}^{\xi_\beta} F(\xi) d\xi < 0 \quad (4)$$

$$W_4 = - \int_{\xi_\beta}^{\xi_P} F(\xi) d\xi < 0 \quad (5)$$

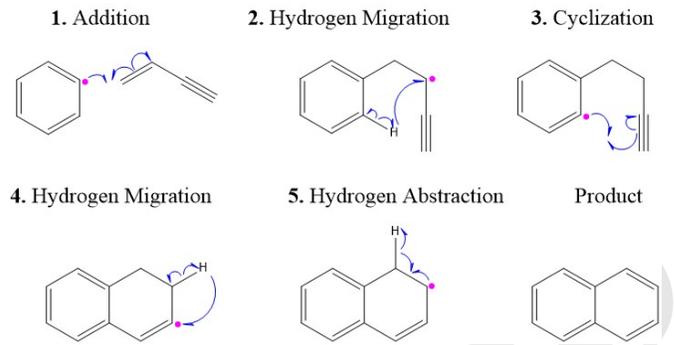
Activation energies ( $\Delta E^\ddagger$ ) and reaction energies ( $\Delta E^o$ ) can be obtained through the sum of the respective reaction works (equations 6 and 7, respectively) Durán et al. (2016); Barrales-Martínez et al. (2018); Guzmán-Angel et al. (2019); Matute et al. (2018). This partitioning will grant information on the structural or electronic nature of energy barriers, which will in turn allow to identify steric, electronic and structural process governing the reaction. Activation and reaction energies can be expressed as:

$$\Delta E^\ddagger = [E(\xi_{TS}) - E(\xi_R)] = W_1 + W_2 \quad (6)$$

$$\Delta E^o = [E(\xi_P) - E(\xi_R)] = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 \quad (7)$$

### 3 COMPUTATIONAL DETAILS

All calculations were run in Gaussian16 software Frisch et al. (2016) at the density functional theory (DFT) method. A previous benchmark study, comparing 15 density functionals on our system, led to choosing the Minnesota hybrid meta-GGA functional M08HX as a method. This functional was introduced as an improved version of the Minnesota M06-2X and delivers better results regarding calculations of main group thermochemistry, noncovalent interactions, and kinetics Zhao & Truhlar (2008). All geometry optimizations were run using M08-HX and Pople basis 6-311++G(d,p). Initial geometry guesses for intermediates and transition state calculations were based



**Figure 4.** Steps of the HAVA mechanism for the reaction between phenyl ( $C_6H_5$ ) and vinylacetylene ( $C_4H_4$ ) leading to the formation of naphthalene ( $C_{10}H_8$ ). The blue arrows indicate electron flow.

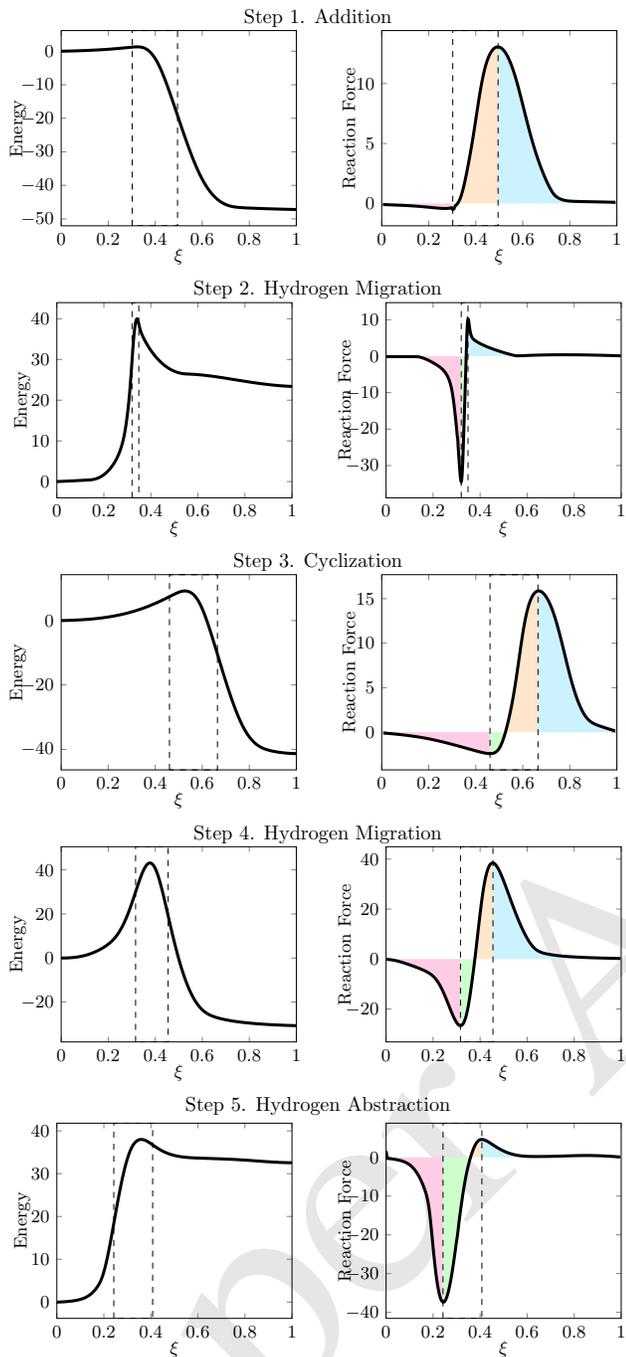
on results published by Parker et. al Parker et al. (2012). Transition state geometries were optimized using either TS or QST3 command and corroborated by a single imaginary frequency. Reactants and products were confirmed by the absence of imaginary frequencies. Potential energy profiles were obtained through the intrinsic reaction coordinate (IRC= $\xi$ ) methodology Foresman & Frisch (1996), which determines the minimum energy path connecting the TSs to reactant to products, using M08-HX and Pople basis 6-311++G(d,p). Free Gibbs energy diagrams for each reaction were built by linking potential energy profiles through the corresponding stationary point geometry and running frequency calculations on all transitions states and intermediate using M08-HX and the Dunning correlation-consistent polarized-triple zeta basis set (cc-pVTZ). All frequency calculations for energy diagrams were run at 10 K and  $10^{-13}$  atm to emulate the expected conditions in TMC-1. Due to the nature of the systems under study (radicals), all calculations were run considering an unrestricted open-shell and a multiplicity of 2.

## 4 RESULTS AND DISCUSSION

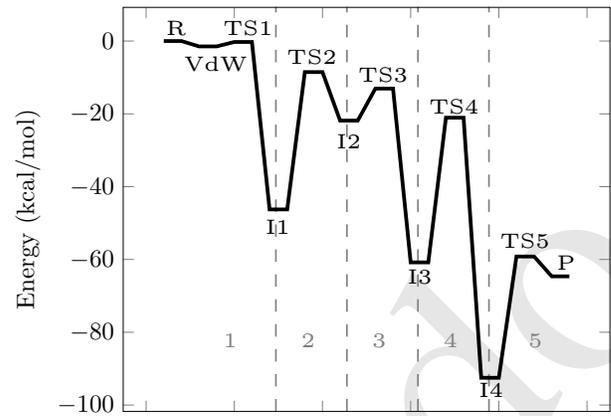
### 4.1 Formation of Naphthalene: reaction between phenyl and vinylacetylene (R0, reaction reference)

This reaction, that follows the HAVA mechanism, involves five elementary steps shown in Fig. 4, producing naphthalene ( $C_{10}H_8$ ) as final product; these steps are: the double bond of the vinylacetylene breaks to form a new C-C bond with the radical site in the aromatic ring (1. **Addition**), after which there is a migration of hydrogen bonded to the carbon of the aromatic ring (2. **Hydrogen Migration**) and the triple bond of the radical chain breaks to proceed with the cyclization through the formation of a C-C bond (3. **Cyclization**). Then, a second migration of hydrogen occurs from the neighboring carbon to the radical carbon. (4. **Hydrogen Migration**) and, finally, a hydrogen abstraction proceed to obtain the product naphthalene (5. **Hydrogen Abstraction**).

In Fig. 5 energy and reaction force profiles are shown for each of the elementary steps. The Free Gibbs energy diagram for this reaction is shown in Fig. 6. The energetic behavior of the Free Gibbs energy can be explained through the breaking and forming of bonds. The exergonicity of step 1 ( $-46.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) is mainly consequence of the breaking of a  $\pi$  bond (C=C) in the vinylacetylene chain and the formation of a  $\sigma$  bond (C-C) with the aromatic ring. Because the overlap of  $\pi$  orbitals is lesser in comparison to the overlap of the orbitals forming the  $\sigma$  bond, the energy required to break the double



**Figure 5.** Energy (left, in  $\text{kcal mol}^{-1}$ ) and reaction force (right, in  $\text{kcal}(\text{mol}\xi)^{-1}$ ) profiles along the intrinsic reaction coordinate ( $\xi$ ) for each of the reaction steps in Fig. 4 for the formation of naphthalene ( $\text{C}_{10}\text{H}_8$ ). The area under the reaction force profile curve that corresponds to each reaction work is identified in different colors: pink for  $W_1$ , green for  $W_2$ , orange for  $W_3$  and light-blue for  $W_4$ . The vertical dash lines indicate the limits of the reaction regions that have been determined from the critical points ( $\alpha$  and  $\beta$ ) of the reaction force profiles.



**Figure 6.** Free Gibbs energy diagram at 10 K for the formation of naphthalene through the five steps (1-5, in light gray) of the HAVA mechanism as detailed in Fig. 4, where R stands for reactants (phenyl and vinylacetylene), VdW stands for Van der Waals complex, TS1-TS5 are the corresponding transition states and I1-I5 are the corresponding intermediates, and P represents the product (naphthalene).

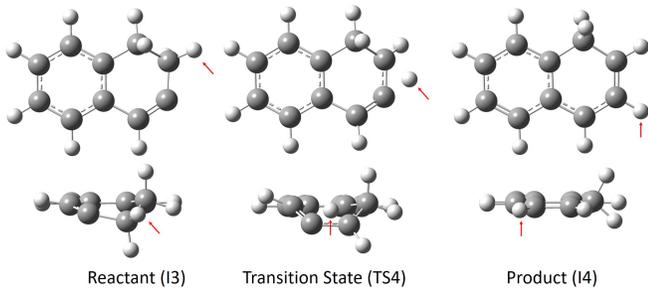
bond is less than the energy released from the formation of the  $\sigma$  bond. In step 2, the hydrogen migration involves the breaking of a C-H bond from the aromatic ring and then the formation of a C-H bond on the radical chain. The broken bond has an  $sp^2$  character while the forming bond is on an  $sp^2$  carbon. The energy required for the breaking of the  $sp^2$  bond is greater than the energy released by the formation of the  $sp^3$  bond Bauschlicher (1995). Hence, the endergonic character ( $24.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). In step 3 a  $\pi$  bond from a triple bond is broken and a sigma bond is formed to create a new cycle, defining an exergonic process ( $-39 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Step 4 involves a hydrogen migration but, unlike the hydrogen migration in step 2, the broken bond is of an  $sp^3$  character and an  $sp^2$  bond is formed between the migrating hydrogen and the radical carbon in the aromatic ring ( $-31.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Lastly, step 5 involves the homolytic rupture of a  $\sigma$  C-H to form a  $\pi$  bond between two adjacent carbon atoms, resulting in an endergonic process ( $28 \text{ kcal mol}^{-1}$ ).

Reaction works (Table 1) reveal that the nature of the activation energies is mainly structural. It is clear that most of the energy is used in  $W_1$ , since for steps 1 through 4  $W_1$  represents more than 65% of the activation energy. This is coherent with what is expected of a mechanism where steps involve spatial reorientation through torsion and elongation of bonds. A perfect example of this phenomena is step 4. As can be seen in Fig. 7, there is a structural rearrangement of the carbon atoms in the ring where the hydrogen migration process takes place. During the breaking of the C-H bond in Reactant (I3) (red arrow signal the migrating hydrogen) there is a shifting of the molecular system towards a boat conformation, which is achieved at the transition state geometry (TS4) with a structural work of  $W_1 = 69.57\%$ . Once the hydrogen migration takes place, the molecule gains a planar geometry in the Product (I4). The planarity of the molecule might be the reason for why structural changes in step 5 represent only 48.56% of the activation energy, thus a balance between structural and electronic ( $W_2 = 51.44\%$ ) rearrangements unlike the other steps.

The Free Gibbs energy diagram (Fig. 6) shows the formation of a Van der Waals (VdW, step 1) complex with an energy  $1.5 \text{ kcal/mol}$  beneath the reactants, which is to be expected for reactions between a neutral molecule (vinylacetylene) and a radical (phenyl). From Fig. 6 the barrierless character of the HAVA mechanism can also

**Table 1.** Activation energy ( $\Delta E^\ddagger$ ) and work percentages (%) for each of the 5 steps involved in the HAVA mechanism for the formation of naphthalene ( $C_{10}H_8$ ) as detailed in Fig. 4. All values in  $\text{kcal mol}^{-1}$ .

Step	$\Delta E^\ddagger$	$W_1$ (%)	$W_2$ (%)
1. Addition VA	1.52	93.71	6.29
2. H Migration	40.18	74.43	25.57
3. Cyclization	9.32	81.09	18.91
4. H Migration	43.15	69.57	30.43
5. H Abstraction	38.13	48.56	51.44



**Figure 7.** Reactant (left), transition state (center) and product (right) for step 4 of reaction **R0** (I3, TS4 and I4 in Fig. 6, respectively). Frontal view (upper row) and auxiliary view of the ring where the hydrogen migration takes place. Red arrows signal the migrating hydrogen.

be confirmed. All transition states are energetically lower than the initial reactants.

#### 4.2 Formation of 1-Naphthonitrile and 2-Naphthonitrile (R1-R4)

When either 2-cyanophenyl or 3-cyanophenyl react with vinylacetylene, 1-naphthonitrile ( $C_{10}H_7CN$ ) can be formed (reactions **R1** and **R2**, respectively). On the other hand, 2-naphthonitrile ( $C_{10}H_7CN$ ) will be formed when vinylacetylene reacts with either 3-cyanophenyl or 4-cyanophenyl (reactions **R3** and **R4**, respectively). These four reaction mechanisms are shown in Fig. 8. As can be seen in Fig. 8 whether the reaction between vinylacetylene and 3-cyanophenyl produces 1-naphthonitrile **R2** or 2-naphthonitrile **R3** will depend on the orientation of the vinylacetylene molecule during the addition step. If the triple bond of this molecule ( $H_2C = CH - C \equiv CH$ ) is oriented towards the cyano group of the aromatic ring, the product of the reaction will be 1-naphthonitrile (**R2**). Same happens with the reaction between 2-cyanophenyl and vinylacetylene (**R1**). This reaction will produce 1-naphthonitrile only when the triple bond of the vinylacetylene molecule is facing away from the cyano group of the aromatic ring (**R1**). If the triple bond faces the cyano group, then 3-ethynylisoquinoline will be formed (**R5**), which will be address in the next section.

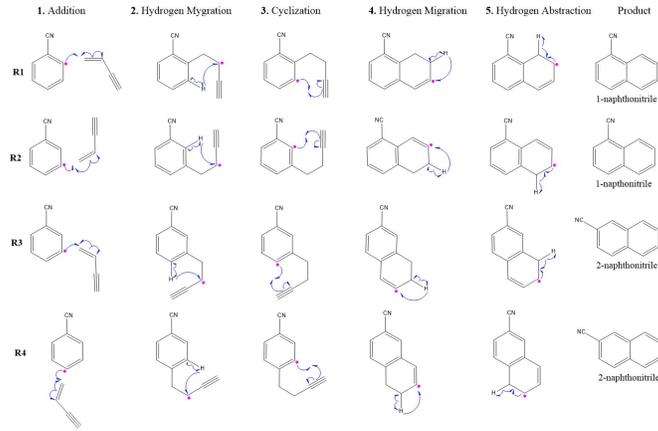
When comparing the Free Gibbs energy diagrams in Fig. 9 for the four reactions (**R1-R4**), there is no qualitative difference with the energy diagram for the formation of naphthalene (**R0**, Fig. 6). All barriers are submerged and the exergonicity and endergonicity of each reaction step is maintained. Diagrams show no impact

whatsoever of the cyano group on the aromatic ring on the HAVA mechanism. In other words, the formation of 1-naphthonitrile and 2-naphthonitrile could be possible through HAVA mechanism. This finding is in coherence with the fact that both 1-naphthonitrile and 2-naphthonitrile have been found in TMC-1 McGuire et al. (2021), where HAVA mechanism is proposed as a route for the formation of PAHs.

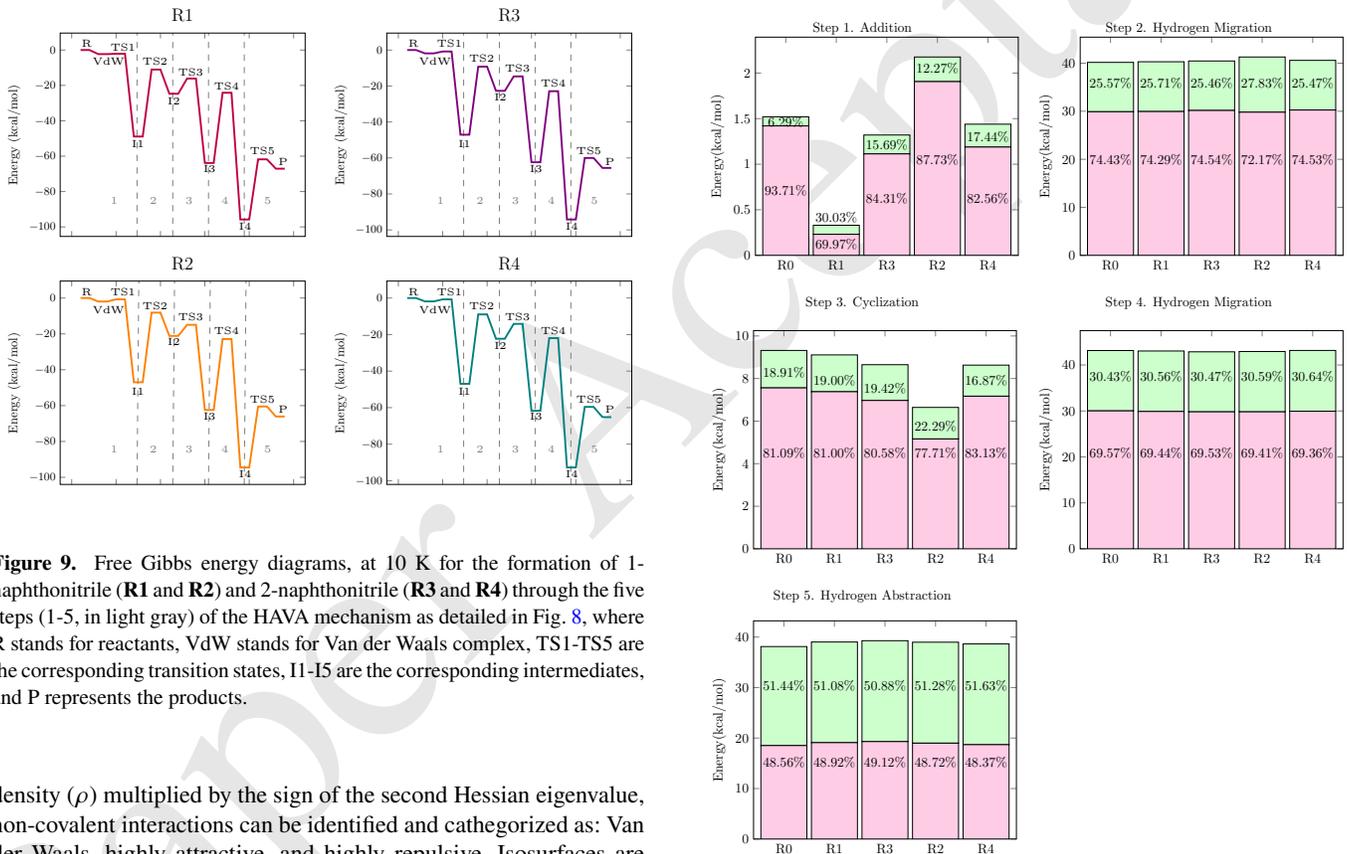
There is, however, impact of the cyano group on the activation energy ( $\Delta E^\ddagger$ ) and percentages of electronic work ( $W_2$ ) for the addition step and the cyclization step of the reaction. As can be seen in Fig. 10, for the addition step, activation energy for reaction **R1** is the lowest at under  $0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$  and the highest activation energy corresponds to **R2** at  $2.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ . The reference reaction (**R0**) has an activation energy for the addition step of  $1.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ . For step 3, reaction **R2** has an activation energy of about  $6.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ , while the activation energy for **R0** is about  $9.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ . There is no observable impact on the activation energy for steps 2, 4 and 5.

The cyano group has both a mesomeric and an inductive effect over the aromatic ring. The cyano group will attract electronic density, effect that will highly impact the ortho position of the ring. For step 1 (addition of vinylacetylene) of reaction **R1**, where the reactant is 2-cyanophenyl, the radical is in ortho position to the cyano group, and hence the impact of the inductive effect on the radical site is stronger than for 3-cyanophenyl (**R2** and **R3**) and 4-cyanophenyl (**R4**). Due to the greater withdrawal of electronic density from the ortho position by the cyano group, 2-cyanophenyl is less stable and more reactive to the attack of the vinylacetylene molecule, hence the lowering of the activation energy in comparison to **R0** and **R2-R4**. This same phenomenon explains the lowering of the energetic barrier for the cyclization step of **R2** (1-naphthonitrile formation). During this step, the radical site is on the ortho position of the aromatic ring (step 3, **R2**, Fig. 8), making it more reactive to the attack of the triple bond of the vinylacetylene chain. Therefore, for step 1 (addition of vinylacetylene) of reaction **R1** and for step 3 of cycling of reaction **R2**, the decrease of the energy barriers (Fig. 10), due to the effect on the ortho position of the cyano group in the aromatic ring, implies a decrease of the structural work ( $W_1$ ) but what is more significant is that this decrease of the barrier accounts for the increase of the electronic work ( $W_2 = 30.03\%$  **R1**-addition step;  $W_2 = 22.29\%$  **R2**-cyclization step) due to the effect of the cyano group and can be quantified.

The increase in activation energy for **R2** reaction during the addition step (Fig. 10), can be explain through intermolecular interactions. A Non-Covalent Interactions (NCI) index analysis Johnson et al. (2010); Contreras-García et al. (2011) was done to visualize said interactions between the reactants of **R2**. Based on a 2D plot of the reduced density gradient,  $s$ , ( $s = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}}$ ) v/s the electron



**Figure 8.** Formation of 1-naphthonitrile (**R1** and **R2**) and 2-naphthonitrile (**R3** and **R4**) following the HAVA mechanism through the reaction between the cyanophenyl radicals ( $C_6H_4CN^\cdot$ ) and vinylacetylene ( $C_4H_4$ ) molecule. The blue arrows indicate electron flow.



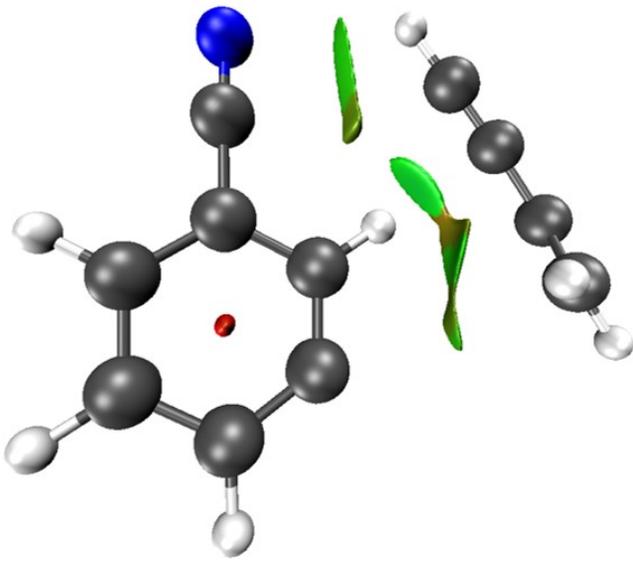
**Figure 9.** Free Gibbs energy diagrams, at 10 K for the formation of 1-naphthonitrile (**R1** and **R2**) and 2-naphthonitrile (**R3** and **R4**) through the five steps (1-5, in light gray) of the HAVA mechanism as detailed in Fig. 8, where R stands for reactants, VdW stands for Van der Waals complex, TS1-TS5 are the corresponding transition states, I1-I5 are the corresponding intermediates, and P represents the products.

density ( $\rho$ ) multiplied by the sign of the second Hessian eigenvalue, non-covalent interactions can be identified and categorized as: Van der Waals, highly attractive, and highly repulsive. Isosurfaces are mapped on the molecule to show the different interactions at a given value of the reduced density gradient. These are visualized in different colors: green for Van der Waals, red for highly repulsive and blue for highly attractive interactions. Because of the orientation of the vinylacetylene molecule, with the triple bond towards the cyano group, the cyano group of the aromatic ring interacts with the vinylacetylene molecule through Van der Waals forces, as shown in green in Fig. 11. These interactions in green in Fig. 11 need to be overcome to achieve the transition state TS1. This is corroborated by the fact that in Fig. 12, which represents the transition state TS1, these interactions are no longer present. Instead, there is a strong attractive interaction (in blue) between the carbon atoms that are going to be forming the new C-C bond.

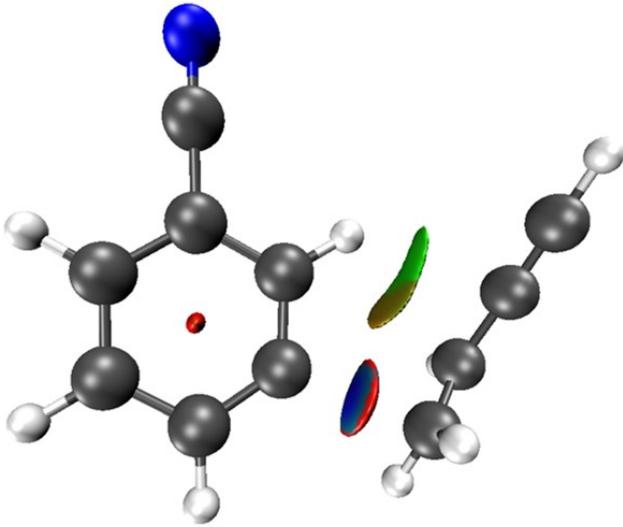
Therefore, the effect of the non-covalent interactions present in

**Figure 10.** Activation energy ( $\Delta E^\ddagger$ , in kcal mol<sup>-1</sup>) and corresponding percentages (%) of  $W_1$  (in pink) and  $W_2$  (in green) for steps 1-5 of reactions **R0** (naphthalene formation,  $C_{10}H_8$ ), **R1** and **R2** (1-naphthonitrile formation,  $C_{10}H_7CN$ ), **R3** and **R4** (2-naphthonitrile formation,  $C_{10}H_7CN$ ). Values of  $W_1$  and  $W_2$  in agreement with equation 6.

the addition step in **R2** due to the presence of the cyano group, with respect to the same step in **R0**, would be contributing to the increase of the electronic work ( $W_2 = 6.29\%$  **R0**;  $W_2 = 12.27\%$  **R2**) with the response in the increase of the energy barrier in the addition step for **R2** ( $\Delta E^\ddagger = 2.2$  kcal mol<sup>-1</sup>, Fig. 10). And if we compare further, the effect of the cyano group at the addition step for **R1** with the non-

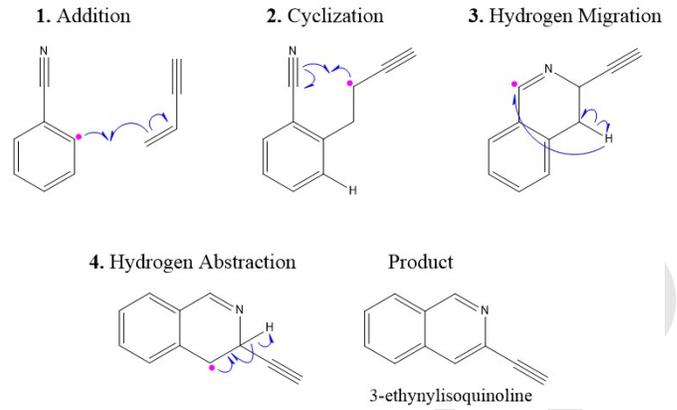


**Figure 11.** Non covalent interactions (NCI) index representation isosurface for the Van der Waals complex (VdW), formed between cyanophenyl radical and vinylacetylene, in addition step of **R2** reaction (Fig. 9). Isodensity value of 0.5 a.u. Green and red surfaces indicate Van der Waals and repulsive interactions, respectively.

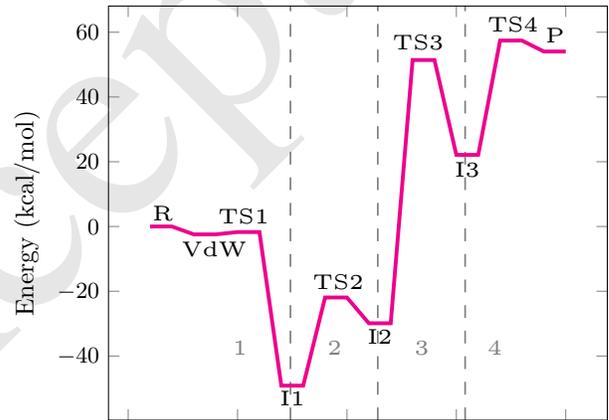


**Figure 12.** Non covalent interactions (NCI) index representation isosurface for the transition state TS1, formed between cyanophenyl radical and vinylacetylene, in addition step of **R2** (Fig. 9). Isodensity value of 0.5 a.u. Green, blue and red surfaces indicate Van der Waals, strongly attractive, and repulsive interactions, respectively.

covalent interactions present in **R2** at the same step, clearly the cyano group has a greater impact on the electronic work ( $W_2 = 30.03\%$  **R1**;  $W_2 = 12.27\%$  **R2**) on the activation barrier for **R1**, in other words, both the mesomeric effect and the inductive effect of the cyano group on the aromatic ring play a crucial role in this step of the mechanism.



**Figure 13.** Reaction mechanisms leading to the formation of 3-ethynylisoquinoline (**R5**) through the reaction between the cyanophenyl radical ( $C_6H_4CN^\cdot$ ) and vinylacetylene ( $C_4H_4$ ) molecule. The blue arrows indicate electron flow.



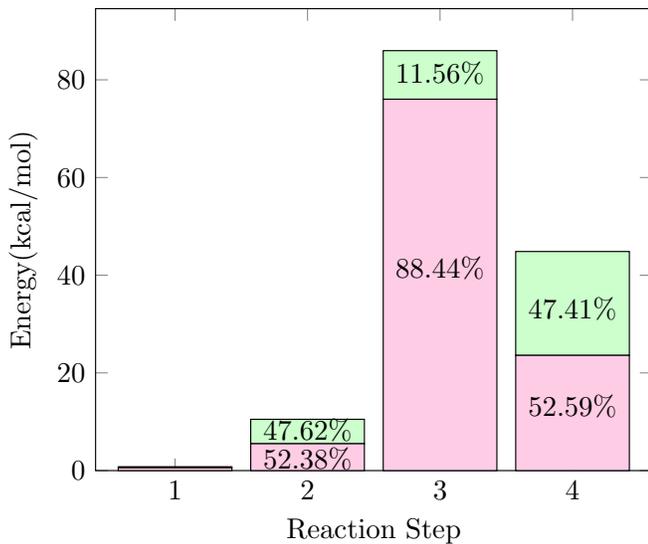
**Figure 14.** Free Gibbs energy diagram, at 10 K, for the formation of 3-ethynylisoquinoline through the four steps (1-4, in light gray) detailed in Fig. 13, where R stands for reactants, VdW stands for Van der Waals complex, TS1-TS4 are the corresponding transition states, I1-I4 are the corresponding intermediates, and P represents the product.

#### 4.3 Formation of 3-ethynylisoquinoline (**R5**)

The reaction between 2-cyanophenyl radical ( $C_6H_4CN^\cdot$ ) and vinylacetylene molecule ( $C_4H_4$ ) can produce the formation of 3-ethynylisoquinoline (an N-heterocycle) when the triple bond of the vinylacetylene molecule is oriented towards the cyano group of the aromatic ring at the time of the addition step (Fig. 13).

Unlike reactions **R0-R4**, **R5** does not follow the original HAVA mechanism since it does not include the first hydrogen migration after the addition of vinylacetylene and before the cyclization step. Fig. 13 shows the four steps involved in the formation of 3-ethynylisoquinoline. There is no need for the first hydrogen migration because the cyclization takes place immediately after the addition step. There is an interaction between the electron density of the triple bond of the cyano group and the radical on formed on the alkyl chain due to the breaking of the double bond during the addition step.

The Free Gibbs energy diagram (Fig. 14) shows that the addition step 1 presents a submerged barrier, as is expected of the HAVA

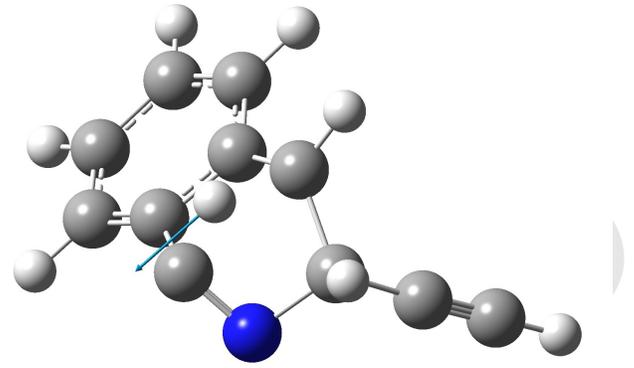


**Figure 15.** Activation energy ( $\Delta E^\ddagger$ , in kcal mol<sup>-1</sup>) and corresponding percentages (%) of  $W_1$  (in pink) and  $W_2$  (in green) for steps 1. Addition, 2. Cyclization, 3. H Migration and 4. H Abstraction, of **c** in Fig. 13. Values of  $W_1$  and  $W_2$  in agreement with equation 6.

mechanism, and so does the cyclization process 2, but steps 3 and 4 do not conform to this norm. Step 3 being the hydrogen migration, with a transition state (TS3) 51.4 kcal mol<sup>-1</sup> over the reactants and an energy barrier of 81.3 kcal mol<sup>-1</sup>. Step 4 being, with a transition state energetically above the reactants, is the hydrogen abstraction step. This last step of the reaction has a transition state (TS4) at 57.4 kcal mol<sup>-1</sup> and an energy barrier of 35.3 kcal mol<sup>-1</sup>.

Because of the structural deformation that the molecule must undergo to reach the geometry of the transition state TS3 of step 3, the energy barrier for the hydrogen migration ( $\Delta E^\ddagger = 81.3$  kcal mol<sup>-1</sup>) is much higher than in reactions **R0** - **R4**, with a high percentage of structural work,  $W_2 = 88.44\%$ . It must be considered that for **R0** - **R4**, the hydrogen migration that follows the step of cyclization, takes place between two neighboring carbon atoms, but in the case of 3-ethynylisoquinoline formation (Fig. 13), hydrogen migration must occur between opposite carbons of the ring containing the nitrogen atom, tending to a deformation of the ring to a boat conformation as shown in Fig. 16. The high impact this deformation has in the energy activation speaks about the structural nature of activation barrier for this type of mechanisms. It can be inferred that the nitrogen being part of the ring and coming from the cyano group has an important influence in this structural work.

Although the formation of 3-ethynylisoquinoline does not follow the HAVA mechanism and involves positive barriers at the conditions of TMC-1 (10 K and 10<sup>-13</sup> atm), its formation would still be possible in this environment. It has to be considered that UV-photons carry energies of over 300 kcal mol<sup>-1</sup> Ward-Thompson & Whitworth (2011), which would be more than enough to provide for the needed energy. However, because radicals are highly reactive, it could also be possible that after the cyclization step, the resulting radical could react with other radicals in the medium (such as hydrogen radicals to form 3-ethynyl-3,4-dihydroisoquinoline). Either way, what is interesting about this reaction is the fact that it opens the door to the possibility of aromatic heterocycles formation from PAHs with astrobiological implications since N-containing heterocycles (N-heterocycles) play many key roles in biology. N-heterocycles, as well as other biological



**Figure 16.** Transition state TS3 for the hydrogen migration of step 3 of reaction **R5** in the 3-ethynylisoquinoline formation in Fig. 13. The displacement vector in blue shows the direction of the migration.

and prebiotic molecules, have been detected on carbonaceous chondrite type meteorites Martins et al. (2008); Callahan et al. (2011); Martins (2018); Chyba & Sagan (1992) This provides a significant connection between chemistry in space and the origin of life on Earth.

## 5 CONCLUSIONS

In this work using at the M08-HX/6-311++G(d,p) and M08-HX/(cc-pVTZ) level of theory we have study the HAVA mechanism (5 steps) for the formation of naphthalene, 1-naphthonitrile, 2-naphthonitrile and 3-ethynylisoquinoline (4 steps) through the analysis of the reaction force. The formation of 1-naphthonitrile, 2-naphthonitrile and 3-ethynylisoquinoline from cyanophenyl radical and vinylacetylene molecule was studied to explore the effect that the presence of the cyano group in the aromatic ring could have on the mechanism.

The HAVA mechanism was described as a mechanism with energy barriers of mainly structural character as in the case of the formation of naphthalene (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>, **R0**), character given by the values of work  $W_1$  greater than 65%, and as an example the boat conformation that the system must reach in step 4.

Due to the presence of the cyano group on the aromatic ring for the formation of 1-naphthonitrile and 2-naphthonitrile, as compared to the formation of naphthalene, all of these reactions: (a) follow the HAVA mechanism, showing the same structural nature of the submerged energy barriers and (b) result consistent with the fact that both molecules (1-naphthonitrile and 2-naphthonitrile) have recently been found in TMC-1, where benzonitrile and vinylacetylene are also present. The mesomeric and inductive effect of the cyano group on the aromatic ring contributes to lowering the energy barrier when the radical is in the ortho position on the aromatic ring with respect to the cyano group. The lowering of the energy barrier has a high contribution to the electronic rearrangement work ( $W_2$ ).

On the other hand, the formation of 3-ethynylisoquinoline (an N-heterocycle) as a result of the reaction between 2-cyanophenyl and vinylacetylene deviates from the HAVA mechanism as it only includes one hydrogen migration step and presents energy barriers that are not submerged. Nevertheless, the  $\Delta E^\ddagger = 81.3$  kcal mol<sup>-1</sup> and  $\Delta E^\ddagger = 35.3$  kcal mol<sup>-1</sup> can be readily administer by far UV-photons in the interstellar medium. Important astrochemical and astrobiological implications can be derived from the formation of

3-ethynylisoquinoline... and to motivate further exploration for additional N-heterocycle formation pathways.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors acknowledge financial support from FONDECYT through project 1201617.

## DATA AVAILABILITY

The inclusion of a Data Availability Statement is a requirement for articles published in MNRAS. Data Availability Statements provide a standardised format for readers to understand the availability of data underlying the research results described in the article. The statement may refer to original data generated in the course of the study or to third-party data analysed in the article. The statement should describe and provide means of access, where possible, by linking to the data or providing the required accession numbers for the relevant databases or DOIs.

## REFERENCES

- Allain T., Sedlmayr E., Leach S., 1997, *Astronomy & Astrophysics*, 323, 163
- Allamandola L., 2011, *EAS Publications Series*, 46, 305
- Badger G., BATTERY R., Kimber R., Lewis G., Moritz A., Napier I., 1958, *Journal of the Chemical Society*, pp 2449–2452
- Barrales-Martínez C., Gutiérrez-Oliva S., 2019, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 490, 172
- Barrales-Martínez C., Cortés-Arriagada D., Gutiérrez-Oliva S., 2018, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 481, 3052
- Barrales-Martínez C., Gutiérrez-Oliva S., Toro-Labbé A., Ángel Martín Pendás 2021, *ChemPhysChem*, 22, 1976
- Bauschlicher C., 1995, *Chemical Physics Letters*, pp 252–257
- Bierbaum V. M., Le Page V., Snow T. P., 2011, *EAS Publications Series*, 46, 427
- Bittner J. D., Howard J. B., 1981, *Symposium (International) on Combustion*, 18, 1105
- Callahan M. P., Smith K. E., Cleaves H. J., Ruzicka J., Stern J. C., Glavin D. P., House C. H., Dworkin J. P., 2011, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108, 13995
- Cernicharo J., et al., 2021, *Astronomy Astrophysics*, 647, L2
- Chakraborty B., Long R., 1968, *Combustion and Flames*, 12, 469
- Chyba C., Sagan C., 1992, *Nature*, 355, 125
- Contreras C. S., Salama F., 2013, *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 208
- Contreras-García J., Johnson E., Keinan S., Chaudret R., Piquemal J.-P., Beratan D., Yang W., 2011, *Journal of Chemical Theory and Computation*, pp 625–632
- Coustonis Athena and Salama A., Schulz B., Ott S., Lellouch E., Encrenaz T., Gautier D., Feuchtgruber H., 2003, *Icarus*, 161, 383
- Dangi B. B., Parker D. S. N., Yang T., Kaiser R. I., Mebel A. M., 2014, *Angewandte Chemie - International Edition*, 53, 4608
- Deamer D., Dworkin J., Sandford S., Bernstein M., Allamandola L., 2002, *Astrobiology*, 2, 371
- Duarte F., Toro-Labbé A., 2011, *Journal of Physical Chemistry A*, 115, 3050
- Durán R., Vöhringer-Martinez E., Toro-Labbé A., Herrera B., 2016, *Journal of Molecular Modeling*, 22
- Foresman J. B., Frisch A., 1996, *Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods Second Edition*. Gaussian Inc.
- Frenklach M., Feigelson E. D., 1989, *The Astrophysical Journal*, 341, 372
- Frisch M. J., et al., 2016, *Gaussian16, Revision B.01*
- Glavin D. P., Alexander C. M., Aponte J. C., Dworkin J. P., Elsila J. E., Yabuta H., 2018, *The Origin and Evolution of Organic Matter in Carbonaceous Chondrites and Links to Their Parent Bodies*. Elsevier Inc., doi:10.1016/B978-0-12-813325-5.00003-3, <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128133255000033>
- Groen J., Deamer D. W., Kros A., Ehrenfreund P., 2012, *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 42, 295
- Guzmán-Angel D., Gutiérrez-Oliva S., Toro-Labbé A., 2019, *Journal of Molecular Modeling*, 25
- Johnson E., Keinan S., Mori-Sánchez P., Contreras-García J., Cohen A., Yang W., 2010, *Journal of the American Chemical Society*, pp 6498–6506
- Kaiser R. I., 2002, *Chemical Reviews*, 102, 1309
- Kaiser R. I., Hansen N., 2021, *The Journal of Physical Chemistry A*, 125, 3826–
- Kaiser R. I., et al., 2010, *Faraday Discussions*, 147, 429
- Kaiser R. I., Parker D. S., Mebel A. M., 2015, *Annual Review of Physical Chemistry*, 66, 43
- Le Page V., Snow T. P., Bierbaum V. M., 2009, *The Astrophysical Journal*, 704, 274
- López-Puertas M., et al., 2013, *The Astrophysical Journal Astrophysical Journal*, 770
- Martins Z., 2018, *Life*, 8, 28
- Martins Z., et al., 2008, *Earth and Planetary Science Letters*, 270, 130
- Matute R. A., Pérez P., Chamorro E., Villegas-Escobar N., Cortés-Arriagada D., Herrera B., Gutiérrez-Oliva S., Toro-Labbé A., 2018, *Journal of Organic Chemistry*, 83, 5969
- McGuire B. A., Burkhardt A. M., Kalenskii S., Shingledecker C. N., Remijan A. J., Herbst E., McCarthy M. C., 2018, *Science*, 359, 202
- McGuire B. A., et al., 2021, *Science*, 371, 1265
- Mebel A. M., Kislov V. V., Kaiser R. I., 2008, *Journal of the American Chemical Society*, 130, 13618
- Millar T. J., 2015, *Plasma Sources Science and Technology*, 24
- Parker D. S. N., Kaiser R. I., 2017, *Chemical Society Reviews*, 46, 452
- Parker D. S. N., Zhang F., Kim Y. S., Kaiser R. I., Lander A., Kislov V. V., Mebel A. M., Tielens A. G. G. M., 2012, *The Proceedings of the National Academy of Science*, 109, 53
- Parker D. S. N., Kaiser R. I., Troy P., Ahmed M., Troy T. P., Ahmed M., 2014, *Angewandte Chemie - International Edition*, 53, 7740
- Politzer P., Murray J. S., Jaque P., 2013, *Journal of Molecular Modeling*, 19, 4111
- Salama F., 2008, in *Organic Matter in Space*. pp 357–365, doi:10.1017/S1743921308021960, <https://doi.org/10.1017/S1743921308021960>
- Smith I. W. M., Cockell C. S., Leach S., 2013, in , *Astrochemistry and Astrobiology*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp 1–33
- Thomas A., 1962, *Combustion and Flame*, 6, 46
- Thomas A. M., Lucas M., Yang T., Kaiser R. I., Fuentes L., Belisario-Lara D., Mebel A. M., 2017, *ChemPhysChem*, 18, 1971
- Tielens A., 2005, *The Physics and Chemistry of the Interstellar Medium*. Cambridge University Press, New York
- Tielens A., 2013, *Interstellar PAHs and Dust*. pp 500–548
- Tielens A. G. G. M., Peeters E., Bakes E. L. O., Spoon H. W. W., Hony S., 2004, in , Vol. 323, *ASP Conference Series*. pp 135–146
- Toro-Labbé A., 1999, *Journal of Physical Chemistry A*, 103, 4398
- Toro-Labbé A., Gutiérrez-Oliva S., Murray J. S., Politzer P., 2007, *Molecular Physics*, 105, 2619
- Toro-Labbé A., Gutiérrez-Oliva S., Murray J. S., Politzer P., 2008, *Journal of Molecular Modeling*, 15, 707
- Verstraete L., 2011, *EAS Publications Series*, 46, 415
- Villegas-Escobar N., Larsen (née Vilhelmsen) M. H., Gutiérrez-Oliva S., Hashmi A. S. K., Toro-Labbé A., 2017, *Chemistry - A European Journal*, 23, 13360
- Ward-Thompson D., Whitworth A. P., 2011, in , *An Introduction to Star Formation*. Cambridge University Press, Chapt. 1, pp 1–20
- Wolfire M. G., Tielens A. G. G. M., Hollenbach D., Kaufman M. J., 2008, *The Astrophysical Journal*, 680, 384
- Yang T., Troy T. P., Xu B., Kostko O., Ahmed M., Mebel A. M., Kaiser R. I.,

2016, *Angewandte Chemie - International Edition*, 55, 14983

Zhao Y., Truhlar D., 2008, *Theoretical Chemistry Accounts*, 120, 215

Zhao L., et al., 2018a, *Nature Astronomy*, 2, 413

Zhao L., et al., 2018b, *Nature Astronomy*, 2, 973

This paper has been typeset from a  $\text{\TeX}/\text{\LaTeX}$  file prepared by the author.

Paper Accepted