



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
Facultad de Ciencias Químicas
Magíster en Ciencias con Mención en Química

**ESTUDIO DE POSIBLES PRECURSORES COMUNES PARA LA
FORMACIÓN DE FORMAMIDA Y ACETAMIDA EN GRANOS
DE POLVO-HIELO DE AGUA**

Tesis presentada a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de
Concepción para optar al grado académico de Magíster en Ciencias con
Mención en Química

POR: Gabriela Sebastiana Silva Vera
Profesor Guía: Dr. Stefan Vogt Geisse

Marzo 2024
Concepción, Chile

©Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento.

Agradecimientos

Le agradezco a mi familia y a cada persona que ha estado a mi alrededor apoyándome durante este proceso. En especial le agradezco a mi madre la Dra. Angélica Vera por ser una gran inspiración y soporte, al igual que a Erica y a Matías, por ser dos importantes pilares en mi vida.

Le agradezco a mi docente guía el Dr. Stefan Vogt por guiarme en el proceso de aprendizaje de astroquímica y química cuántica, al igual que sus palabras motivacionales, al igual que mi anterior compañera de laboratorio la Dra. Giulia Mia por ser un modelo a seguir.

Le agradezco a la Universidad de Concepción y a la Facultad de Ciencias Químicas ya que debido a la beca de excelencia académica logre llevar a cabo mis estudios dentro del programa, además de los apoyos económicos y financiamientos que recibí para la asistencia a congresos.

Finalmente me gustaría agradecer al Dr. Luis García, quien con sus palabras y apoyo fue quien me impulso a decidir continuar con mis estudios de postgrado en química. Somos cientos y quizás miles quienes agradecemos sus enseñanzas.

Índice

Índice de tablas	vii
Índice de figuras	ix
Resumen	x
Abstract	xi
1. Introducción	1
2. Marco teórico y revisión bibliográfica	4
2.1. Formamida, Acetamida y su posible conexión	4
2.2. Los posibles mecanismos de reacción - La fase gas	5
2.3. Los posibles mecanismos de reacción - Los granos de polvo- hielo	8
3. Hipótesis y objetivos	13
3.1. Hipótesis	13
3.2. Objetivo general	13
3.3. Objetivos específicos	14
4. Metodología	16
4.1. Química Cuántica y Métodos computacionales	16
4.1.1. La aproximación de Born-Oppenheimer y el méto- do variacional	16

4.1.2.	Métodos basados en DFT	19
4.2.	Benchmarking	20
4.3.	Modelos de hielos interestelares y distribuciones de energías de unión	21
4.4.	Exploración de superficies de energía potencial	23
5.	Resultados	29
5.1.	El sistema modelo: gas y dímero de agua	29
5.1.1.	La reacción de HCN + ·OH para formar formamida	30
5.1.2.	La reacción de H ₂ O + ·CN para formar formamida	36
5.1.3.	La reacción de CH ₃ CN + ·OH para formar acetamida	42
5.1.4.	Comparación de los sistemas modelo	47
5.2.	Sitios de unión en el ASW-22	50
5.2.1.	Sitios de unión para la molécula de HCN	51
5.2.2.	Sitios de unión para la molécula de CH ₃ CN	53
5.3.	Sistema ASW-22	56
5.3.1.	HCN + ·OH en ASW-22	57
5.3.2.	H ₂ O + ·CN en ASW-22	61
5.3.3.	CH ₃ CN + ·OH en ASW-22	66
5.3.4.	Comparación de las reacciones ASW-22	69
6.	Discusión	72
6.1.	Especies radicales y posibles rutas de reacción	72
6.2.	La reacción de HCN + ·OH y su viabilidad	73
6.3.	La reacción de H ₂ O + ·CN y su viabilidad	76
6.4.	La reacción de CH ₃ CN + ·OH y su viabilidad	78

7. Conclusiones

80

Índice de tablas

1.	Distancias interatómicas de interés para las reacciones de HCN + \cdot OH y CH ₃ CN + \cdot OH en el dímero de agua (Distancias en Å).	48
2.	Barreras energéticas y energías de reacción en el dímero de agua para las reacciones de HCN y CH ₃ CN. Energías en kJ/mol.	49
3.	Barreras energéticas y energías de reacción en el ASW-22 para las reacciones de HCN y CH ₃ CN. Energías en kJ/mol.	70

Índice de figuras

1.	Procesos de superficie. Fuente: Cuppen et al ¹²	3
2.	Sistema de relé de hidrógeno dependiente de la posición de las moléculas de agua. Fuente: Rimola et al. ¹⁴	8
3.	Reacciones Radical-Neutro para la formación de formamida.	13
4.	Reacciones Radical-Neutro para la formación de acetamida.	14
5.	Pasos de formación de formamida a partir de HCN	15
6.	Pasos de formación de formamida a partir de $\cdot\text{CN}$	15
7.	Pasos de la formación de acetamida a partir de CH_3CN	15
8.	Molécula de HCN en un sitio de unión del clúster de 22 moléculas de agua.	21
9.	Primera y última geometría de un muestreo de $\cdot\text{OH}$ sobre el reactante HCN	25
10.	Estructura tentativa del TS y gráfico de distancia vs energía para el scan relajado de los átomos de carbono y oxígeno. El punto más alto en la curva corresponde a la estructura tentativa.	26
11.	Ejemplo de IRC en la SEP. Traducido de: https://www.molphys.org/orca_tutorial_2020/en/irc_path.html	28
12.	Pasos de la reacción de $\text{HCN} + \cdot\text{OH}$ en la fase gas. Calculado con BhandHlyp/def2-svp (Distancias en Å).	32
13.	Energías para la reacción $\text{HCN} + \cdot\text{OH}$ en el sistema modelo. Dímero de agua en rojo y sistema gas en verde. Calculado con BMK-D3BJ/def2-tzvp (kJ/mol).	33
14.	Pasos de la reacción de $\text{HCN} + \cdot\text{OH}$ en el dímero de agua. Calculado con BhandHlyp/def2-svp (Distancias en Å).	34
15.	Pasos de la reacción de $\text{H}_2\text{O} + \cdot\text{CN}$ en la fase gas. No fue posible encontrar las geometrías del paso 1. Calculado con BhandHlyp/def2-svp (Distancias en Å).	38
16.	Energías para la reacción $\text{H}_2\text{O} + \cdot\text{CN}$ en el sistema modelo. Dímero de agua en rojo y sistema gas en verde. Calculado con BMK-D3BJ/def2-tzvp (kJ/mol).	39
17.	Pasos de la reacción de $\text{H}_2\text{O} + \cdot\text{CN}$ en el dímero de agua. Calculado con BhandHlyp/def2-svp (Distancias en Å).	40
18.	Pasos de la reacción de $\text{CH}_3\text{CN} + \cdot\text{OH}$ en la fase gas. Calculado con BhandHlyp/def2-svp (Distancias en Å).	44

19.	Energías para la reacción $\text{CH}_3\text{CN} + \cdot\text{OH}$ en el sistema modelo. Dímero de agua en rojo y sistema gas en verde. Calculado con BMK-D3BJ/def2-tzvp (kJ/mol).	45
20.	Pasos de la reacción de $\text{CH}_3\text{CN} + \cdot\text{OH}$ en el dímero de agua. Calculado con BhandHlyp/def2-svp (Distancias en Å).	46
21.	Energías de unión para el HCN.	51
22.	Sitios de unión para el cianuro de hidrógeno (HCN) (Distancias en Å).	53
23.	Energías de unión para el CH_3CN	54
24.	Sitios de unión para el acetonitrilo (CH_3CN)(Distancias en Å).	55
25.	Productos I2 para cada reacción estudiada.	57
26.	Reacción de $\text{HCN} + \cdot\text{OH}$ en el ASW-22. Calculado con BhandHlyp/def2-svp (Distancias en Å).	58
27.	Gráfico de energías para la reacción $\text{HCN} + \cdot\text{OH}$. Energías para el dímero de agua en rojo y para el sistema ASW-22 en azul. Calculado con BMK-D3BJ/def2-tzvp (kJ/mol).	59
28.	Gráfico de energías para la reacción $\text{H}_2\text{O} + \cdot\text{CN}$. Energías para el dímero de agua en rojo y para el sistema ASW-22 en azul. Sistema modelo presenta las especies I1.a y I1.b, pero no se calculó su barrera. Tampoco presenta las especies "1.5". Calculado con BMK-D3BJ/def2-tzvp (kJ/mol).	62
29.	Reacción de $\text{H}_2\text{O} + \cdot\text{CN}$ en el ASW-22. Calculado con BhandHlyp/def2-svp (Distancias en Å).	63
30.	Gráfico de energías para la reacción $\text{CH}_3\text{CN} + \cdot\text{OH}$. Energías para el dímero de agua en rojo y para el sistema ASW-22 en azul. Especies TS1.5 e I1.5 solo se presentan en el sistema ASW-22. Calculado con BMK-D3BJ/def2-tzvp (kJ/mol).	66
31.	Reacción de $\text{CH}_3\text{CN} + \cdot\text{OH}$ en el ASW-22. Calculado con BhandHlyp/def2-svp (Distancias en Å).	67

Resumen

La formamida (NH_2CHO) en el medio interestelar (ISM) es de gran interés en la astroquímica por su relevancia como precursor biótico. Un estudio reciente de Ligterink et al.¹ apunta a una correlación entre las concentraciones de esta molécula y la acetamida ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$), posicionando a esta como otra especie de interés. En esta Tesis de Magíster se estudiaron dos posibles caminos de reacción radical-neutro para la formación de formamida a partir de la adición $\text{HCN} + \cdot\text{OH}$ y de la adición $\text{H}_2\text{O} + \cdot\text{CN}$, y un posible camino de formación para la acetamida a partir de la adición $\text{CH}_3\text{CN} + \cdot\text{OH}$. Este estudio computacional se llevó a cabo en la fase gas, en presencia de dos moléculas de agua y en un clúster de 22 moléculas de agua. Los métodos utilizados fueron BhandHlyp/def2-svp para los cálculos geométricos y BMK-D3BJ/def2-tzvp para los cálculos energéticos. De estas reacciones se distinguieron tres pasos; adición radical-neutra, tautomerización y extracción de un hidrógeno desde una molécula de agua. Se observó que las moléculas de agua presentan su mayor efecto catalítico durante la tautomerización gracias al relé de hidrógeno. En el clúster de agua solo se estudió la adición y tautomerización. Las reacciones de $\text{HCN} + \cdot\text{OH}$ para formar formamilo y $\text{CH}_3\text{CN} + \cdot\text{OH}$ para formar acetamilo son termodinámicamente viables en el ISM si y solo si la energía liberada por el primer paso exotérmico se logra transferir al resto de la reacción. La reacción de $\text{H}_2\text{O} + \cdot\text{CN}$ para formar formamilo no es viable en el clúster por presentar una barrera inicial de 70.6 kJ/mol.

Abstract

Formamide (NH_2CHO) in the interstellar medium (ISM) is of high interest in astrochemistry given its relevancy has a bio-precursor. A recent study by Ligterink et al.¹ points at a correlation between the concentrations of said molecule and acetamide ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$), putting it as a molecule of interest.

In this Master's thesis two possible radical-neutral formation paths were studied for formamide; the addition $\text{HCN} + \cdot\text{OH}$ and the addition $\text{H}_2\text{O} + \cdot\text{CN}$, and one for acetamide; the addition $\text{CH}_3\text{CN} + \cdot\text{OH}$. This computational study was done in the gas phase, in the presence of 2 non reactive water molecules and on a 22 water molecule cluster. The methods used in this work were BhandHlyp/def2-svp for the geometry calculations and BMK-D3BJ/def2-tzvp for the energy calculations.

From these reactions three steps were distinguished; radical-neutral addition, tautomerization and the extraction of a hydrogen from a water molecule. It was observed that the water molecules have a big catalytic effect during tautomerization thanks to h-relay. In the 22 water molecules system only the addition and tautomerization were studied. The $\text{HCN} + \cdot\text{OH}$ reaction to obtain formamyl and the $\text{CH}_3\text{CN} + \cdot\text{OH}$ reaction to obtain acetamyl are thermodynamically viable in the ISM only if the energy released in the first step is able to carry to the rest of the reaction. The $\text{H}_2\text{O} + \cdot\text{CN}$ reaction to obtain formamyl is not viable in the ice cluster given its 70.6 kJ/mol barrier for the first step.

1. Introducción

La mera existencia de moléculas simples en el espacio era inconcebible un siglo atrás, incluso para reconocidos y visionarios astrónomos, como Sir Eddington, quien mantenía la idea de que una vez disociada una molécula, los átomos jamás se volverían a encontrar en el medio interestelar (ISM).² Hoy en día se ha detectado la presencia de moléculas en una gran variedad de ambientes, principalmente en el ISM.³ Este estudio se centra en la formación de moléculas orgánicas complejas encontradas en el medio interestelar (iCOMs), en específico, formamida (NH_2CHO) y acetamida ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$). La formamida en particular ha suscitado un gran interés debido a evidencias experimentales que sugieren que pudo haber desempeñado un papel fundamental en el surgimiento de la vida en nuestro planeta.⁴⁻⁶ Esta observación nos plantea la intrigante posibilidad de que estas moléculas tuvieran su origen en el ISM y que posteriormente ingresaran a la Tierra a través de impactos de cometas u otros mecanismos. Por lo tanto, para comprender en profundidad el origen de la vida en nuestro planeta, resulta esencial investigar la complejidad molecular que puede desarrollarse en las condiciones del ISM.

En la actualidad, existe un debate acerca del mecanismo de formación de las iCOMs, que ha sido objeto de investigación en varios estudios.⁷⁻⁹ Esta discusión se centra en torno a dos paradigmas: el primero implica la formación de productos en la fase gaseosa, donde se producen dos tipos de reacciones fundamentales: la ion-molécula y las recombinaciones

disociativas. Estas reacciones carecen de barreras de activación y, por lo tanto, pueden ocurrir a temperaturas extremadamente bajas (alrededor de $\sim 10 - 20$ K).^{10,11} Sin embargo, se ha observado que este proceso por sí solo no es suficiente para explicar de manera eficiente la síntesis de todas las iCOMs.^{12,13}

El segundo paradigma se centra en las reacciones que ocurren en las superficies de los granos de polvo-hielo, los cuales desempeñan cuatro roles fundamentales en este proceso. En primer lugar, actúan como puntos de encuentro para las moléculas. En segundo lugar, permiten que la energía liberada por reacciones exotérmicas se disipe en las moléculas que componen la superficie de hielo. En tercer lugar, en sistemas densos ($\sim 10^4$ cm^{-3}) y a bajas temperaturas ($\ll 100$ K), se pueden formar capas moleculares sobre los granos, atrapando moléculas que, con el transcurso de largos periodos de tiempo ($\gtrsim 10^4$ años), pueden dar lugar a la formación de compuestos orgánicos complejos y volátiles.¹² Por último, un cuarto rol, propuesto recientemente por Rimola et al.,¹⁴ sugiere que los granos de hielo de agua podrían actuar como fuente de reactantes, un aspecto que será explorado con más detalle en este trabajo.

Las especies involucradas en las reacciones sobre los granos de polvo-hielo pueden atravesar cuatro procesos clave en su ciclo (Figura 1): (i) adsorción desde la fase gaseosa al grano de polvo-hielo, (ii) difusión a lo largo de la superficie, (iii) reacción y (iv) desorción desde la superficie. Además, estas especies pueden verse afectadas por la foto-disociación debido a la exposición a radiación ultravioleta.¹²

En este estudio no se examinan los aspectos cinéticos del sistema (como

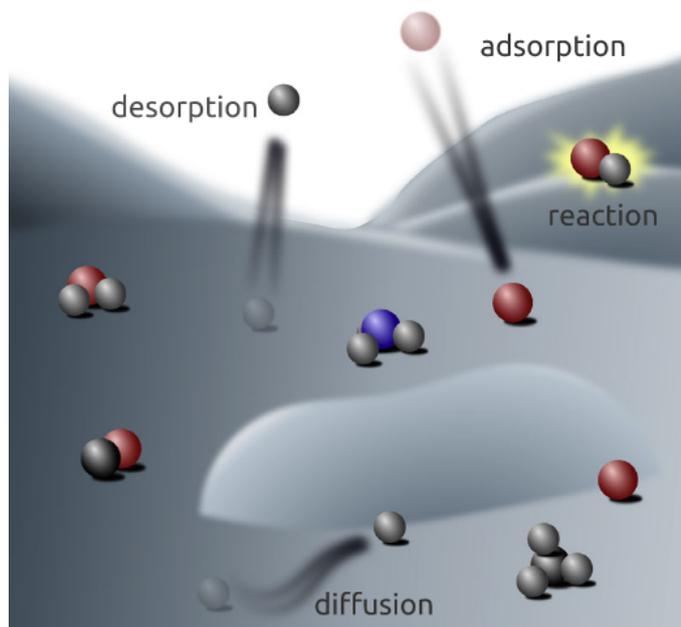


Figura 1: Procesos de superficie. Fuente: Cuppen et al¹²

son los fenómenos de superficie) ya que este trabajo posee un enfoque de energía potencial asociada a los distintos procesos, por lo que el enfoque radica en encontrar los mecanismos de reacción para los sistemas a estudiar, al igual que sus barreras energéticas y geometrías de equilibrio.

Así, este trabajo se centra en analizar la viabilidad de posibles caminos de reacción para formar formamida y acetamida sobre los granos de polvo-hielo por medio de métodos computacionales basados en técnicas de la teoría de la función de densidad (DFT).

2. Marco teórico y revisión bibliográfica

2.1. Formamida, Acetamida y su posible conexión

La primera molécula detectada en el ISM que contenía simultáneamente los elementos hidrógeno (H), carbono (C), nitrógeno (N) y oxígeno (O) fue la formamida (NH_2CHO), un descubrimiento que se remonta a 1971 cuando se emplearon microondas con el telescopio NRAO para su detección.¹⁵ Desde entonces, la formamida ha sido rutinariamente detectada en una amplia variedad de entornos interestelares.¹⁶⁻²³ La prevalencia de esta iCOM es de suma importancia en astroquímica, ya que representa la molécula más simple que contiene la potencialidad de un enlace peptídico. Desde la detección de la formamida, se ha identificado un conjunto diverso de iCOMs con estructuras peptídicas en el ISM. Entre estas moléculas se encuentra la acetamida ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$), la cual se teorizó en el trabajo original de su detección que podía ser producto de una reacción de formamida.²⁴ Lo notable es que en diversos entornos del ISM se han observado una conexión en las concentraciones de estas dos especies, dando como resultado una relación $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NH}_2 / \text{NH}_2\text{CHO}$ de aproximadamente 0.1. Este valor resulta excepcionalmente significativo al compararlo con otros que presenta la formamida, como con el acetaldehído (CH_3CHO), razón la cual presenta diferencias de dos o tres órdenes de magnitud en distintos entornos del ISM.¹

Estrechamente relacionado con este fenómeno, Öberg et al.²⁵ han infor-

mado que en la estrella MWC 480 se observó una razón de 0.5 entre las densidades de CH₃CN y HCN. Este hallazgo es especialmente relevante debido a que tanto CH₃CN como HCN pueden actuar como reactivos en la síntesis de acetamida y formamida, respectivamente. La correlación entre estas especies podría ser un factor clave en la relación observada entre la acetamida y la formamida en el ISM.

A partir de estos hechos se seleccionaron los reactivos de interés para este estudio: HCN como reactante de formamida y CH₃CN como reactante de la acetamida. Además, siguiendo un estudio por Rimola et al.,¹⁴ se estudió el reactivo radical ·CN para la formación de formamida.

2.2. Los posibles mecanismos de reacción - La fase gas

En la fase gas, los posibles caminos de reacción para la formación de formamida han sido ampliamente estudiados en el laboratorio²⁶⁻²⁸ y por medios computacionales.²⁹⁻³³

Uno de los primeros estudios computacionales realizados para la formación de formamida fue hecho por Oie et. al.,³² quienes proponen que la formación se lleva a cabo por la reacción de amoníaco con ácido fórmico (ecuación 1), con energías de 231 kJ/mol y 220 kJ/mol, valores no viables en el ambiente del ISM. Para que estos sean considerados viables, se esperan barreras menores a 50 kJ/mol.



En el pasado se ha propuesto una reacción similar con monóxido de carbono en vez de ácido fórmico (reacción 2) pero tanto estudios de descomposición experimentales²⁷ como computacionales³³ señalan que presenta una barrera energética extremadamente alta, con un valor de 310.9 kJ/mol.



Otra reacción prometedora es la adición de radicales hidrógeno a HNCO, pero estudios experimentales²⁸ apuntan a que, a bajas presiones, el producto de la reacción 4 es $\text{H}_2 + \text{HNCO}$. Paralelamente, estudios computacionales de descomposición³³ revelan que en ausencia de un tercer cuerpo que lo estabilice, el radical $\text{NH}_2\text{C}\cdot\text{O}$ se descompone en $\text{NH}_2 + \text{CO}$.



Recientemente la reacción 5 a ganado gran apoyo como un posible modelo para explicar las concentraciones de formamida en el ISM desde el estado gas.²⁹ Ésta posee una barrera energética de 73.2 kJ/mol,³⁴ un valor menor a otras reacciones estudiadas, pero aun así muy alta como para ser viable en el ISM.



En el caso de la acetamida, esta también presenta una serie de estudios en el laboratorio^{28,35} y por métodos computacionales.^{30,31,36-38} Uno de los posibles caminos de reacción es la reacción 6, con una barrera energética

de 108.696 kJ/mol,³⁶ resultando ser uno de los caminos más prometedores para su formación en la fase gas pero aún así mayor que lo requerido.



Yang y Pan³⁸ proponen una reacción (7) catalizada por una molécula de benceno, la cual resulta poco viable producto de presentar una barrera de 204.6 kJ/mol.



Halfen et al.³⁹ estudió una reacción de múltiples pasos para la formación de acetamida (8) la cual se encuentra impedida por poseer barreras de a lo menos 228 kJ/mol. Cabe destacar que la presencia de NH_2CHO como reactivo permite conectar dos mecanismos de reacción de formación de formamida y acetamida, aunque ninguno es realmente viable.



Estos estudios sugieren que las reacciones en fase gas por sí solas no proporcionan una explicación suficiente para las concentraciones detectadas de formamida y acetamida en el ISM. Por lo tanto este trabajo se enfoca específicamente en estudiar los posibles caminos de formación de estas moléculas en los granos de polvo-hielo.

2.3. Los posibles mecanismos de reacción - Los granos de polvo-hielo

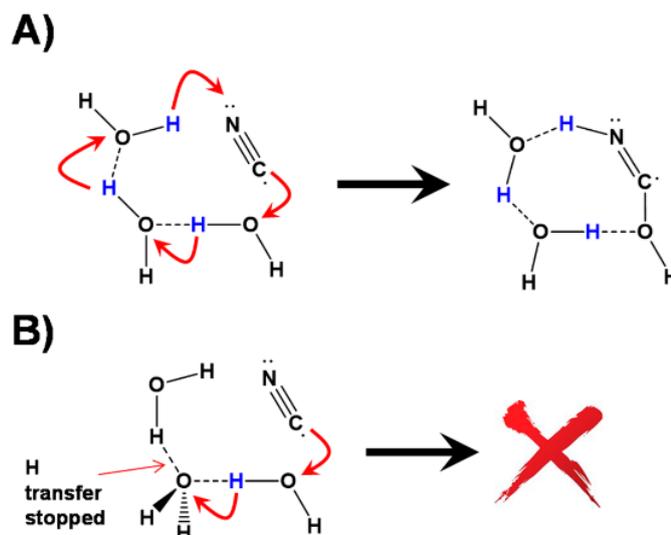


Figura 2: Sistema de relé de hidrógeno dependiente de la posición de las moléculas de agua. Fuente: Rimola et al.¹⁴

Los granos de polvo-hielo compuestos principalmente de agua son los más comunes en el ISM. Estos granos desempeñan un papel crucial en la astroquímica debido a un fenómeno catalítico ampliamente estudiado, conocido como relé de hidrógeno (H-relé) (Figura 2). En este proceso, se produce una cadena de transferencia de protones entre los reactantes y 2 a 4 moléculas de agua, dependiendo de la morfología del sitio de unión del clúster con el que interactúan los reactantes.⁴⁰ Sin embargo, es importante destacar que la geometría adecuada es esencial para que el H-relé tenga lugar; debe existir una cadena de enlaces de hidrógeno (o enlaces-H) desde el átomo a donar un hidrógeno al átomo a recibirlo, de lo contrario el relé

no se puede llevar a cabo (esquema B, Figura 2).

Uno de los primeros estudios computacionales para la formación de formamida fue llevada a cabo por Woon⁴¹ para la reacción 9 y 10 catalizada por cero, una y dos moléculas de agua para lograr una simulación aproximada del efecto de la superficie de hielo de agua. Para el primer paso se observó que la barrera energética se reduce a la mitad en presencia de dos moléculas de agua (de 178.2 kJ/mol a 87.0 kJ/mol). Para el segundo paso se observó una disminución menor pero significativa en presencia de una molécula de agua catalizadora (de 177.0 kJ/mol a 147.7 kJ/mol), el sistema con dos moléculas de H₂O no se calculó para este paso.

Este estudio es un gran ejemplo del efecto catalizador que puede tener el clúster de hielo de agua. Dicho esto, esta reacción resulta no viable para la formación de formamida debido a que posee barreras energéticas demasiado altas.



Rimola,¹⁴ estudió la reacción de capa cerrada de dos pasos (11 y 12) para la formación de formamida, donde una molécula de agua actúa como reactivo. Este cálculo computacional se llevó a cabo en un clúster de 33 moléculas de agua. Dicho autor descarta la reacción producto de tener una barrera energética con un valor de 166.9 kJ/mol, apoyando esta conclusión señalando un estudio experimental⁴² en el cual se calentó una mezcla de hielo de H₂O:HCN (1:0.4) de 40 K a 180K sin obtención de producto debido a que los componentes del hielo subliman antes de la formación de

cualquier producto.



Existe una reacción análoga para la formación de acetamida en la fase gas (13 y 14) propuesta por Foo et al.,³⁷ pero no existen estudios para esta reacción sobre granos de hielo.



Dentro del mismo trabajo mencionado con anterioridad, Rimola et al. proponen otra reacción de capa abierta compuesta por 3 pasos (15, 16 y 17) con una barrera prominente en el tercer paso (17) con un valor de 111.6 kJ/mol. Aun así, los autores indican que esta reacción es viable, ya que de acuerdo a estudios cinéticos informados dentro de esta publicación, este último paso (17) ocurre lo suficientemente rápido como para absorber la energía liberada por los dos pasos exotérmicos anteriores (15 y 16).

Adicionalmente, estos autores presentan un tercer paso alternativo; la formación de formamida gracias a un átomo de hidrógeno libre (18). Este camino ocurre sin barrera (espontáneo), siendo mucho más viable que 17. Pero este es completamente dependiente de la dirección en la que el átomo de hidrógeno libre interactúa con la molécula de $\text{NH}_2\text{C}\cdot\text{O}$, ya que si este se encuentra más cerca del átomo de nitrógeno que del carbono al momento

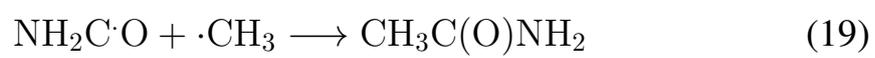
de reaccionar, ocurre una transferencia de hidrógeno desde el grupo NH al hidrógeno libre, resultando en la formación de $\text{H}_2 + \text{HNCO}$.



Finalmente, cabe mencionar que el hielo de 33 moléculas de agua creado por Rimola et al¹⁴ es un clúster *ad hoc*, creado al juntar de manera arbitraria dos clústers de 18 moléculas de agua y eliminando 3 de éstas. Como se verá más adelante, este método difiere del que se aplicó para los clústers de 22 moléculas de agua que se utilizaron en este estudio, donde los hielos se obtuvieron a partir de un modelo en el cual se simula el enfriamiento del clúster de agua desde 300 K a 10 K.⁴³ En el caso de la acetamida, esta ha sido extensivamente producida en el laboratorio^{35,44,45} pero hay una gran ausencia de estudios de mecanismos de formación sobre superficies de hielo.⁴⁴

Un posible camino de reacción propuesto por Ligterink et al.⁴⁴ es la reacción 19 la cual tiene como reactante una especie vista en reacciones de formación de formamida, $\text{NH}_2\text{C}\cdot\text{O}$. Cabe mencionar que no existen estudios computacionales para esta reacción por lo que su barrera energética

se desconoce.



3. Hipótesis y objetivos

3.1. Hipótesis

Las especies formamida y acetamida se pueden formar por reacciones radical-neutro sobre las superficies de hielo amorfo de manera viable en las condiciones de nubes densas interestelares.

3.2. Objetivo general

Explorar la superficie de energía potencial (SEP) para dos reacciones radical-neutro para la formación de formamida (Figura 3) y una reacción radical-neutro para la formación de acetamida (Figura 4), computar las energías de reacción y las energías de estado de transición sobre un modelo agua amorfa compuesto por 22 moléculas.

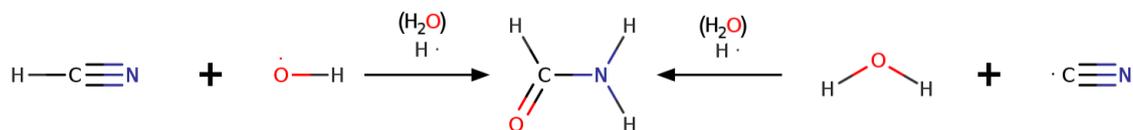


Figura 3: Reacciones Radical-Neutro para la formación de formamida.

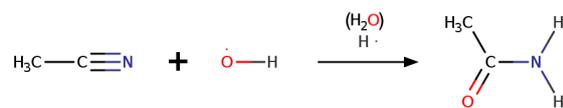


Figura 4: Reacciones Radical-Neutro para la formación de acetamida.

3.3. Objetivos específicos

1. Identificar un estado correspondiente a un modo de unión para los reactivos correspondientes a las reacciones radical-neutro en un clúster de agua amorfa con 22 moléculas de agua.
2. Utilizar la técnica de scan relajado para identificar las posibles geometrías de los estados de transición para la formamida (Figura 3), los cuales son optimizados y caracterizados.
3. Utilizar la técnica de scan relajado para identificar las posibles geometrías de los estados de transición para la acetamida (Figura 4), los cuales son optimizados y caracterizados.
4. Obtener los reactantes y productos de cada paso por medio de técnicas IRC o utilizando los modos normales vibraciones asociados al camino de reacción.
5. Calcular las barreras energéticas de los estados de transición para cada paso.

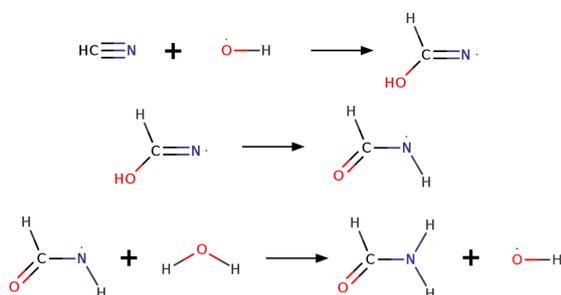


Figura 5: Pasos de formación de formamida a partir de HCN

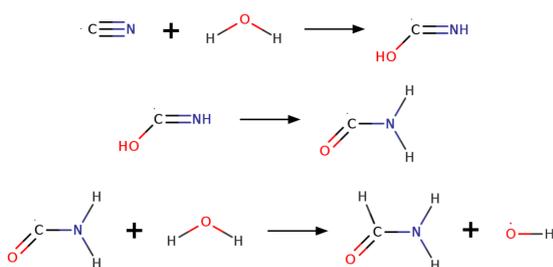


Figura 6: Pasos de formación de formamida a partir de $\cdot\text{CN}$

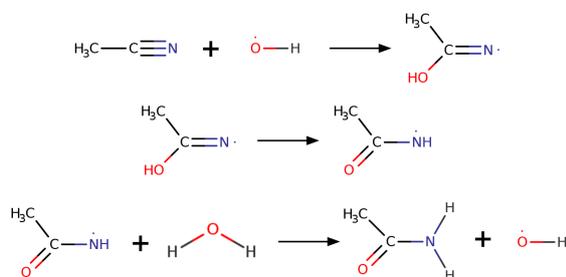


Figura 7: Pasos de la formación de acetamida a partir de CH_3CN

4. Metodología

4.1. Química Cuántica y Métodos computacionales

El objetivo de la química computacional es describir de la manera más exacta y precisa posible, dentro de los límites presentados por los recursos computacionales, la superficie de energía potencial (SEP), la cual nos permite caracterizar un sistema molecular y sus posibles estados. Existen distintos métodos para calcular esta, pero todas se rigen bajo una misma base: la aproximación de Born-Oppenheimer.

4.1.1. La aproximación de Born-Oppenheimer y el método variacional

Podemos definir el operador Hamiltoniano en base a la ecuación matemática 1, donde T corresponde a la energía cinética de la molécula y V a la energía potencial.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{NN} \quad (1)$$

La aproximación de Born-Oppenheimer (BO) propone que, ya que la masa del electrón es considerablemente más pequeña que la masa del núcleo, el electrón se mueve ordenes de magnitud más rápido que este último. Así, al momento de describir el estado de los electrones en una molécula, podemos despreciar la energía cinética de los núcleos en el espacio i.e. se

tratan como puntos estacionarios en el espacio.

Así, se describe el operador Hamiltoniano electrónico en la ecuación 2 y la energía potencial total del sistema en la ecuación 3:

$$\hat{H}_{\text{elec}} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} \quad (2)$$

$$E_{\text{total}} = \hat{H}_{\text{elec}} + \hat{V}_{NN} \quad (3)$$

Lamentablemente la aproximación BO no resulta suficiente para sistemas multielectrónicos, ya que no existe una solución exacta de la ecuación de Schrödinger electrónica debido a la existencia del potencial de repulsión interelectrónico.

Es por eso que se debe recurrir a métodos aproximados, como el método variacional. En este la energía aproximada obtenida será siempre mayor o igual a la energía exacta del sistema, $E_{\text{aprox}} \geq E_{\text{exacta}}$, esto resulta extremadamente ventajoso, ya que la optimización se transforma en un proceso iterativo en la búsqueda de un mínimo. En este método la función de onda multielectrónica se obtiene como producto de una serie de funciones de onda monoelectrónicas, las cuales a su vez son construidas por una sumatoria de funciones exponenciales, llamadas funciones base. Cada una de estas va acompañada de un coeficiente, el cual es el término que se optimiza para lograr encontrar los mínimos.

El método variacional más común es el método Hartree-Fock (HF). En este se construye una función de onda multielectrónica como un producto antisimétrico de una serie de funciones de onda monoelectrónicas (4) la cual toma la forma de una determinante de Slater. Esta contabiliza la repulsión

interelectrónica como un promedio, es decir, considera que el electrón se mueve por un campo electrónico producido por los otros electrones, despreciando la correlación instantánea que existe entre ellos.

$$\langle \psi(r_1, r_2, \dots, r_n) \rangle \approx \langle \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \dots \varphi_n(r_n) \rangle \quad (4)$$

Esto genera una sobre-estimación de la energía electrónica. Afortunadamente las soluciones obtenidas por HF pueden ser mejoradas de manera sistemática por métodos conocidos como post-HF:

1. Método CI (Configuration interaction): Es el más simple de los métodos post-HF y se basa en expresar la función de onda como una combinación lineal de determinantes de Slater. Estas determinantes de Slater extras corresponden a los estados excitados del sistema. No es posible llevar a cabo una expansión Full CI, producto de la generación de un número enorme de términos, por lo que debemos truncar la función en cierto número de excitaciones (mono excitado, doble excitado, triple excitado, etc). Esta función truncada no es consistente en tamaño, esto es, la energía del sistema con cuerpos no interactuantes es distinta a la sumatoria de las energías individuales de los cuerpos.
2. Teoría de las perturbaciones: Se agrega una serie de perturbaciones (en la forma de adiciones) al resultado obtenido por el método HF. La mayor debilidad de esta metodología es el hecho de que se desconoce si la energía resultante de esta aproximación es mayor o menor al valor exacto. El método de Coupled clúster (CC) introduce es-

tas excitaciones pero en la forma de expansión exponencial lo que asegura un escalamiento correcto con el número de electrones, y al mismo tiempo introduce términos acoplados que incluyen excitaciones de orden mayor. Este es en especial el caso para la derivación más popular de CC; CCSD(T), la cual, junto a una base extendida como aug-cc-pVTZ es considerada el estándar dorado en métodos basados en la función de onda. Pero esta es solo aplicable a sistemas con menos de 20 átomos producto de su costo computacional (El cual crece exponencialmente).

4.1.2. Métodos basados en DFT

El teorema central de esta teoría es que el estado base de energía de un sistema electrónico no degenerado está perfectamente definido por la densidad electrónica total $\rho(\mathbf{r})$ por medio de una funcional de la densidad exacta. Así, se puede definir la energía de un sistema como $E[\rho(\mathbf{r})]$. Debido a que las técnicas DFT utilizan únicamente $\rho(\mathbf{r})$, solo dependen de las 3 variables espaciales. A diferencia de las técnicas basadas en la función de onda que utilizan la posición de cada electrón individualmente, dependiendo así de $3N$ variables espaciales más N variables de espín, donde N es el número de electrones presentes. Gracias a esto, las técnicas DFT resultan computacionalmente más abordables y pueden ser aplicadas a sistemas moleculares más grandes. El problema de este método es que, a pesar de que su existencia puede ser matemáticamente probada, no se conoce la forma exacta de $E[\rho(\mathbf{r})]$, en específico, del funcional de intercambio-correlación

$E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$.

La búsqueda de una forma de aproximar este funcional es lo que da a la creación de una gran variedad de métodos DFT. Entre estos podemos encontrar las técnicas de DFT híbridas, las cuales incorporan una parte del intercambio exacto ($E_X[\rho(\mathbf{r})]$.) proveniente de HF a la funcional $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$.

4.2. Benchmarking

A diferencia de los métodos post-HF, los métodos DFT no pueden ser mejorados sistemáticamente. La efectividad de una determinada técnica DFT depende en gran medida de las propiedades específicas del sistema a estudiar.⁴⁰ Es por esto que llevar a cabo el proceso de Benchmarking es esencial. Este se lleva a cabo estudiando una versión simplificada del sistema con una técnica post-HF que pueda ser un buen punto de referencia, como CCSD(T). El proceso consiste en optimizar el sistema y calcular su energía con la o las técnicas post-HF de referencia y las técnicas DFT a estudiar. Para luego comparar los valores de energía y encontrar aquellas técnicas DFT con un mejor desempeño. En este trabajo se utiliza el benchmark realizado por Bovolenta et al. (Por publicar^a).

^a<http://repositorio.udec.cl/handle/11594/11612>

4.3. Modelos de hielos interestelares y distribuciones de energías de unión

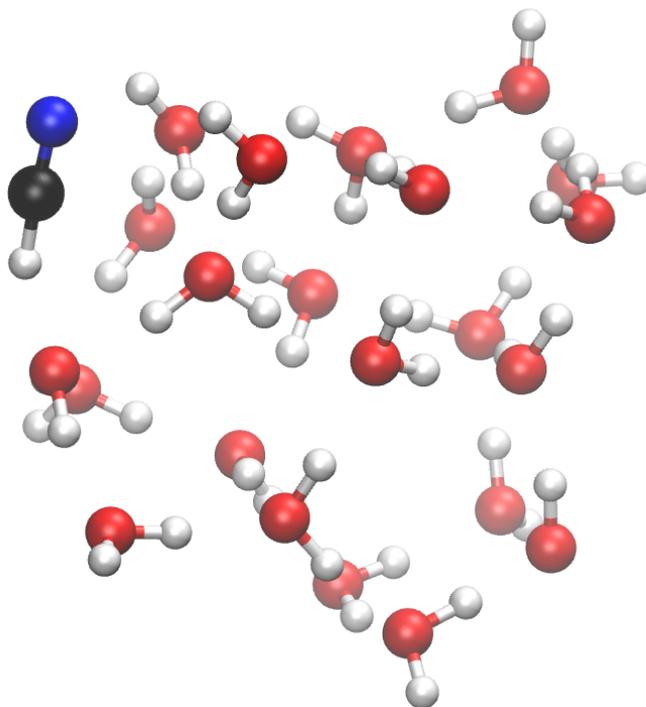


Figura 8: Molécula de HCN en un sitio de unión del clúster de 22 moléculas de agua.

Para simular las reacciones que ocurren en granos de polvo-hielo de agua se utilizan clústers de hielo amorfo compuesto por 22 moléculas de agua, los cuales fueron previamente modelados por Bovolenta et al.⁴³ utilizando BEEP (Binding Energy Evaluation Plataform)^b. Este proceso consistió en utilizar dinámica molecular para simular la orientación espacial de 22 moléculas de agua en condiciones de temperatura de 300 K, las cuales son enfriadas hasta ~ 10 K. Este tamaño permite tener una cantidad razonable

^b<https://github.com/QCMM/beep>

de sitios de unión únicos (entre 15 y 20 para cada clúster), caracterizados por la cantidad de enlaces-H disponibles para recibir y donar, mientras que al mismo tiempo es lo suficientemente pequeño como para utilizar técnicas de modelamiento de alto nivel.

Para encontrar los posibles sitios de unión para los reactantes de interés, se lleva a cabo un muestreo con una grilla semi-esférica centrada sobre la molécula a estudiar con el propósito de encontrar posibles estructuras reactantes. Por ejemplo, en el primer paso de la reacción de formación de formamida a partir de HCN se estudiará la adición del radical hidroxilo a la molécula de HCN unida al clúster de 22 moléculas de agua en un sitio de unión específico. Los criterios para la selección de sitios de unión se discuten en los resultados.

Para el muestreo de los reactantes, al igual que durante el proceso de la exploración de la SEP, se calcularon las geometrías utilizando el nivel de teoría BhandHLYP con una base DEF2-SVP, seleccionados en base a un benchmark desarrollado por Bovolenta et al.(por publicar^c). Esto concuerda con otros estudios que apuntan a que da excelentes resultados para aminoácidos al comparar los resultados con el modelo CCSD⁴⁶ y da geometrías muy similares a CCSD(T) para reactantes y productos en reacciones radical-neutro, aunque se alejan para geometrías de TS.⁴⁷ En base al mismo benchmark mencionado, se utilizó la técnica DFT BMK con la corrección D3BJ, junto con la base DEF2-TZVP para las energías de reacción y de TS.

^c<http://repositorio.udec.cl/handle/11594/11612>

4.4. Exploración de superficies de energía potencial

La exploración de la superficie de energía potencial (SEP) corresponde a la búsqueda de las geometrías y energías de cada parte de la reacción a estudiar. Los reactantes, productos e intermediarios representan los mínimos energéticos sobre de la superficie, mientras que los estados de transición se pueden encontrar como los puntos de silla (máximos en la dirección de la coordenada de reacción) que existen en el camino entre cada mínimo, ya que al representar estados donde se forman o rompen enlaces, presentan alta inestabilidad y por ende, altas energías.

Antes de poder llevar a cabo esta exploración sobre las superficies de hielos amorfos compuestos por 22 moléculas de agua (ASW-22) se lleva a cabo un estudio preliminar en los sistemas modelos: la reacción en la fase gas (los reactivos reaccionando en el vacío) y la reacción frente a dos moléculas de agua (dímero de agua) para aproximar el posible efecto del cluster en la reacción. Esto permite estudiar los mecanismos de reacción y como estos se ven afectados por la presencia de dos moléculas de agua, para así acercarnos al problema del ASW-22 con conocimiento preliminar. Los pasos involucrados para el estudio del SEP para el sistema modelo y el clúster completo serán explicados más adelante.

La exploración de la SEP en la ASW-22 comienza con la selección de los sitios de unión del clúster al cual los reactivos se unirán. En este trabajo la exploración se lleva a cabo en múltiples sitios de unión y para distintos reactivos, por lo que es deseable que esta búsqueda sea sistematizada.

Es por ello que se utilizó QCExplorer^d, una herramienta semiautomática desarrollada en el grupo QCMM de la Universidad de Concepción. Este es una secuencia de Jupyter-notebook basados en QCFractal^e, que permite entrelazar distintos programas de estructura electrónica y acceder a los resultados de una forma uniforme y simplificada.

Esta herramienta abarca todos los pasos involucrados en el análisis de las superficies (menos el muestreo), estos son:

I. Muestreo y optimización: Como se mencionó previamente en la subsección anterior, se modelaron los hielos consistentes de 22 moléculas de agua utilizando la plataforma BEEP. Esta plataforma no solo facilita la modelización de los hielos, sino que también permite explorar los posibles sitios de unión dentro del clúster por medio de un muestreo aleatorio sobre los sitios de unión previamente detectados. Cuando una molécula es adsorbida por una superficie existe una energía asociada a este proceso llamada energía de unión (EU) definida como: $EU = E_P - (E_{especie} + E_{clúster})$, donde E_P corresponde a la energía del sistema una vez que la especie es adsorbida, $E_{especie}$ es la energía de la especie aislada y $E_{clúster}$ corresponde a la energía del clúster aislado. Así, utilizando esta plataforma, se lleva a cabo el proceso de muestreo del reactivo no radical sobre la superficie del hielo (Figura 8) y se seleccionaron aquellos sitios de unión que presentan una configuración y una EU tal que permitan que la reacción a estudiar se lleve a cabo. Como el objetivo es que la especie se ad-

^d<https://github.com/QCMM/QCExplore>

^e<https://github.com/MolSSI/QCFractal>

sorba en la superficie y no reaccione, se lleva a cabo el muestreo con el reactivo no radical.

Posterior a esto se lleva a cabo el muestreo del reactivo radical sobre el reactivo neutro, para esto se define una distancia inicial a la cual se posicionará la molécula radical en ángulos al azar. Todo este proceso lleva finalmente a una estructura estable donde ambos reactivos se encuentran adsorbidos por la ASW-22 (Figura 9).

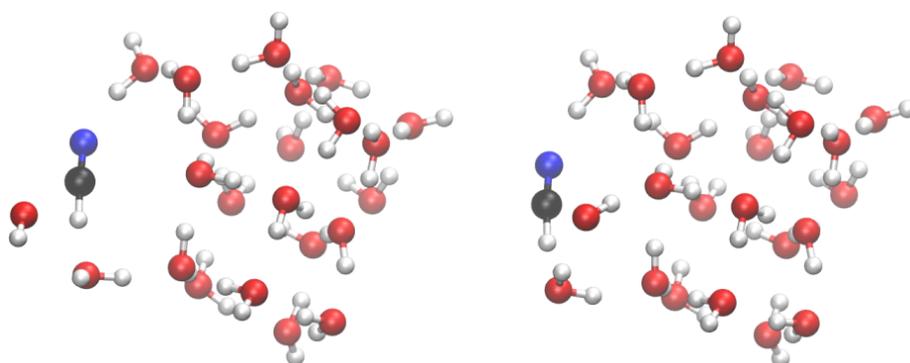


Figura 9: Primera y última geometría de un muestreo de $\cdot\text{OH}$ sobre el reactante HCN

II. Scan relajado y NEB: Para el segundo paso, que consiste en encontrar una aproximación a la geometría del estado de transición, existen dos posibles rutas:

a) Scan relajado: Consiste en modificar la distancia entre los dos átomos a formar o romper enlace en pequeños trazos (e.g. $0,03 \text{ \AA}$) y optimizar el resto del sistema (o relajar) mientras se congela la distancia entre los dos átomos de interés. Una vez hecho esto, se repite el proceso acercando lentamente las dos especies. Eso entrega una ruta entre los reactantes y los productos (estos últimos obteni-

dos una vez la distancia entre los reactantes llega a la distancia de enlace) la cual posee puntos intermedios de alta energía: el estado de transición (Figura 10).

b) NEB (Nudged elastic band): A diferencia del scan relajado, este proceso no solo requiere conocer la geometría de los reactantes, sino también la de los productos. Al tener información sobre ambas estructuras, se procede a determinar el camino de mínima energía entre ellas mediante interpolación lineal, al simular que la posición inicial y final de cada átomo se encuentran unidas por una banda elástica. Sin embargo, esto por sí solo genera resultados imprecisos ya que la trayectoria de un átomo podría encontrarse e intervenir con la de otro. Para solucionar esto, la técnica NEB toma también en cuenta las interacciones interatómicas del sistema. Así, la fuerza resultante entre el resorte de las bandas elásticas y las fuerzas intermoleculares definen el camino desde los reactantes hasta los productos, encontrando aquellos puntos de más alta energía.⁴⁸

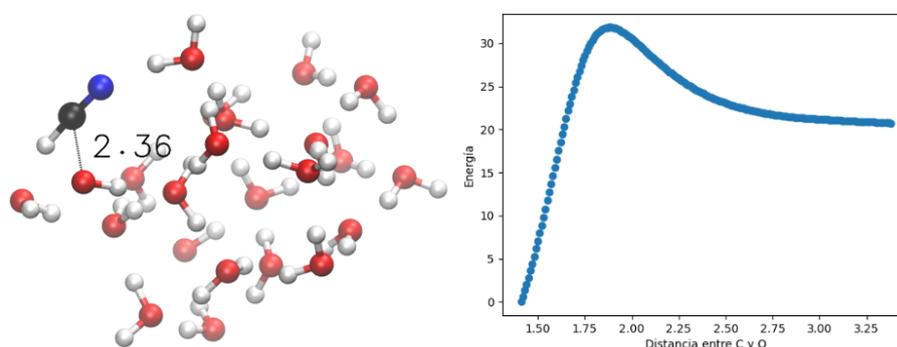


Figura 10: Estructura tentativa del TS y gráfico de distancia vs energía para el scan relajado de los átomos de carbono y oxígeno. El punto más alto en la curva corresponde a la estructura tentativa.

- III. Optimización del estado de transición (TS):** Una vez obtenida una aproximación de la geometría del estado de transición, esta se optimiza, buscando llegar al máximo de energía en el punto correspondiente en la SEP.
- IV. Cálculo de la matriz Hessiana del TS:** Con la geometría del TS, se procede al cálculo de su matriz Hessiana, cuyos valores propios proporcionarán las frecuencias del sistema. Para moléculas no lineales, esta cantidad será $3N - 6$, y para moléculas lineales, $3N - 5$, donde N representa la cantidad de átomos presentes en la molécula. En un estado de transición, se observará que una de estas frecuencias poseerá un valor imaginario, esta corresponde a la ruptura o formación de un nuevo enlace. También, en este paso se obtiene la energía del estado de transición.
- V. Caracterización del TS:** El siguiente paso corresponde a obtener los mecanismos de reacción y las geometrías aproximadas de los reactantes y productos. Para esto se utiliza la técnica de coordenada de reacción intrínseca (IRC) (Figura 11), en ésta se siguen los dos caminos con la pendiente más marcada desde el TS. Llegando así a dos mínimos correspondientes a las geometrías aproximadas de los reactantes y productos.
- VI. Optimización de reactantes y productos:** Se optimizan las geometrías optimizadas para obtener las geometrías finales de los reactantes y productos para confirmar que corresponden a aquellas con las que comenzó la reacción y obtener sus energías.

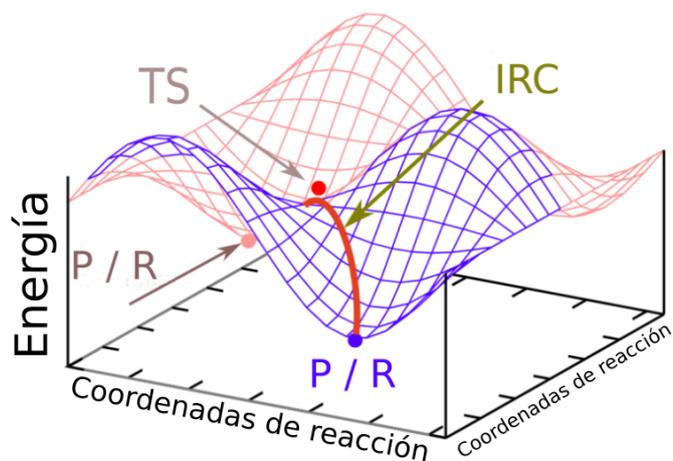


Figura 11: Ejemplo de IRC en la SEP. Traducido de: https://www.molphys.org/orca_tutorial_2020/en/irc_path.html.

VII. Cálculo de ΔE_{TS} y ΔE_{RXN} : Finalmente, podemos calcular la barrera energética de la reacción (ΔE_{TS}) con la ecuación $\Delta E_{TS} = E_{TS} - E_{reactantes}$. Esta nos informa sobre la viabilidad de la reacción en el ISM, ya que una barrera muy alta no permitirá que la reacción se lleve a cabo. También es posible calcular la energía de la reacción (ΔE_{RXN}) con la ecuación $\Delta E_{RXN} = E_{productos} - E_{reactantes}$. Esta nos informa sobre la energía total que consume o libera la reacción.

5. Resultados

En esta sección se presentan y discuten los resultados más relevantes. Primero, se informan las reacciones en el sistema modelo con el dímero de agua y en la fase gas. Este se llevó a cabo con la intención de obtener los mecanismos por los cuales estas reacciones se llevan a cabo. Se observarán en diferentes pasos de las reacciones el fenómeno de H-relé y las barreras de reacción. Segundo, se analizarán los sitios de unión de las moléculas neutras HCN y CH₃CN, presentando y analizando las energías de unión computadas de los más de 200 sitios presentados para cada molécula, al igual que la geometría de un sitio de alta y baja energía, más el sitio que se seleccionó para el estudio de las reacciones. Finalmente se estudian las reacciones en el ASW-22, donde se comparan los mecanismos y energías de estos sistemas con lo visto en el dímero de agua, buscando demostrar si la presencia del clúster de agua favorece las reacciones a estudiar.

5.1. El sistema modelo: gas y dímero de agua

En esta subsección se presentarán las configuraciones y perfiles energéticos de las reacciones estudiadas en la fase gas y en presencia de un dímero de agua. Finalmente, se compararán las reacciones de HCN + ·OH y CH₃CN + ·OH.

Todos los cálculos en esta subsección se llevaron a cabo utilizando el programa Gaussian16,⁴⁹ con el nivel de teoría BhandHlyp/def2-svp para las

geometrías y BMK-D3BJ/def2-tzvp para los cálculos energéticos en base a lo discutido en la sección de benchmarking.

5.1.1. La reacción de HCN + ·OH para formar formamida

La reacción en la fase gas

La reacción de HCN + ·OH estudiada en la fase gas (Figura 12) corresponde a una adición radical-neutra de un paso para formar el radical ácido metiminoico con el electrón desapareado localizado principalmente sobre el átomo de nitrógeno ($\cdot\text{NC}(\text{OH})\text{H}$) (paso 1), seguida de una tautomerización donde pasa desde el radical ácido metiminoico al radical formamilo con el grupo radical manteniéndose en el nitrógeno ($\cdot\text{NHC}(\text{O})\text{H}$) (paso 2). El último paso (paso 3) corresponde a la adición de un hidrógeno al formamilo, sustraído de una molécula de agua, dando como producto la especie neutra formamida ($\text{NH}_2\text{C}(\text{O})\text{H}$) y el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$). En su totalidad, esta reacción completa ocurre en 3 pasos, con 2 intermediarios I1 e I2.

El primer paso corresponde a la adición radical neutra: $\text{HCN} + \cdot\text{OH} \longrightarrow \cdot\text{NC}(\text{OH})\text{H}$. Esta presenta una distancia atómica de 3.23 Å entre el oxígeno y el carbono a formar un enlace en los reactantes (R), estabilizados por un enlace-H que es donado desde el carbono al oxígeno. Este enlace se rompe para llegar al estado de transición (TS1), con una distancia de 1.97 Å es un estado de transición tardío, con una configuración y distancia C-O (1.34 Å) más cercana al I1. El segundo paso corresponde a la tautomerización; $\cdot\text{NC}(\text{OH})\text{H} \longrightarrow \cdot\text{NHC}(\text{O})\text{H}$. En este proceso la distancia del enlace

O-H a romperse se alarga, y también ocurre una disminución en el ángulo $\angle\text{O-C-N}$, acercando el nitrógeno y el oxígeno hasta que el hidrógeno a transferir queda a la misma distancia de ambos átomos, generando un estado de transición (TS2) con distancias atómicas intermedias entre los estados I1 e I2. Una vez que se lleva a cabo dicha transferencia la molécula se relaja, abriéndose el ángulo $\angle\text{O-C-N}$ (I2).

En el tercer y último paso de esta reacción, una molécula de agua es agregada al sistema y se estabiliza por dos enlaces-H, uno siendo donado desde el nitrógeno al oxígeno del agua, y otro donado por esta misma molécula de agua al oxígeno del radical. En este paso un hidrógeno del agua es transferido al nitrógeno; $\cdot\text{NHC(O)H} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NH}_2\text{C(O)H} + \cdot\text{OH}$. La geometría inicial debe generar un enlace-H donado desde el agua al nitrógeno para llegar a la estructura del TS3. Este estado de transición es más cercano al producto (P) ya que este mantiene una orientación similar, con un enlace-H donado desde el nitrógeno al $\cdot\text{OH}$ (el hidrógeno enlazándose es el mismo transferido) y otro donado desde el radical hidróxido al oxígeno.

Energéticamente la reacción en la fase gas (Figura 13) posee una barrera baja en el primer paso, con un valor de 16.5 kJ/mol (considerando que una barrera energética viable en el ISM debe ser menor a 50 kJ/mol) y es altamente exotérmica, liberando 130.0 kJ/mol. Esta se contrasta con el segundo paso, el cual posee una alta barrera energética de 165.2 kJ/mol y es ligeramente endotérmica, absorbiendo 8.2 kJ/mol.

El tercer paso es considerado dentro de otra gráfica de energía ya que la adición de una molécula de agua extra cambia la energía total del sistema. Este paso posee una barrera más alta que el mínimo establecido, con un

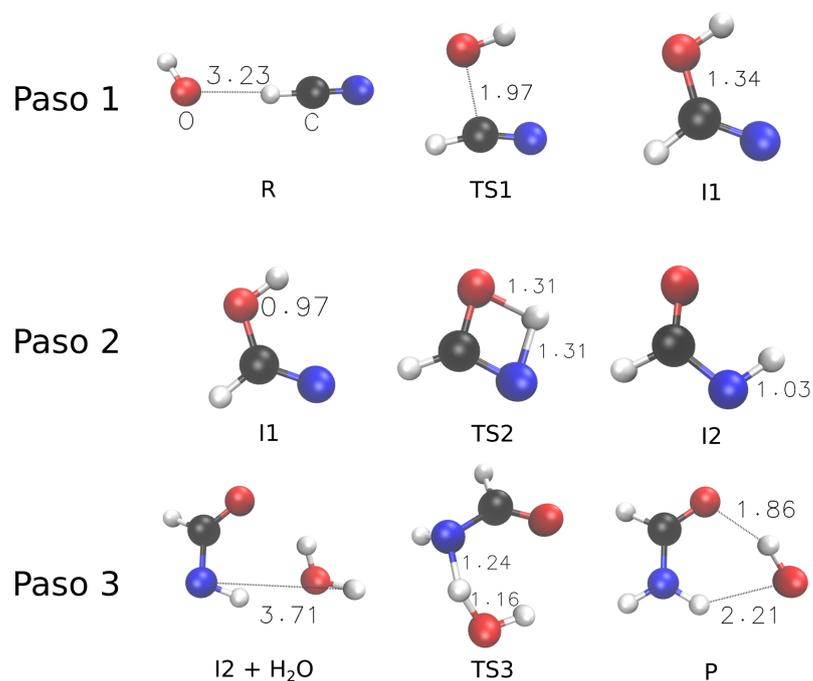


Figura 12: Pasos de la reacción de HCN + ·OH en la fase gas. Calculado con BhandHlyp/def2-svp (Distancias en Å).

valor de 64.9 kJ/mol y es levemente exotérmica liberando 5.3 kJ/mol de energía.

La reacción en el dímero de agua

La misma reacción estudiada en la fase gas también se estudió en la presencia de dos moléculas de agua (Figura 14), las cuales no participan como reactantes en la reacción, pero como se verá más adelante, pueden participar como catalizadores de H-relé en ciertos pasos. Esta reacción ocurre en tres pasos, adición del radical para formar ácido metiminoico (1), tautomerización para formar radical formamilo (2) y la adición de un hidrógeno extraído desde una molécula de agua para formar formamida (3).

El primer paso, correspondiente a la adición del radical hidróxido al HCN,

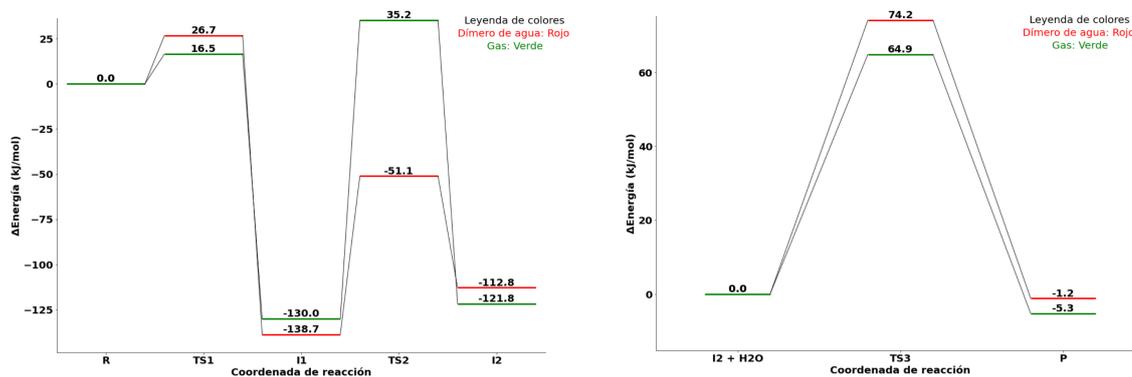


Figura 13: Energías para la reacción $\text{HCN} + \cdot\text{OH}$ en el sistema modelo. Dímero de agua en rojo y sistema gas en verde. Calculado con BMK-D3BJ/def2-tzvp (kJ/mol).

presenta un estado inicial (R) donde las especies se estabilizan por medio de una serie de enlaces de hidrógeno, donde cada molécula dona y recibe uno. Basado en las distancias atómicas, este paso presenta un estado de transición tardío. El resultado de este paso (I1) mantiene la cadena de enlaces-H.

Esta cadena de enlaces-H presentes en el I1 es clave para el paso dos, ya que es el prerequisite para que se pueda llevar a cabo el fenómeno catalítico de H-relé. Al igual que en la fase gas, este paso consiste en la tautomerización $\cdot\text{NC}(\text{OH})\text{H} \longrightarrow \cdot\text{NHC}(\text{O})\text{H}$, pero en este sistema, el hidrógeno no pasa directamente desde un átomo al otro, sino que ocurre una serie de transferencias de hidrógeno en la secuencia de enlaces-H; simultáneamente ocurre que el oxígeno de la molécula reactiva transfiere su hidrógeno a la molécula de agua con la que mantiene un enlace-H, paralelamente esta agua transfiere el hidrógeno a la otra molécula de agua adyacente, para que simultáneamente esta traspase el hidrógeno el cual mantiene un enlace-H donador con el nitrógeno. Esta sincronía en el movimiento de los hidróge-

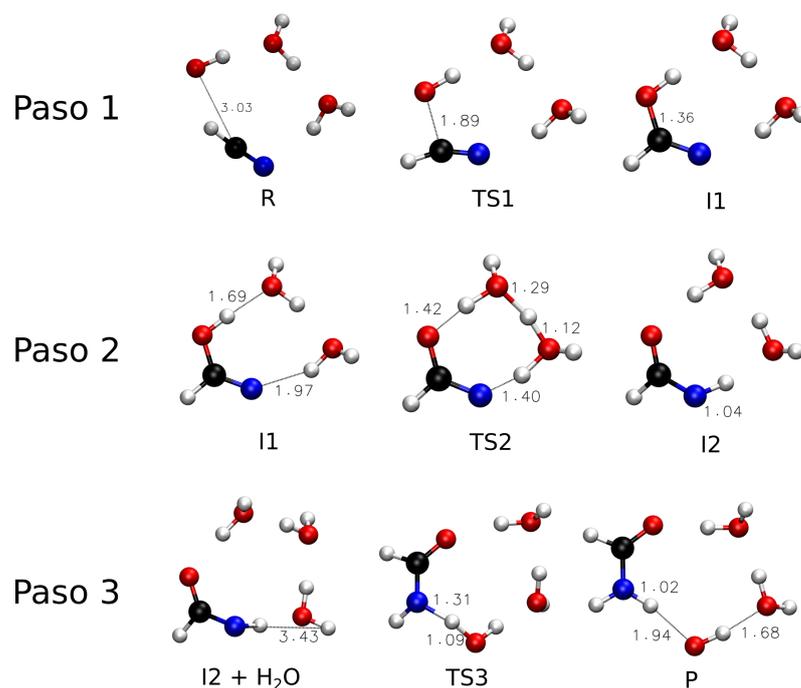


Figura 14: Pasos de la reacción de $\text{HCN} + \cdot\text{OH}$ en el dímero de agua. Calculado con BhandHlyp/def2-svp (Distancias en Å).

nos se puede evidenciar en las distancias de enlace del estado de transición (TS2), el cual a pesar de encontrarse más cercano al resultado del paso (I2) y ser un estado tardío, presenta distancias intermedias para todos los enlaces-H. El producto de este H-relé es I2, el cual continúa presentando una cadena de enlaces hidrógeno, pero ahora en un sentido invertido.

En el tercer paso, una molécula de agua extra es agregada al sistema para actuar como el reactivo. En la relajación del sistema, las moléculas se reordenaron en un nuevo ciclo de enlaces-H (I2 + H_2O). Esta sección de la reacción corresponde a la transferencia de un hidrógeno desde la molécula de agua reactiva al nitrógeno radical, para que esto sea posible es necesario un reordenamiento tal que la molécula de agua esté donando un enlace-H al nitrógeno (I2 + H_2O a TS3). Este estado de transición es tardío, ya que

adquiere la misma configuración que el producto (P).

En cuanto al análisis de energía (Figura 13), el primer paso es viable en el ISM con una barrera de 26.7 kJ/mol y es exotérmico, liberando 138.7 kJ/mol de energía. El segundo paso posee una barrera 87.6 kJ/mol y comportamiento endotérmico, absorbiendo 25.9 kJ/mol. El tercer y último paso presenta una barrera de 74.2 kJ/mol y una muy baja exotermicidad, liberando 1.2 kJ/mol.

Al comparar las reacciones del sistema gaseoso y del dímero, se observó que el primer paso ocurre por el mismo mecanismo, con la diferencia de que el sistema gaseoso presenta una mayor distancia atómica entre el carbono y oxígeno a enlazarse (3.23 Å vs 3.03 Å). En cuanto al perfil energético, ocurre un aumento de 10.2 kJ/mol en la barrera energética en presencia del dímero de agua y un aumento en la exotermicidad del paso, liberando 8.7 kJ/mol más.

En el segundo paso se observó una diferencia aún más notable entre estos dos sistemas, el sistema gas presenta una tautomerización que ocurre en una geometría estrecha en el ángulo $\angle\text{NCO}$, mientras que en presencia del dímero de agua, el mecanismo cambia a H-relé. Esto tiene un efecto notable en la barrera energética, disminuyéndola en 77.6 kJ/mol y en la endotermicidad de la reacción, absorbiendo 17.7 kJ/mol más energía.

Finalmente en el tercer paso, la presencia del dímero de agua aumenta la barrera energética en 9.3 kJ/mol. De esto se concluye que para la reacción de $\text{HCN} + \cdot\text{OH}$, para el primer y tercer paso la presencia del dímero de agua aumenta ligeramente las barreras energéticas, mientras que para aquellos pasos donde ocurre H-relé como el segundo paso, la barrera se

reduce considerablemente.

5.1.2. La reacción de $\text{H}_2\text{O} + \cdot\text{CN}$ para formar formamida

La reacción en la fase gas

La reacción de $\text{H}_2\text{O} + \cdot\text{CN}$ en la fase gas consiste en una adición radical para formar un radical de ácido metiminoico con el electrón desapareado localizado sobre el carbono ($\text{NHC}\cdot\text{OH}$) (paso 1), seguido de una tautomerización donde pasa el radical de ácido metiminoico al radical formamilo con el electrón desapareado localizado sobre el carbono $\text{NH}_2\text{C}\cdot\text{O}$ (paso 2), finalmente se agrega una molécula de agua extra al sistema, a la cual se le extrae uno de sus hidrógenos y se adiciona al formamilo, formando formamida ($\text{NH}_2\text{C}(\text{O})\text{H}$) y el radical hidroxilo (OH) (paso 3). En total, esta reacción ocurre en tres pasos, más una reacomodación molecular, teniendo así tres intermediarios; I1.a, I1.b y I2.

En el sistema gas no fue posible encontrar el estado de transición del primer paso (Figura 15), debido a la compleja geometría necesaria para esta reacción. En esta adición, se rompe un enlace O-H del agua y se generan dos enlaces nuevos, un enlace C-OH y un enlace N-H, así: $\text{H}_2\text{O} + \cdot\text{CN} \longrightarrow \text{NHC}\cdot\text{OH}$. Esto significa para la reacción en la fase gas, que los enlaces C-O y H-N deben formarse simultáneamente, generando una geometría estrecha.

El segundo paso consiste en la tautomerización; $\text{NHC}\cdot\text{OH} \longrightarrow \text{NH}_2\text{C}\cdot\text{O}$. En este paso, la distancia de enlace a romperse O-H se alarga, hasta llegar a una distancia media entre el oxígeno y el nitrógeno (TS2). Luego de esto,

la estructura se relaja hasta llegar a I2.

El tercer paso consiste en la adición de un hidrógeno al formamilo, proveniente de un agua; $\text{NH}_2\text{C}\cdot\text{O} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NH}_2\text{C}(\text{O})\text{H} + \cdot\text{OH}$. La molécula de agua mencionada se agrega al sistema y se estabiliza por un enlace-H siendo donado por el nitrógeno, quedando con sus dos hidrógenos apuntando al sentido contrario de la molécula. Para que se logre a cabo el intercambio, es necesario que se genere un enlace-H donativo desde esta agua hacia el carbono por lo que debe haber una reacomodación como la observada en TS3. La distancia atómica entre el carbono y el hidrógeno a formar enlace es casi idéntica a la de los P, evidenciando un estado de transición tardío. Finalmente, el sistema se relaja y el $\cdot\text{OH}$ interactúa con la molécula recibiendo dos enlaces-H, uno del carbono y otro del nitrógeno.

La viabilidad energética del primer paso de esta reacción en la fase gas no puede ser analizada ya que no se logró obtener la geometría debido de que el TS1 requería una configuración espacialmente impedida, al necesitar la formación simultánea del enlace C-O y N-H. Dicho esto, por motivos comparativos, la energía del sistema gas se graficó en la Figura 16 asumiendo que la energía de reacción del primer paso es igual a la energía encontrada por el dímero de agua.

El segundo paso presenta una barrera energética de 177.2 kJ/mol, no viable en el ISM, y posee un comportamiento exotérmico, liberando 99.4 kJ/mol de energía. Finalmente el tercer paso presenta una barrera de 110.0 kJ/mol y comportamiento endotérmico, con una energía de reacción de 109.1 kJ/mol.

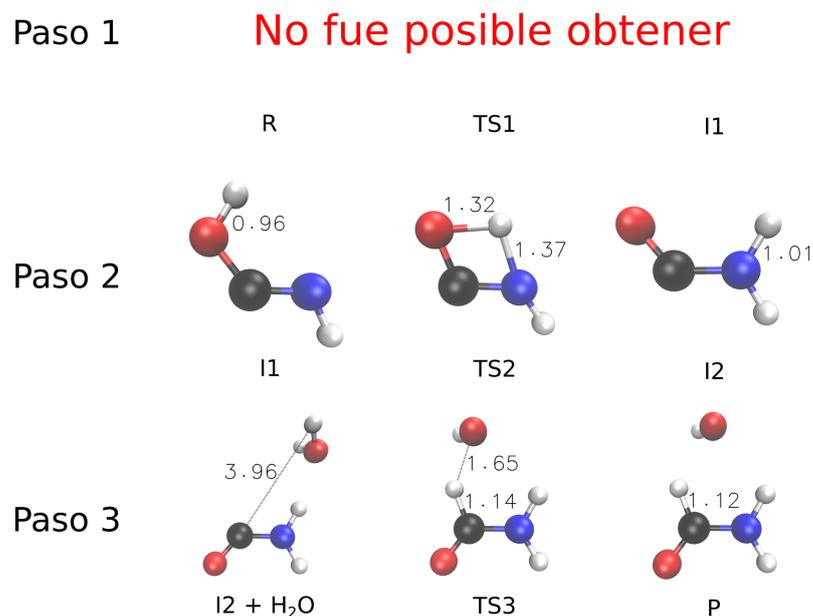


Figura 15: Pasos de la reacción de $\text{H}_2\text{O} + \cdot\text{CN}$ en la fase gas. No fue posible encontrar las geometrías del paso 1. Calculado con BhandHlyp/def2-svp (Distancias en Å).

La reacción en el dímero de agua

La misma reacción estudiada en la fase gas también se estudió en la presencia de dos moléculas de agua (Figura 17), las cuales no participan como reactantes en la reacción, pero como se verá más adelante, pueden participar como catalizadores de H-relé en ciertos pasos. Esta reacción ocurre en tres pasos, adición del radical para formar ácido metiminoico (1), tautomerización para formar radical formamilo (2) y la adición de un hidrógeno extraído desde una molécula de agua para formar formamida (3).

En el sistema del dímero de agua sí fue posible encontrar la geometría (Figura 17) y energías del paso uno. En este las moléculas de agua (una reactiva y dos catalizadoras) se ordenan por una serie de enlaces-H. Como se mencionó en la fase gas para este paso, esta unión consiste en la forma-

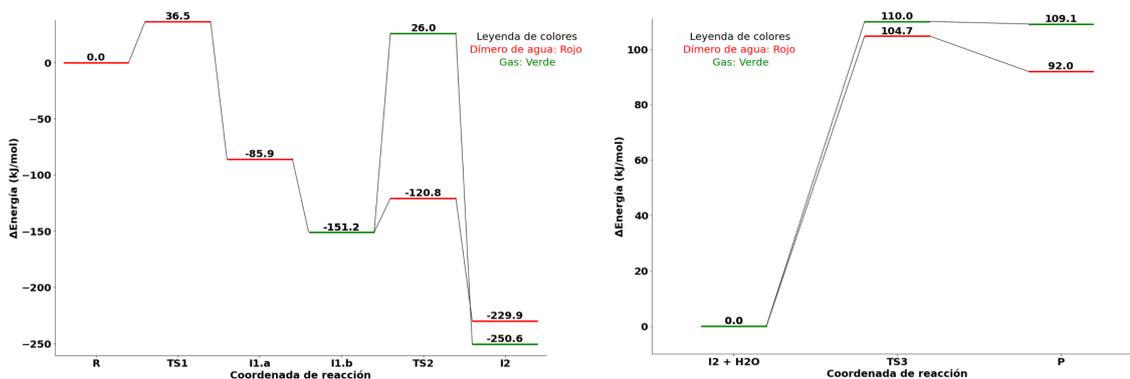


Figura 16: Energías para la reacción $\text{H}_2\text{O} + \cdot\text{CN}$ en el sistema modelo. Dímero de agua en rojo y sistema gas en verde. Calculado con BMK-D3BJ/def2-tzvp (kJ/mol).

ción simultánea del enlace C-O y N-H, lo cual puede observarse en TS1, donde sincrónicamente a la unión del carbono y el oxígeno, el hidrógeno de la molécula de agua reactiva es transferido a la molécula de agua catalizadora a la cual le estaba donando un enlace-H, llevando a cabo así un H-relé.

El paso dos consiste en la tautomerización catalizada por H-relé. Como se ha mencionado anteriormente, para que pueda ocurrir este fenómeno catalítico es necesario que exista una serie de enlaces-H comenzando desde el átomo que donará un hidrógeno al átomo que lo recibirá. Para el paso dos la estructura I1.a presentada en la Figura 17 no cumple con este requisito, por lo que debe haber una reacomodación molecular $\text{I1.a} \rightarrow \text{I1.b}$. El estado de transición de esta tautomerización presenta distancias de enlaces más cercanas a las de I2, evidenciando que el TS2 tardío.

El tercer paso consiste en la adición de un hidrógeno, extraído desde una molécula de agua reactiva la cual se agrega al sistema, provocando una

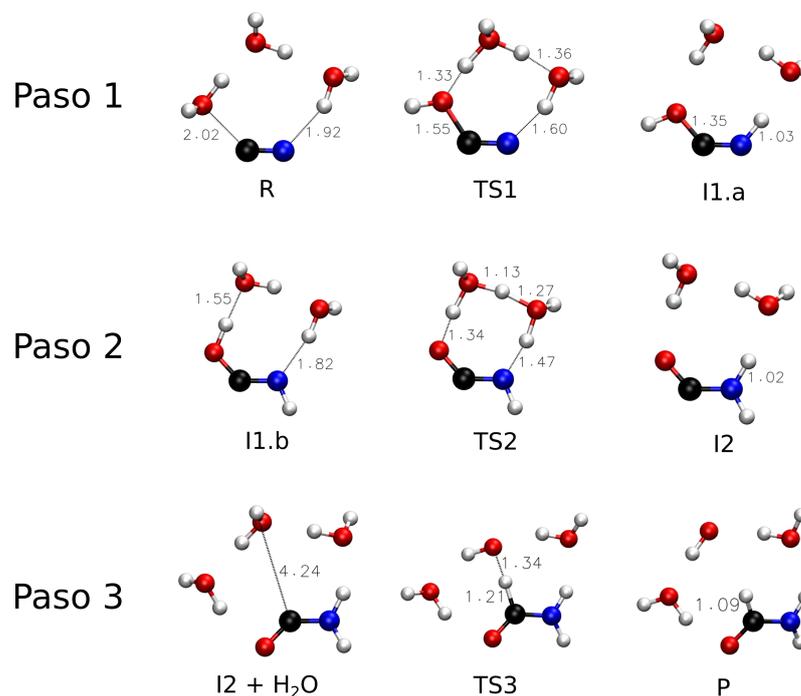


Figura 17: Pasos de la reacción de $\text{H}_2\text{O} + \cdot\text{CN}$ en el dímero de agua. Calculado con BhandHlyp/def2-svp (Distancias en Å).

reacomodación del resto de las moléculas, formando un ciclo de enlaces-H. Como en esta especie de formamilo el radical se encuentra posicionado en el carbono ($\text{NH}_2\text{C}\cdot\text{O}$), este reaccionará con la molécula de agua en medio de la cadena de enlaces-H.

Así, esta reacción posee una distancia atómica de 4.24 Å entre el carbono e hidrógeno a formar enlace en la estructura inicial ($\text{I2} + \text{H}_2\text{O}$). Para llegar al estado de transición ocurre un ligero giro en la molécula de agua reactiva, donde se acerca al carbono sin romper ninguno de sus enlaces-H. Dada la distancia presente en TS3 este es un estado de transición tardío. Finalmente el producto (P) mantiene el ciclo de enlaces de hidrógeno.

En cuanto al análisis energético, el primer paso presenta una barrera de 36.5 kJ/mol, un valor viable en el ISM, y actividad exotérmica, liberando

85.9 kJ/mol. El paso desde I1.a \rightarrow I1.b ocurre como un proceso exotérmico, liberando 65.3 kJ/mol. El segundo paso posee una barrera de 30.4 kJ/mol y comportamiento exotérmico, liberando 78.7 kJ/mol. Finalmente, el paso 3 presenta una barrera de 104.7 kJ/mol y es de naturaleza endotérmica, absorbiendo 92.0 kJ/mol de energía.

Al comparar el sistema en la fase gas con el sistema en el dímero de agua se evidencia que el paso dos ocurre por un mecanismo completamente distinto; el H-relé presente en el sistema con el dímero de agua no solo permite que la tautomerización ocurra con una geometría más relajada, sino que también reduce la barrera energética considerablemente, desde 177.2 kJ/mol a 30.4 kJ/mol, una barrera casi seis veces más pequeña, reflejando la capacidad que posee el H-relé en cambiar la viabilidad de una reacción en el ISM.

El tercer paso se lleva a cabo de manera muy similar para los dos sistemas, ambos presentan una gran distancia inicial entre el hidrógeno y carbono a formar enlace, donde requieren una reacomodación en la configuración para llegar al estado de transición, el cual es un TS tardío, evidenciado por la conformación y distancias atómicas. La fase gas presenta un TS3 con un comportamiento tardío más marcado, ya que el enlace C-H tiene una diferencia de 0.02 Å entre TS3 y P. Energéticamente también son similares, con una barrera 5.3 kJ/mol más pequeña para el dímero de agua, al igual que un comportamiento menos endotérmico, absorbiendo 17.1 kJ/mol menos. No es posible comparar el paso uno ya que no fue posible encontrar las estructuras de éste para el sistema en la fase gas.

5.1.3. La reacción de $\text{CH}_3\text{CN} + \cdot\text{OH}$ para formar acetamida

La reacción en la fase gas

La reacción de $\text{CH}_3\text{CN} + \cdot\text{OH}$ estudiada en la fase gas (Figura 18) corresponde a una adición radical-neutra de un paso para formar el radical de ácido etiminoico, con el electrón desapareado localizado principalmente sobre el átomo de nitrógeno ($\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{N}\cdot$) (paso 1), seguida de una tautomerización donde pasa desde el radical de ácido etiminoico al radical acetamilo con el grupo radical en el nitrógeno ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{N}\cdot\text{H}$) (paso 2). El último paso (paso 3) corresponde a la adición de un hidrógeno al acetamilo, sustraído de una molécula de agua, dando como producto la especie neutra acetamida ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$) y el radical hidroxilo (OH). En su totalidad, esta reacción completa ocurre en 3 pasos, con 2 intermediarios I1 y I2. El primer paso de esta reacción (Figura 18) corresponde a la adición radical-neutral para formar un radical de ácido etiminoico: $\text{CH}_3\text{CN} + \cdot\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{N}\cdot$. Este paso comienza con una conformación lineal, donde el radical $\cdot\text{OH}$ se encuentra donando un enlace-H al nitrógeno del acetonitrilo (CH_3CN), presentando una distancia de 4.14 Å entre el oxígeno y el carbono a formar enlace. Esta estructura es lejana tanto en conformación como en distancias atómicas al estado de transición (TS1), donde el radical hidroxilo se acomoda paralelo a la molécula de CH_3CN , similar a la conformación que presenta el resultado del paso 1 (I1), evidenciando un estado de transición tardío. El segundo paso corresponde a una tautomerización desde el oxígeno hasta el nitrógeno para obtener el radical acetamilo: $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{N}\cdot \longrightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{N}\cdot\text{H}$. En este proceso la distancia del

enlace O-H a romperse se alarga, y el ángulo $\angle\text{O-C-N}$ se estrecha, posicionando al hidrógeno a ser intercambiado a una distancia media de ambas moléculas (TS2). El paso finaliza con un acercamiento entre el nitrógeno y el hidrógeno, al igual que la relajación del ángulo $\angle\text{O-C-N}$ (I2) En el tercer paso corresponde a la adición de un hidrógeno al acetamilo extraído desde una molécula de agua para formar acetamida: $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{N}\cdot\text{H} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NH}_2 + \cdot\text{OH}$. La molécula de agua reactiva añadida se relaja en el sistema donando un enlace-H a el oxígeno del $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{N}\cdot\text{H}$ y recibiendo un enlace-H del nitrógeno. Esta configuración inicial (I2 + H_2O) no permite que se lleve a cabo la transferencia de un hidrógeno entre la molécula de agua y el átomo de nitrógeno, por lo que ocurre un reacomodamiento para llegar al estado de transición (TS3), donde es la molécula de agua quien está donando un enlace-H al nitrógeno. Dada que esta configuración es similar al producto (P), se evidencia que TS3 corresponde a un estado de transición tardío. Finalmente el sistema se relaja, donde el radical $\cdot\text{OH}$ recibe un enlace-H desde el nitrógeno y dona uno al oxígeno de la acetamida. Energéticamente (Figura 19), el paso 1 presenta una barrera de 27.0 kJ/mol, viable en el ISM, y comportamiento exotérmico, liberando 108.1 kJ/mol de energía. El segundo paso presenta una barrera más prominente, con un valor de 154.7 kJ/mol y actividad exotérmica liberando 103.0 kJ/mol. En el tercer paso donde se agrega una molécula de agua reactiva, se observó una barrera de 71.5 kJ/mol y comportamiento ligeramente endotérmico, absorbiendo 2.3 kJ/mol de energía.

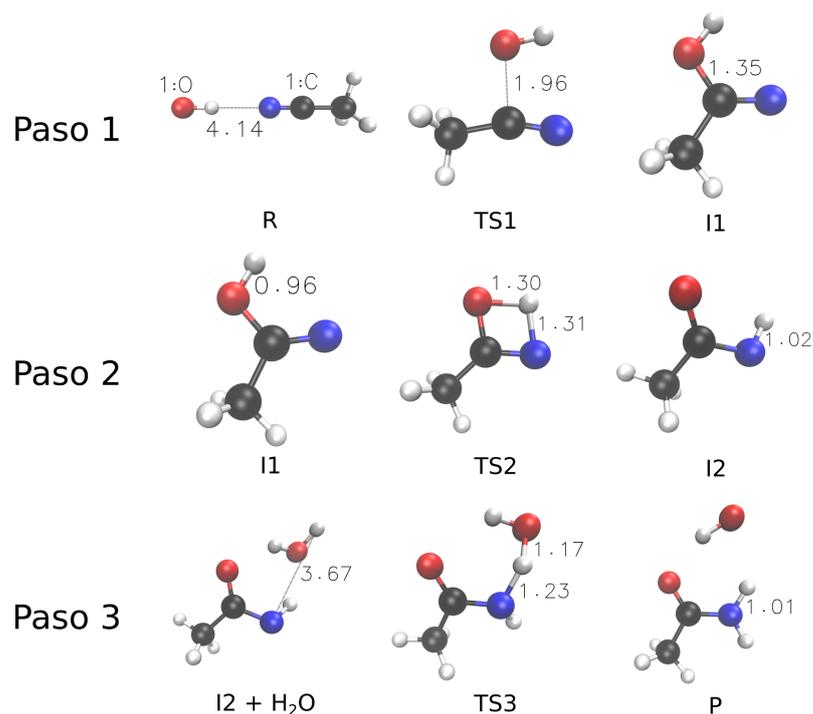


Figura 18: Pasos de la reacción de $\text{CH}_3\text{CN} + \cdot\text{OH}$ en la fase gas. Calculado con BhandHlyp/def2-svp (Distancias en Å).

La reacción en el dímero de agua

La misma reacción estudiada en la fase gas también se estudió en la presencia de dos moléculas de agua (Figura 20), las cuales no participan como reactantes en la reacción, pero como se verá más adelante, pueden participar como catalizadores de H-relé en ciertos pasos. Esta reacción ocurre en tres pasos, adición del radical para formar ácido etiminoico (1), tautomerización para formar radical acetamilo (2) y la adición de un hidrógeno extraído desde una molécula de agua para formar acetamida (3). El primer paso corresponde a la adición de $\cdot\text{OH}$ del CH_3CN para formar un radical del ácido etiminoico, donde las moléculas de agua catalítica no presentan una participación directa. En el inicio de este paso (R) el sistema se ordena en una cadena de enlaces-H, presentando una distancia de 3.56 Å entre los

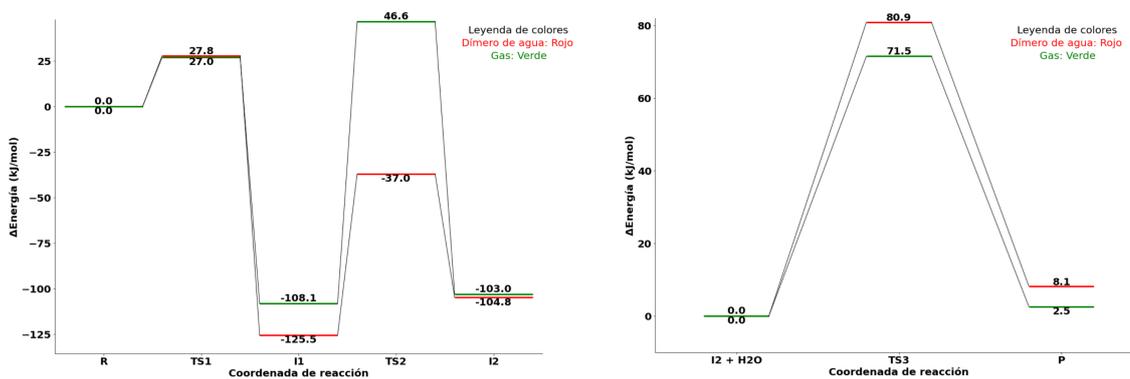


Figura 19: Energías para la reacción $\text{CH}_3\text{CN} + \cdot\text{OH}$ en el sistema modelo. Dímero de agua en rojo y sistema gas en verde. Calculado con BMK-D3BJ/def2-tzvp (kJ/mol).

átomos a formar el enlace C-O, los cuales se deben acercar hasta 1.90 Å para llegar al estado de transición (TS1). Este es un TS tardío, evidenciado al comparar esta distancia con la que presenta el final del paso (I1); 1.34 Å. En I1 las moléculas mantienen el orden del ciclo de enlaces-H.

La configuración que presenta I1 permite que el segundo paso, donde ocurre una tautomerización desde el oxígeno hasta el nitrógeno para formar el radical acetamilo, sea catalizado por H-relé. El TS2 presenta distancias atómicas más cercanas al estado final del paso (I2), por lo que es un estado de transición tardío.

En el tercer paso se agrega una molécula de agua reactiva al sistema. El sistema es relajado y las moléculas de agua se ordenan junto al radical $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{N}\cdot\text{H}$ en una cadena de enlaces-H. Dado que este paso corresponde a la transferencia de un hidrógeno desde la molécula de agua reactiva al nitrógeno, la configuración de $\text{I2} + \text{H}_2\text{O}$ necesita cambiar de manera tal que el agua sea quien done un enlace-H al nitrógeno. Así en TS3 el sistema se reacomoda, cambiando la posición del hidrógeno ya enlazado al

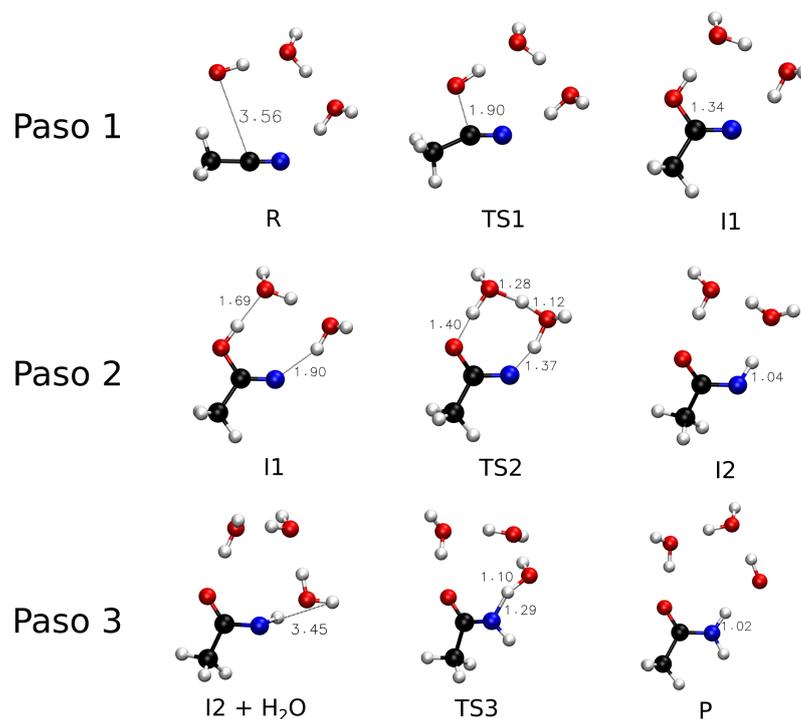


Figura 20: Pasos de la reacción de $\text{CH}_3\text{CN} + \cdot\text{OH}$ en el dímero de agua. Calculado con BhandHlyp/def2-svp (Distancias en Å).

nitrógeno del radical acetamilo y girando la molécula de agua reactiva de manera que done un enlace-H al nitrógeno. Esta configuración se asimila al producto (P), evidenciando un estado de transición tardío. Finalmente el producto del paso 3 y de la reacción (P) se relaja y ordena en una cadena de enlaces-H.

Energéticamente, el primer paso presenta una barrera viable en el ISM, con un valor de 27.9 kJ/mol y comportamiento exotérmico, liberando 125.5 kJ/mol. El segundo paso tiene una mayor barrera de 88.5 kJ/mol y es endotérmico, absorbiendo 20.7 kJ/mol de energía. Finalmente el tercer paso presenta una barrera no viable en el ISM con un valor de 80.9 kJ/mol y presenta un ligero comportamiento endotérmico, absorbiendo 8.1 kJ/mol.

Al comparar la reacción en el sistema gas y en el dímero, se encontró que el primer paso ocurre de manera muy similar para ambos sistemas; presentan barreras casi idénticas y los mismos mecanismos de reacción. Los dos puntos claves donde estos dos difieren es en la distancia inicial entre los átomos a formar el enlace C-O (4.14 Å para gas y 3.56 Å para el dímero) y que en el sistema con las moléculas de agua reactantes se presentó un comportamiento exotérmico más marcado, liberando 17.4 kJ/mol más de energía.

El segundo paso es donde se observa una diferencia más drástica ya que en el dímero de agua se encuentra el fenómeno catalítico de H-relé, el cual está ausente en la fase gas. Esto produce una reducción de 66.2 kJ/mol en la barrera energética y un aumento en la endotermicidad, absorbiendo 15.6 kJ/mol más de energía. Debido a que el dímero de agua aumento la exotermicidad del primer paso y la endotermicidad en el segundo, la energía total de I2 es idéntica para ambos sistemas.

Para el tercer paso ambos sistemas llevan a cabo el mismo mecanismo de reacción, con diferencias menores a 0.2 Å en las distancias atómicas entre las especies a formar enlaces. Se puede observar un ligero aumento en la barrera energética (9.4 kJ/mol) y en la energía de reacción (5.6 kJ/mol) para el sistema dímero de agua.

5.1.4. Comparación de los sistemas modelo

Los reactivos cianuro de hidrógeno (HCN) y acetonitrilo (CH₃CN) son especies similares, difiriendo en el grupo R unido al carbono; un hidrógeno

	Paso 1			Paso 2						Paso 3		
	C-O			O-H			N-H			N-H		
	R	TS1	I1	I1	TS2	I2	I1	TS2	I2	I2 + H ₂ O	TS3	P
HCN + ·OH	3.03	1.89	1.36	1.00	1.42	1.86	1.97	1.40	1.04	3.43	1.31	1.02
CH ₃ CN + ·OH	3.56	1.90	1.34	1.00	1.40	1.84	1.9	1.37	1.04	3.45	1.29	1.02

Tabla 1: Distancias interatómicas de interés para las reacciones de HCN + ·OH y CH₃CN + ·OH en el dímero de agua (Distancias en Å).

y un grupo metilo, respectivamente. Estos no interactúan directamente en los mecanismos de reacción presentados pero podrían tener algún efecto en las geometrías o barreras energéticas, este posible efecto puede ser analizado al comparar la reacción de HCN + ·OH con la de CH₃CN + ·OH (incluyendo el tercer paso donde se agrega una molécula de agua extra).

Comparando las reacciones en el sistema con el dímero de agua, se evidencia que en cuanto a los mecanismos de reacción y a las geometrías no hay un cambio mayor. Como se puede observar en cada paso de las reacciones (Figura 14 y 20) o al ver la tabla 1 donde se comparan las distancias atómicas de interés para ambas reacciones, estos grupos funcionales no presentan un efecto significativo. La mayor diferencia se encuentra en la distancia C-O en la configuración R del paso 1 (3.03 Å vs 3.56 Å), donde las moléculas se ordenan en una cadena de enlaces-H. Debido a que el HCN es una molécula lineal, necesita acomodarse de manera tal que toda la molécula se encuentra en la dirección del radical ·OH para donar un enlace-H (Figura 14). Por otro lado, debido a la orientación de los hidrógenos en el grupo metilo del CH₃CN, la molécula no necesita alinearse de la misma forma, por lo que puede formar el enlace-H manteniendo una mayor distancia atómica entre el carbono y el oxígeno a formar enlace en el

paso 1. En el resto de pasos no se observan diferencias mayores a 0.02 Å a excepción de la distancia N-H en I1 (0.07 Å).

	Paso 1		Paso 2		Paso 3	
	Barrera	Reacción	Barrera	Reacción	Barrera	Reacción
HCN + ·OH	26.7	-138.7	87.6	25.9	74.2	-1.2
CH ₃ CN + ·OH	27.8	-125.5	88.5	20.7	80.9	8.1

Tabla 2: Barreras energéticas y energías de reacción en el dímero de agua para las reacciones de HCN y CH₃CN. Energías en kJ/mol.

En cuanto a los perfiles energéticos (tabla 2), el primer paso presentó una diferencia energética pequeña entre las reacciones (1.1 kJ/mol), a pesar de tener la mayor discrepancia en las distancias atómicas. Las energías de reacción de este paso presentaron una diferencia de 13.2 kJ/mol a favor de la reacción de HCN, indicando una mayor exotermicidad. El segundo paso presentó barreras con diferencias menores a 1 kJ/mol, y una energía de reacción 5.2 kJ/mol más endotérmica para la reacción de HCN. En el tercer paso se observó la mayor diferencia entre barreras, de 6.6 kJ/mol, y una diferencia de energía de reacción de 9.3 kJ/mol.

La pequeña diferencia de barreras se explica por el hecho de que ni el hidrógeno del HCN ni el metilo del CH₃CN participan directamente en la reacción, por lo que no tienen peso en los estados de transición. Estos grupos sí participan en R por medio de enlaces-H, estructura que es parte del paso 1, donde se observó la mayor diferencia de energías de reacción. Así, se concluye que ambas reacciones, en el dímero de agua, son igual de viables.

Analizando las tres reacciones simultáneamente, se evidencia que el dímero de agua no presenta una reducción de la barrera e incluso puede aumentarla en los pasos 1 y 3, a excepción del paso 3 de la reacción de $\text{H}_2\text{O} + \cdot\text{CN}$ donde hubo una reacción muy pequeña. Por el otro lado, para el paso dos donde todas las reacciones presentaron H-relé, las barreras energéticas sufrieron una reducción significativa, reflejando que este fenómeno catalítico aumenta la viabilidad de estas reacciones en el ISM.

En cuanto a la viabilidad energética de las reacciones, el paso uno presentaba barreras menores a 50 kJ/mol para todas las reacciones, tanto en la fase gas como en el dímero de agua por lo que es un paso viable. El paso dos presentó barreras no viables para todas las reacciones en la fase gas, presentando grandes disminuciones en presencia del dímero de agua, llegando a ser viable para la reacción del radical ciano ($\cdot\text{CN}$) con agua pero no para las otras dos, pero podrían presentar barreras aún más bajas en el clúster de 22 moléculas de agua. Finalmente el tercer paso presentó barreras no viables que aumentaban en presencia del dímero de agua o que disminuían en cantidades insignificativas.

5.2. Sitios de unión en el ASW-22

El muestreo de los reactantes sobre los clústers de 22 moléculas de agua se llevó a cabo utilizando la plataforma BEEP.⁴³ En este proceso se muestrean primero las especies neutras HCN, H_2O y CH_3CN . Esto da como resultado una gran cantidad de sitios con distintas energías de unión (EU), estos sistemas serán analizados en esta subsección para las moléculas de

HCN y CH₃CN. El estudio de los sitios de unión del muestreo de H₂O es omitido por su redundancia al ser un muestreo sobre un clúster de agua. Teniendo en cuenta que el muestreo de las especies radicales para cada reacción (radicales ·OH y ·CN) no se lleva a cabo al azar, sino que específicamente sobre el sitio de unión que se selecciona con el propósito de estudiar la reactividad entre las especies neutras y radicalarias, el análisis que se ejecuta en esta sección no se expande a dichas especies.

5.2.1. Sitios de unión para la molécula de HCN

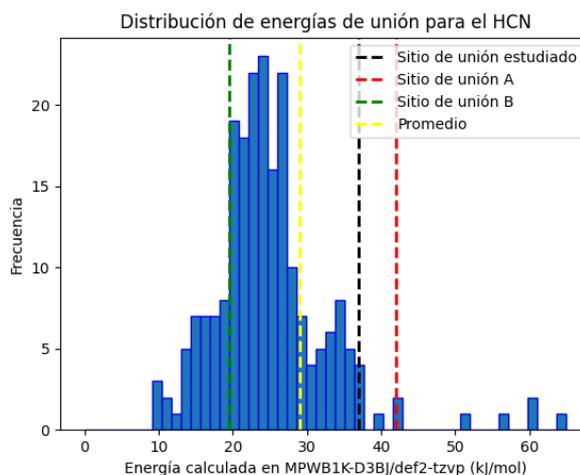


Figura 21: Energías de unión para el HCN.

Para el muestreo de la molécula de HCN sobre los ASW-22, la cual ya había sido agregada a BEEP por Bovolenta et al.,⁴³ se obtuvieron un total de 228 posibles sitios de unión repartidos en 17 clústeres distintos, esta distribución se puede observar en la Figura 21, con un valor promedio de 29.0 kJ/mol.

La dificultad de seleccionar un sitio de unión adecuado recae en encontrar un buen punto intermedio en la EU. En el caso de seleccionar un sitio de unión con una energía muy alta, como el sitio de unión A (Figura 22) con una EU de 42.0 kJ/mol. Este sitio está caracterizado por poseer tres enlaces-H, dos de estos son aceptados por la molécula de HCN en el átomo de nitrógeno, y uno es donado desde el hidrógeno del HCN.

Del estudio del sistema modelo se encontró que para que se pueda llevar a cabo el H-relé, es clave que exista al menos un enlace-H siendo donado al nitrógeno de la molécula reactiva. Aún así, el sitio de unión A resulta no viable para la reacción independiente del sitio de unión que tome el radical $\cdot\text{OH}$, producto de la geometría de ambas moléculas de agua donadoras de hidrógeno. Como podemos ver en la Figura 22, estas dos moléculas de agua están orientadas de manera tal que su otro hidrógeno se encuentra apuntando hacia el centro del hielo. Esto impide la ocurrencia del H-relé, ya que también es necesario que existan moléculas de agua cercanas al HCN que se encuentren donando un enlace-H a las moléculas de agua donantes de enlaces-H al HCN.

El sitio de unión B (Figura 22), con una baja EU de 19.5 kJ/mol es caracterizado por como la molécula de HCN se encuentra unida al hielo por un único enlace-H, donado desde el carbono al clúster. En base a lo estudiado en el sistema modelo, este sistema no es viable para la reacción de interés, ya que para que sea posible concretar el proceso de H-relé, es necesario que exista a lo menos un enlace-H siendo donado al nitrógeno.

Finalmente el sitio de unión estudiado (Figura 22) en este escrito posee una EU más alta que el promedio, con un valor de 36.9 kJ/mol. El HCN se en-

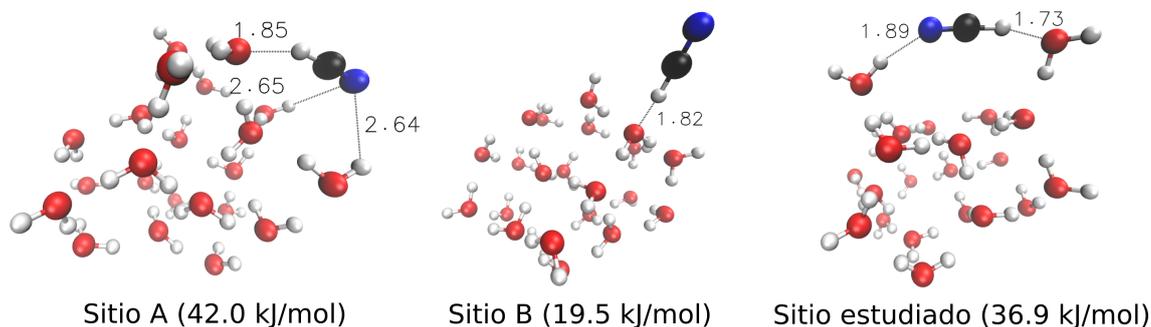


Figura 22: Sitios de unión para el cianuro de hidrógeno (HCN) (Distancias en Å).

cuentra unido al clúster por dos enlaces-H, uno donado desde el clúster al nitrógeno, y otro donado desde el carbono al hielo. La molécula de agua que dona un enlace-H al nitrógeno presenta una configuración tal que su otro hidrógeno se encuentra apuntando hacia fuera del clúster, y simultáneamente se encuentra unido por dos enlaces-H que le son donados por otras moléculas de agua cercanas al HCN. Debido a esta constelación atómica, el sitio estudiado resulta viable para las reacciones a estudiar.

5.2.2. Sitios de unión para la molécula de CH_3CN

Para el muestreo de la molécula de CH_3CN sobre los ASW-22, la cual fue agregada en este estudio a la plataforma BEEP, se obtuvieron un total de 206 sitios de unión repartidos en 13 clústeres distintos, distribución disponible en Figura 23, con una EU promedio de 25.3 kJ/mol, 3.8 kJ/mol menor que la EU promedio encontrada para el HCN. Esto significa que en promedio, él CH_3CN se adsorbe a la superficie con menor fuerza, probablemente producto de poseer un grupo metilo en vez de un hidrógeno, el

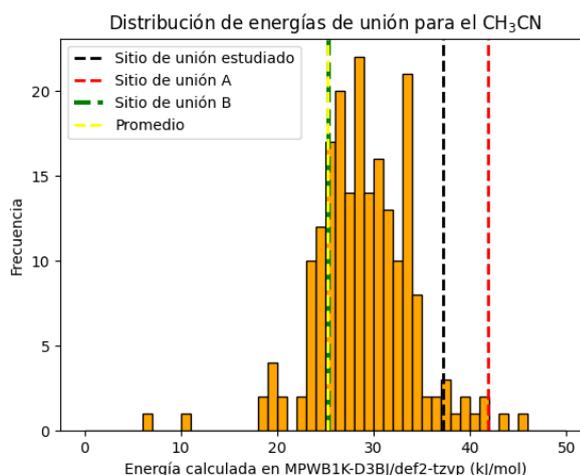


Figura 23: Energías de unión para el CH₃CN.

cual forma enlaces-H más débiles con los oxígenos del clúster y también aumenta su tamaño. Además, en comparación con la distribución para la molécula de HCN, esta distribución presenta una menor dispersión.

Al analizar uno de los sitios de unión de más alta energía, como es el sitio de unión A para el CH₃CN (Figura 24), con una EU de 41.9 kJ/mol, presenta una configuración casi idéntica a un sitio de alta energía para el HCN, con tres enlaces-H, dos siendo donados desde el hielo al nitrógeno y uno siendo donado desde el metilo al clúster. Al igual que en el caso anterior, esta estructura no es viable para la reacción estudiada en el sistema modelo, ya que ambas moléculas de agua donadoras de enlaces-H tienen su otro hidrógeno orientado hacia el centro del hielo, impidiendo que se pueda llevar a cabo el H-relé.

El sitio de unión B del CH₃CN (Figura 24) tiene una EU baja de 25.3 kJ/mol y una estructura similar, pero no idéntica, a la encontrada para el HCN. Esta es, una estructura caracterizada por el CH₃CN estando adsor-

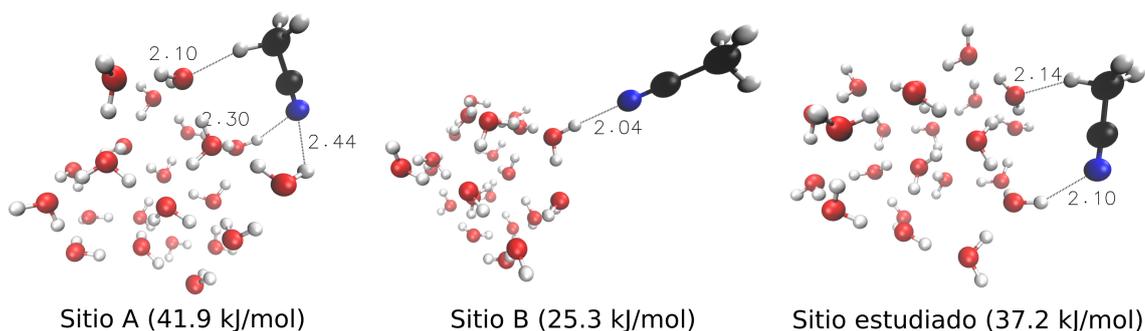


Figura 24: Sitios de unión para el acetonitrilo (CH_3CN)(Distancias en Å).

bido de manera muy externa. Pero a diferencia de la estructura de baja EU para el HCN, donde el reactivo donaba un enlace-H desde su carbono, en esta estructura el clúster dona un enlace-H al nitrógeno del CH_3CN .

Debido a esto, esta estructura no puede ser descartada del todo, ya que durante el primer paso de la reacción (la adición de $\cdot\text{OH}$ al carbono central) es posible que el oxígeno del hidroxilo done un enlace-H al clúster, aún así, esto significaría un paso extra al haber un cambio del sitio de unión. Las complicaciones de un cambio de sitio de unión se analizarán más adelante en la subsección de las reacciones en el sistema ASW-22.

El sitio de unión seleccionado para este estudio se puede observar en la Figura 24 con una EU de 37.2 kJ/mol. Al igual que con los otros sitios de unión estudiados, este presenta una estructura muy similar a la encontrada para el HCN, con dos enlaces-H, uno donado por el clúster al nitrógeno y otro donado por el metilo al hielo. Esta configuración hace posible que ocurra H-relé, ya que la molécula que dona el enlace-H al nitrógeno, tiene su otro hidrógeno paralelo a la superficie del hielo, permitiéndole recibir un enlace-H de una molécula de agua cercana al CH_3CN . Como fue men-

cionado en la subsección anterior, las especies de HCN y CH₃CN difieren en el grupo R unido al carbono, hidrógeno y metilo, respectivamente, por lo que podemos medir el efecto de estas especies en como interactúa la molécula con el clúster. Al analizar los sitios de unión estudiados para ambas especies, los cuales poseen configuraciones idénticas en cuanto a enlaces-H formados con el clúster, se evidencia que la distancia del enlace C-H...O (1.73 Å) es más corta que la distancia del enlace CH₂-H...O (2.14 Å), patrón que se repite para el enlace O-H...N, con un enlace más corto para el HCN (1.89 Å) que para él CH₃CN (2.10 Å). A pesar de esta diferencia de distancias ambos sitios de unión poseen EU cercanas, con una diferencia de 0.3 kJ/mol. Esto es probablemente producto de que la molécula lineal de HCN presenta una mayor energía de deformación, ya que en el sitio de unión estudiado presenta una deformación de 2.3° en el ángulo ∠HCN, mientras que la molécula de CH₃CN presenta una deformación de 1.6° en el ángulo ∠CCN.

5.3. Sistema ASW-22

En esta subsección se presentarán los mecanismos de reacción en el clúster de agua junto con las energías de reacción y de barrera, comparándolas con el dímero de agua para las tres reacciones estudiadas. Toda mención del sistema modelo en esta subsección hace referencia a la reacción con el dímero de agua y no a la reacción en la fase gas.

Durante el estudio del sistema modelo se concluyó que el tercer paso de todas las reacciones presentaba barreras altas no viables en el ISM, las cua-

les aumentaban o se mantenían en presencia del dímero de agua. Debido a esto, la hidrólisis no se estudió en con el modelo ASW-22, favoreciendo el estudio futuro de nuevas rutas para obtener formamida y acetamida a partir de los productos radicales I2 (Figura 25). Así, los pasos estudiados en la superficie de hielo son la adición radical neutra y la tautomerización.

Los cálculos de esta sección se llevaron a cabo utilizando el programa cálculo, con el nivel de teoría BhandHlyp/def2-svp para las geometrías y BMK-D3BJ/def2-tzvp para los cálculos energéticos basados en lo discutido en la metodología.

Es importante notar que estos estudios se llevaron a cabo en un único sitio de unión. No se descarta la existencia de otros posibles sitios de unión viables que podrían ofrecer caminos de reacción con barreras de energía más bajas y termodinámicamente más viables.

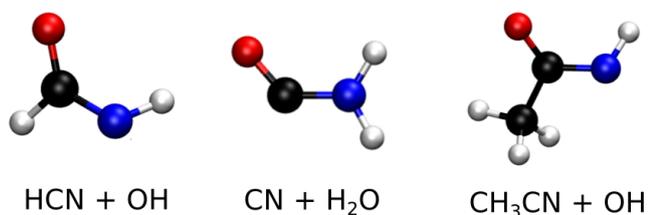


Figura 25: Productos I2 para cada reacción estudiada.

5.3.1. HCN + ·OH en ASW-22

La reacción de HCN + ·OH estudiada en el clúster de 22 moléculas de agua (Figura 26) corresponde a una adición radical-neutra de un paso para formar el radical ácido metiminoico con el electrón desapareado localizado

principalmente sobre el átomo de nitrógeno ($\cdot\text{NC}(\text{OH})\text{H}$) (paso 1), seguida de una tautomerización donde pasa desde el radical ácido metiminoico al radical formamilo con el grupo radical manteniéndose en el nitrógeno ($\cdot\text{NHC}(\text{O})\text{H}$) (paso 2). En su totalidad, esta reacción completa ocurre en dos pasos, con un intermediario I1.

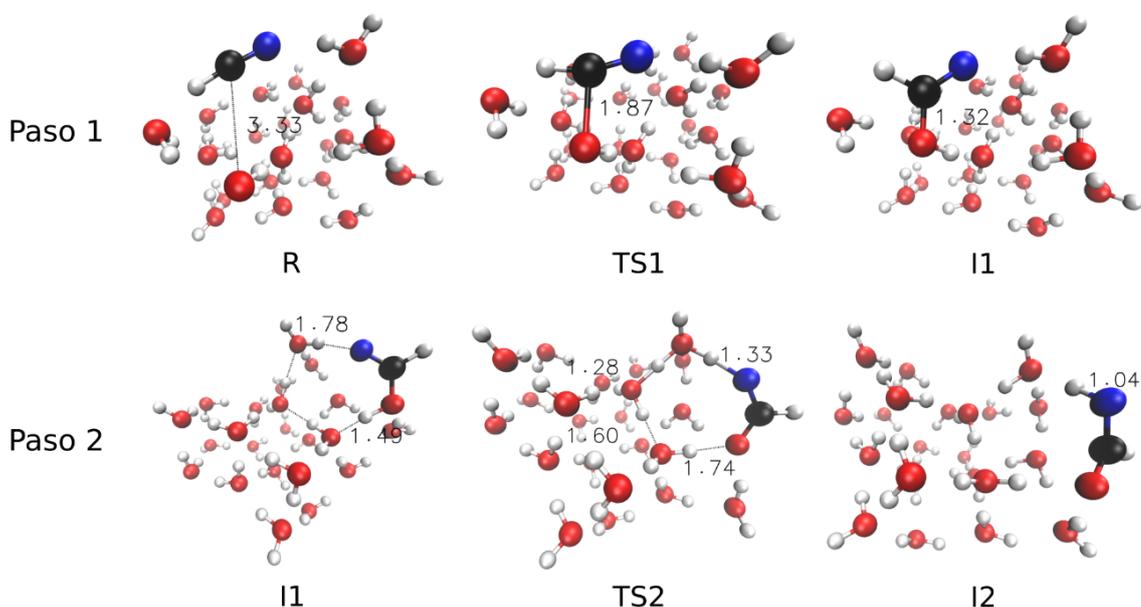


Figura 26: Reacción de $\text{HCN} + \cdot\text{OH}$ en el ASW-22. Calculado con BhandHlyp/def2-svp (Distancias en Å).

En la estructura reactante del paso 1, la molécula neutra de HCN se encuentra unida al clúster de la misma forma que fue observada en el sitio de unión a estudiar (Figura 22) junto al reactivo radical hidroxilo que se encuentra adsorbido en el hielo, donando un enlace-H al centro del clúster y recibiendo enlaces-H de dos moléculas de agua adyacentes. La distancia entre los átomos a formar enlace (C-O) es de 3.33 Å (Figura 26). En el estado de transición TS1 se observa un acercamiento de las especies a unirse sin romper ningún enlace-H, con una distancia C-O de 1.87 Å. Esta

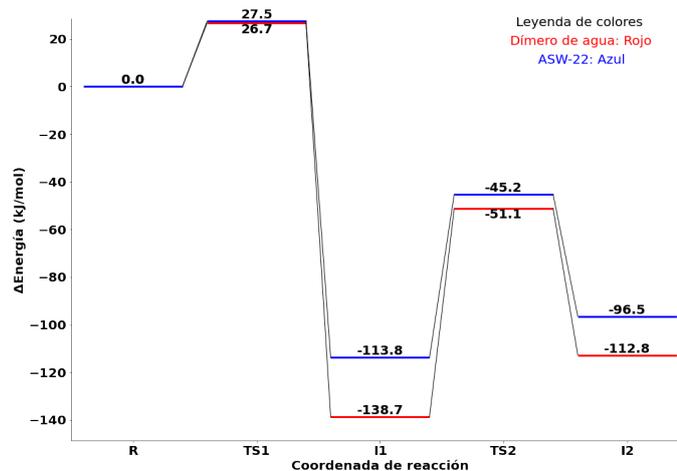


Figura 27: Gráfico de energías para la reacción $\text{HCN} + \cdot\text{OH}$. Energías para el dímero de agua en rojo y para el sistema ASW-22 en azul. Calculado con BMK-D3BJ/def2-tzvp (kJ/mol).

distancia es más cercana a la que presenta I1, con un valor de 1.32 \AA , evidenciando un estado de transición tardío.

El segundo paso corresponde a la tautomerización para pasar desde el radical ácido metiminoico al radical formamilo. Este es catalizado por H-relé donde participan 3 moléculas de agua no reactivas, habilitado por una cadena de enlaces de hidrógeno presentes en I1, la cual comienza por un enlace donado desde el oxígeno del radical de ácido metiminoico hasta el nitrógeno de esta misma molécula. En base a las distancias atómicas, se evidencia un estado de transición tardío.

Energéticamente (Figura 27) el primer paso presentó una barrera viable en el ISM con un valor de 27.5 kJ/mol y comportamiento exotérmico, liberando 113.8 kJ/mol . El segundo paso presenta una barrera de 68.6 kJ/mol y comportamiento endotérmico, absorbiendo 17.3 kJ/mol .

En el ASW-22 esta reacción se llevó a cabo por los mismos mecanismos

observados en el sistema modelo con el dímero de agua. El primer paso presenta distancias atómicas muy similares, con la mayor discrepancia encontrada en los reactantes (R), donde la distancia C-O en el clúster es de 3.33 Å y de 3.03 Å en el dímero de agua, producto de que en este sistema modelo los dos reactivos están interaccionando por medio de un enlace-H donado al radical hidroxilo, mientras que en el ASW-22 ambos interactúan únicamente con el hielo.

En el segundo paso ambos sistemas presentaron el fenómeno catalítico de H-relé, con la diferencia clave en el número de moléculas de agua que participaron en este proceso. En el dímero de agua participaron las dos moléculas de agua presentes, mientras que en hielo este proceso se llevó a cabo por tres moléculas de agua. Además, se presentan diferencias notables en las distancias atómicas, marcando un estado de transición con un comportamiento tardío más marcado para el sistema ASW-22. En la Figura 27 se puede observar las energías del dímero de agua y del ASW-22. En el primer paso ambos sistemas presentan comportamiento exotérmico, donde el dímero de agua libera 24.9 kJ/mol de energía más que el sistema en la superficie del hielo. Las barreras energéticas son prácticamente idénticas, con una diferencia de 0.8 kJ/mol lo cual concuerda con el efecto de las moléculas de agua observada en la comparación energética entre el sistema gas y el dímero de agua.

El segundo paso es donde se observan diferencias más marcadas, la barrera energética para el sistema ASW-22 es 19 kJ/mol menor que para el dímero de agua. Este efecto tiene dos causas posibles; el efecto catalítico de 3 moléculas de agua es mayor que el de 2 o la barrera es reducida por

un efecto secundario de las moléculas no activas del clúster sobre las activas. Ambos sistemas presentan comportamiento endotérmico en este paso, donde el sistema ASW-22 absorbe 8.6 kJ/mol menos de energía.

5.3.2. $\text{H}_2\text{O} + \cdot\text{CN}$ en ASW-22

La reacción de $\text{H}_2\text{O} + \cdot\text{CN}$ estudiada en el clúster de 22 moléculas de agua (Figura 29) corresponde a una adición radical-neutra de un paso para formar el radical ácido metiminoico con el electrón desapareado localizado principalmente sobre el átomo de carbono ($\text{NHC}\cdot\text{OH}$) (paso 1), seguido de una reacomodación molecular para permitir la tautomerización por H-relé (paso a \rightarrow b). Finalmente ocurre la tautomerización catalizada por tres moléculas de agua (H-relé) en dos pasos; primero el oxígeno del radical ácido metiminoico transfiere su hidrógeno a la molécula de agua a la cual le dona un enlace-H, formando un hidronio (H_3O^+) y un anión radical de ácido metiminoico ($\text{NHC}\cdot\text{O}^-$) (paso 1.5), finalmente el hidronio transfiere uno de sus hidrógenos en la cadena de enlaces-H para completar el H-relé y formar el radical formamilo con el radical en el carbono ($\text{NH}_2\text{C}\cdot\text{O}$) (paso 2). En su totalidad, esta reacción completa ocurre en 4 pasos, con 3 intermediarios; I1.a, I1.b y I1.5.

En el estado inicial de este sistema (R) el radical $\cdot\text{CN}$ se encuentra unido al clúster principalmente por un enlace-H donado desde una molécula de agua. El primer paso involucra una adición radical-neutra y una tautomerización simultáneas; una molécula de agua reactiva genera un enlace C-O con el $\cdot\text{CN}$ al mismo tiempo que cede uno de sus hidrógenos para la for-

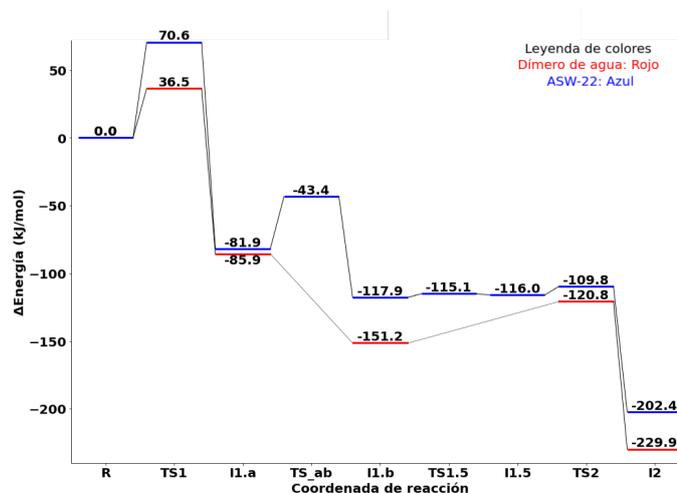


Figura 28: Gráfico de energías para la reacción $\text{H}_2\text{O} + \cdot\text{CN}$. Energías para el dímero de agua en rojo y para el sistema ASW-22 en azul. Sistema modelo presenta las especies I1.a y I1.b, pero no se calculó su barrera. Tampoco presenta las especies "1.5". Calculado con BMK-D3BJ/def2-tzvp (kJ/mol).

mación de un enlace N-H por medio de H-relé (TS1) formando el radical ácido metiminoico. Al examinar las distancias de enlace C-O se puede observar que las distancias del estado de transición son cercanas al resultado del paso uno (I1.a) lo que evidencia un TS tardío.

El producto final de esta reacción es la formación del radical formamilo por medio de una tautomerización catalizada por H-relé: $\text{N}_2\text{COH} \longrightarrow \text{NH}_2\text{C}\cdot\text{O}$. Pero en la configuración presente en I1.a no es posible que ocurra dicho proceso ya que no se encuentra presente la cadena de enlaces-H que termina con un enlace donado al nitrógeno. Debido a esto es necesaria una reacomodación correspondiente al paso a→b. En este se lleva a cabo un cambio en el ángulo $\angle\text{H-N-C}$ desde 114.96° a 293.81° permitiendo una reacomodación tal que una de las moléculas de agua del clúster forma un enlace-H donativo al nitrógeno. El estado de transición TS_{ab} presenta una

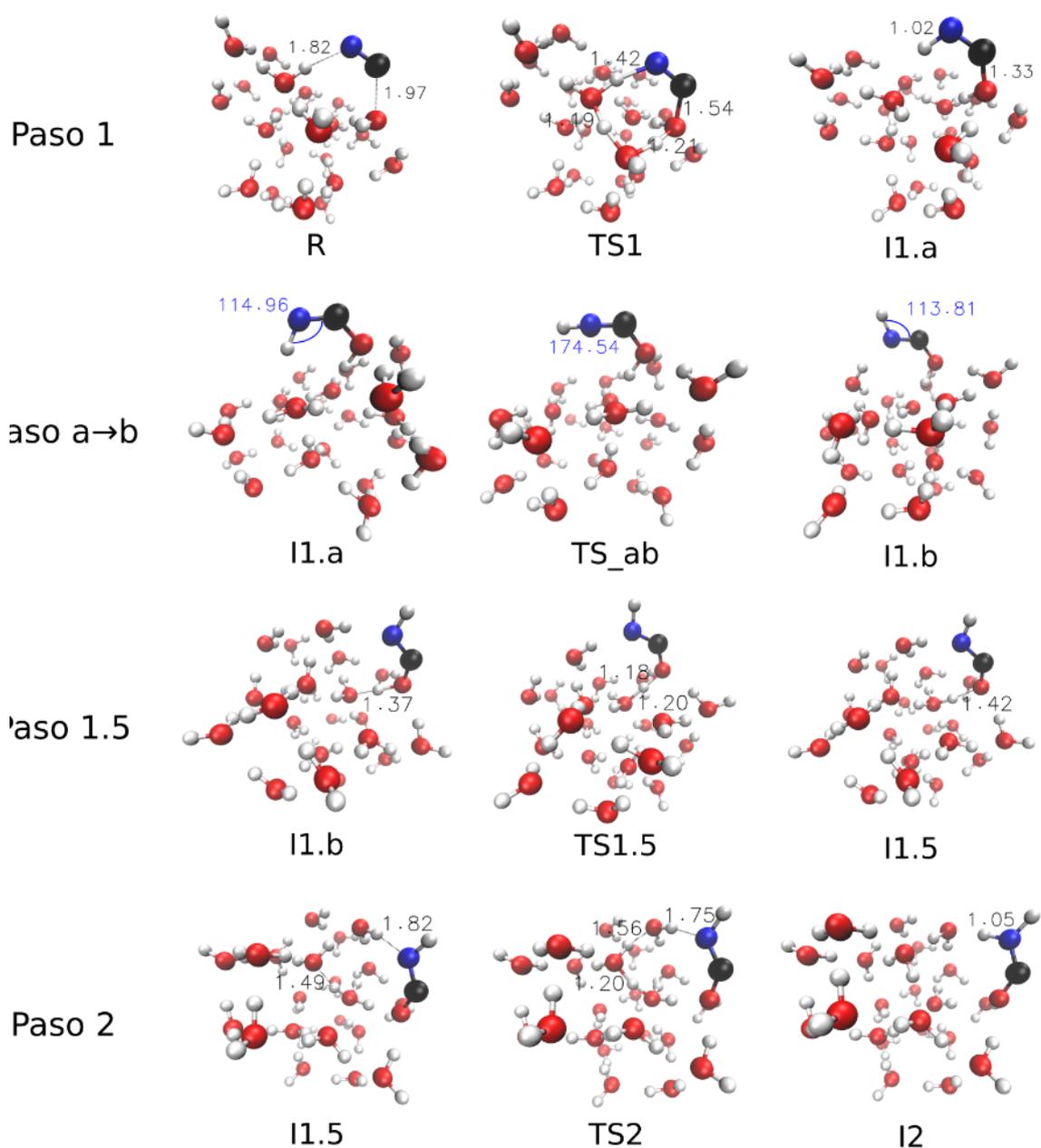


Figura 29: Reacción de $\text{H}_2\text{O} + \cdot\text{CN}$ en el ASW-22. Calculado con BhandHlyp/def2-svp (Distancias en Å).

configuración similar a I1.a con la ausencia del enlace-H, evidenciando un estado temprano.

El paso 1.5 corresponde a la primera parte de la tautomerización, en este el oxígeno del radical ácido metiminoico transfiere su hidrógeno a la

molécula de agua que le estaba donando un enlace-H, la cadena del H-relé no continua y se obtiene el intermediario I1.5, con un hidronio y un anión de ácido metiminoico. El estado de transición TS1.5 presenta distancias atómicas similares al estado inicial del paso (I1.b) evidenciando un estado de transición temprano.

Finalmente la tautomerización se completa con el paso 2, donde el hidronio traspasa un hidrógeno a la siguiente molécula de agua en la cadena de enlaces-H, permitiendo que se lleve a cabo H-relé formando formamilo con el electrón desapareado localizado principalmente sobre el carbono. Analizando la distancia entre los átomos a formar enlace (N-H) se observa que la distancia del TS2 (1.75 Å) es cercana a la que se presenta en I1.5 (1.82 Å), revelando un estado de transición temprano. Energéticamente (Figura 28) el primer paso presenta la mayor barrera, con un valor de 70.6 kJ/mol, y comportamiento exotérmico, liberando 81.9 kJ/mol. El paso *ab* correspondiente a la reacomodación del reactivo presenta una barrera menor de 38.5 kJ/mol y también exotermicidad liberando 40.0 kJ/mol. El paso 1.5 es endotérmico absorbiendo 1.9 kJ/mol, un valor despreciable, similarmen- te presenta una barrera de 2.8 kJ/mol, por lo que el paso se trata como uno sin barrera. Finalmente el paso dos posee una barrera de 6.2 kJ/mol y exotermicidad, liberando 86.4 kJ/mol. Al comparar este sistema con la reacción en el dímero de agua se observa que el paso 1 ocurre con sitios de unión, distancias atómicas y mecanismos idénticos en los dos sistemas, con la única diferencia de que las distancias atómicas de R son distintas, donde el radical $\cdot\text{CN}$ se encuentra más cercano a las moléculas de agua en el ASW-22. Esta igualdad no se mantiene para el resto de la reacción.

Para la reacomodación del dímero de agua es necesario un giro de todas las especies, incluido el dímero de agua, mientras que en el sistema ASW-22 únicamente ocurre un incremento del ángulo $\angle\text{H-N-C}$. Otra diferencia clave es que la tautomerización en el dímero de agua se lleva a cabo en un único paso y con dos moléculas de agua catalíticas, mientras que en el clúster de agua este se dividió en dos pasos y fue catalizado por tres moléculas de agua.

Comparando los perfiles de energía (Figura 28), en el ASW-22 se observa un incremento de 34.1 kJ/mol en la barrera del TS1 y una pequeña disminución en la exotermicidad de la reacción, liberando 4.0 kJ/mol menos de energía. En el paso *ab* de reacomodación no fue posible encontrar la barrera para el dímero de agua por lo que no se puede llevar a cabo una comparación de barreras, pero sí se evidencia una disminución en la exotermicidad de la reacción en el ASW-22, liberando 29.3 kJ/mol menos de energía. Para la tautomerización se encontró una disminución en la barrera energética en presencia del clúster, desde 30.4 kJ/mol en el dímero de agua a 6.2 kJ/mol para el sistema ASW-22 (ya que el paso 1.5 ocurre sin barrera). Esta disminución vista en el clúster ocurre por dos factores; primero, la tautomerización es catalizada por tres moléculas de agua y segundo, este proceso se divide en dos pasos, que como se explorará más adelante, podría ser responsable de una disminución en la barrera energética.

5.3.3. CH₃CN + ·OH en ASW-22

La reacción de CH₃CN + ·OH estudiada en el clúster de 22 moléculas de agua (Figura 31) corresponde a una adición radical-neutra de un paso para formar el radical de ácido etiminoico, con el electrón desapareado localizado principalmente sobre el átomo de nitrógeno (CH₃C(OH)N·) (paso 1), seguida de una tautomerización catalizada por H-relé en dos partes, donde primero pasa desde el radical de ácido etiminoico a su anión radical (CH₃C(O)N·⁻) y un agua a un hidronio (H₃O⁺) (paso 1.5) y luego se completa el relé formando el radical acetamilo (CH₃C(O)N·H) y recuperando el agua (paso 2). En su totalidad, esta reacción completa ocurre en 3 pasos, con 2 intermediarios I1 e I1.5.

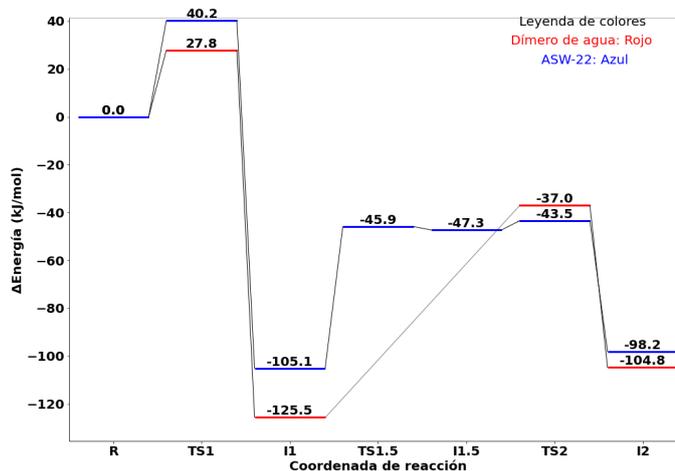


Figura 30: Gráfico de energías para la reacción CH₃CN + ·OH. Energías para el dímero de agua en rojo y para el sistema ASW-22 en azul. Especies TS1.5 e I1.5 solo se presentan en el sistema ASW-22. Calculado con BMK-D3BJ/def2-tzvp (kJ/mol).

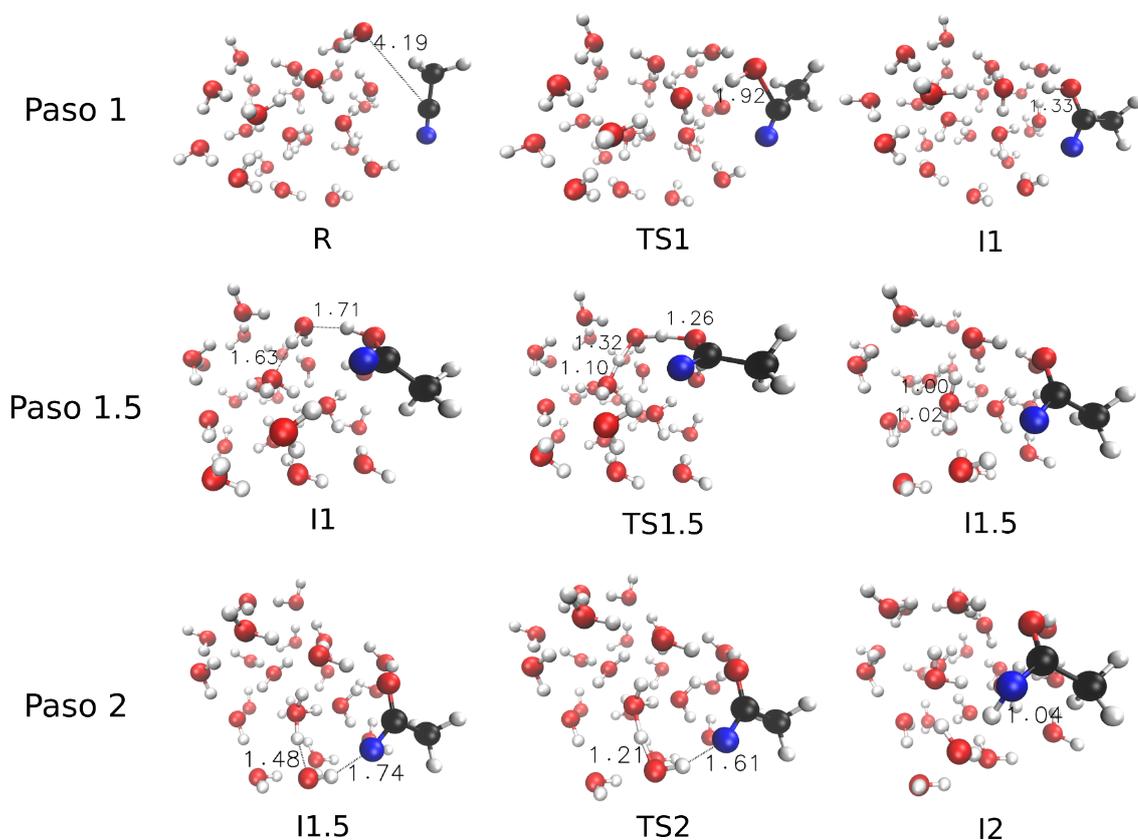


Figura 31: Reacción de $\text{CH}_3\text{CN} + \cdot\text{OH}$ en el ASW-22. Calculado con BhandHlyp/def2-svp (Distancias en Å).

En el primer paso la molécula neutra de CH_3CN se encuentra unida de manera distinta a la observada en el muestreo sobre el sitio de unión a estudiar (Figura 24), ya que solo presenta un enlace-H con el hielo donado a su nitrógeno producto de la presencia del reactivo radical hidroxilo, el cual al relajarse en el sistema recibe un enlace-H donado desde el grupo metil del CH_3CN . Como consecuencia de esto la distancia entre los átomos a formar enlace (C-O) es de 4.19 Å (Figura 31) en la estructura inicial relajada R. Durante el TS1 esa distancia se acerca hasta 1.92 Å, la cual al ser más cercana a la distancia de estos átomos en I1 (1.33 Å) revela que es un estado de transición tardío.

El siguiente paso intermedio 1.5 corresponde a la primera parte del H-relé. En este el hidrógeno a tautomerizar es traspasado a la molécula de agua vecina quien recibe el enlace-H, la cual simultáneamente traspasa su hidrógeno a la siguiente molécula de agua en la cadena. Este proceso llega a un mínimo estable (I1.5), formando un hidronio y un anión del radical de ácido etiminoico. El estado de transición TS1.5 presenta distancias atómicas más cercanas a las de I1.5, revelando un estado de transición tardío.

Finalmente en el paso 2 el hidronio transfiere su hidrógeno a la siguiente molécula de agua permitiendo que el H-relé se complete y se forme el radical acetamilo. En base a la distancia atómica N-H se concluye que TS2 corresponde a un estado de transición tardío. Es importante notar que en el paso 1.5 y 2 participan un total de 3 moléculas de agua catalíticas.

Energéticamente (Figura 30) el primer paso presentó una barrera viable en el ISM con un valor de 40.2 kJ/mol y comportamiento exotérmico, liberando 105.1 kJ/mol. El paso intermedio 1.5 posee una barrera más alta de 59.2 kJ/mol y endotermicidad absorbiendo 57.8 kJ/mol de energía. Finalmente el paso 2 posee una barrera pequeña de 3.8 kJ/mol, tan baja que se considera un paso sin barrera, y exotermicidad, liberando 50.8 kJ/mol.

Comparando los resultados del sistema ASW-22 con el sistema modelo de dímero de agua se puede observar que el primer paso se llevó a cabo por los mismos mecanismos, presentando diferencias únicamente en la distancia C-O en R, con 4.19 Å para el clúster y 3.56 Å para el dímero. Por otro lado, la tautomerización ocurre con dos diferencias clave entre los sistemas: en el sistema ASW-22 esta se lleva a cabo en dos pasos en vez de uno y se lleva a cabo con 3 moléculas de agua participando a diferencia de

2. Estas diferencias producen que se formen intermediarios no observados en el sistema modelo, que son el catión hidronio y el anión del radical de ácido etiminoico.

Energéticamente se observó un aumento de 12.4 kJ/mol en la barrera del primer paso en el sistema ASW-22, al igual que una disminución en la exotermicidad, liberando 20.4 kJ/mol menos de energía. En el paso intermedio 1.5 (inexistente en el sistema de dímero de agua) y paso 2 ocurre una disminución de la barrera energética, ya que en el ASW-22 solo se necesita superar la barrera del TS1.5 debido a que el paso 2 de este sistema se considera sin barrera, así, existe una disminución de 29.4 kJ/mol en la barrera de estos pasos combinados al comparar con el sistema modelo. Además, comparando las energías de I1 e I2 la reacción en el clúster presenta un comportamiento menos endotérmico, absorbiendo 6.9 kJ/mol frente a los 20.7 kJ/mol absorbidos por el sistema dímero de agua.

El efecto que pudo tener la presencia de una molécula de agua catalítica extra y de la división de la tautomerización en dos pasos sobre las barreras energéticas se explorara en la siguiente sección.

5.3.4. Comparación de las reacciones ASW-22

Como se exploró en la sección de los sistemas modelos, los reactivos de HCN y CH₃CN solo se diferencian en el grupo R del carbono, siendo un hidrógeno y un metil respectivamente, lo que nos permite comparar las reacciones con hidroxilo correspondientes a dichas especies.

El primer paso de ambas reacciones corresponde a la adición radical-neutro

	Paso 1		Paso (1.5 + 2)	
	Barrera	Reacción	Barrera	Reacción
HCN + ·OH	27.5	-113.8	68.6	17.3
CH ₃ CN + ·OH	40.2	-105.1	59.2	6.9

Tabla 3: Barreras energéticas y energías de reacción en el ASW-22 para las reacciones de HCN y CH₃CN. Energías en kJ/mol.

entre la especie neutra y el hidroxilo. Para el caso de la reacción de CH₃CN se observa una barrera 12.7 kJ/mol más alta (Tabla 3) a pesar de que ambas reacciones ocurren por medio del mismo mecanismo. Esto se explica por las distancias atómicas entre el carbono y oxígeno a formar enlace, al igual que factores estéricos producto del mayor volumen que presenta el CH₃CN debido al grupo metilo. Para el caso del HCN (Figura 26) la distancia de atómica C-O es de 3.33 Å, donde el grupo R (un hidrógeno) forma un enlace-H donado al clúster de agua, mientras que para el CH₃CN (Figura 31) la distancia atómica es de 4.19 Å, producto de que el grupo R de esta especie (el metil) interactúa por medio de un enlace-H con el hidroxilo, lo cual dificulta el acercamiento entre el carbono y oxígeno a formar enlace y por ende aumentando la barrera energética.

Para la tautomerización en ambas reacciones los grupos R correspondientes no poseen un rol directo en la reacción, ya que se encuentran en el exterior del clúster, aislados de cualquier molécula de agua. A pesar de esto y de que los dos sistemas son catalizados por H-relé compuesto por tres moléculas de agua, se calculó una barrera 9.4 kJ/mol más baja para el sistema de CH₃CN (Tabla 3). La mayor diferencia entre estos dos sistemas es que para este último la tautomerización se llevó a cabo en dos pasos

en vez de uno, apuntando a que la tautomerización en dos pasos es más energéticamente viable que en uno.

6. Discusión

En esta sección se discuten los resultados obtenidos en relación a la literatura ya existente. Primero se discuten la relevancia de los radicales obtenidos en las reacciones estudiadas en el ASW-22 (I2) y los posibles caminos para obtener formamida y acetamida a partir de estos. Luego se discuten los resultados de cada una de las tres reacciones por separado con la información disponible en la literatura.

6.1. Especies radicales y posibles rutas de reacción

Como se detalló en la sección de resultados, las reacciones estudiadas en el sistema ASW-22 solo se estudiaron hasta obtener la especie I2, estas son los radicales formamilo y acetamilo (Figura 25). La existencia de estos radicales de forma estable en el ISM solo puede ocurrir en los granos de polvo ya que como Nguyen et al.³³ concluyen en un estudio computacional estos radicales, en específico el radical formamilo (NH_2CO), son inestables sin la presencia de un cuerpo que los estabilice.

Los dos radicales de formamilo ($\text{NH}_2\text{C}\cdot\text{O}$ y $\cdot\text{NHC}(\text{O})\text{H}$) y de acetamilo ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{N}\cdot\text{H}$) pueden formar las especies formamida y acetamida por medio de la adición radical-radical sin barrera con un radical hidrógeno:





Pero como Rimola et al.¹⁴ señalan en su estudio de la reacción b, la adición es dependiente del ángulo de acercamiento del radical hidrógeno al formamilo; Si se acerca desde el costado del carbono se lleva a cabo la reacción de adición y se obtiene formamida, pero si aproxima desde el lado del nitrógeno el radical hidrógeno reacciona con uno de los hidrógenos unidos a este átomo formando $\text{HNCO} + \text{H}_2$.

Otro punto clave es que la existencia de estas especies radicales podría ser un factor importante para explicar la razón de concentraciones de 0.1 entre acetamida/formamida señalada por Ligterink et al.¹ Estos mismos autores, en un paper anterior⁴⁴ proponen la reacción de formamilo y metilo ($\text{NH}_2\text{C}\cdot\text{O} + \cdot\text{CH}_3$) como un posible camino de reacción para la formación de acetamida. Además, teóricamente esta especie de formamilo se podría obtener a partir de la tautomerización de su otra forma radical ($\cdot\text{NHC}(\text{O})\text{H}$) obtenida a partir de la reacción de HCN y radical hidroxilo.

6.2. La reacción de $\text{HCN} + \cdot\text{OH}$ y su viabilidad

Como se ha mencionado en este escrito, para considerar una reacción viable en el ISM se esperan barreras energéticas menores a 50 kJ/mol. De acuerdo a esto el primer paso de la reacción de HCN con el radical hidróxido que corresponde a la adición radical-neutra es viable mientras que el segundo paso, al tener una barrera de 68.6 kJ/mol no (Figura 27). Pero este análisis solo toma en cuenta los factores energéticos de la reacción y no

los cinéticos. En el estudio de la reacción de adición radical-neutra $\cdot\text{CN} + \text{H}_2\text{O}$ estudiada por Rimola et al.¹⁴ estos autores apuntan que si la reacción ocurre lo suficientemente rápido, la energía liberada por el primer paso exotérmico se puede transferir al resto de la reacción y permitir que la barrera de los pasos siguientes sea superada. Por ende, ya que en la reacción de $\text{HCN} + \cdot\text{OH}$ el primer paso es exotérmico y libera una energía mayor a la necesitada por la segunda barrera, esta puede ser viable si los pasos ocurren lo suficientemente rápido para transferir esta energía.

Estos mismos autores estudiaron la reacción neutra-neutra equivalente a la estudiada en este trabajo; $\text{HCN} + \text{H}_2\text{O}$ en un clúster de hielo compuesto por 33 moléculas de agua. Es importante destacar que este clúster se generó con una cavidad *ad hoc*, obtenida al unir dos clústeres de hielo más pequeños. También dicho trabajo utilizó BHLYP/6-31+G(d,p) para los cálculos geométricos y BHLYP/6-311++G(d,p) para los cálculos energéticos, siendo estos métodos DFT y set de bases mucho más simples que los utilizados en este escrito.

El estudio de estos autores incluyó el análisis del sitio de unión al cual el HCN se adsorbe. Este posee una EU de 46.8 kJ/mol y es caracterizado por donar un enlace-H desde su carbono al clúster y recibir dos enlaces-H en su nitrógeno gracias a que puede interactuar con el clúster por ambos lados al encontrarse dentro de una cavidad. Como se vio en la subsección de sitios de unión, el sitio estudiado en este trabajo posee una EU menor a la de Rimola et al. con un valor de 36.9 kJ/mol, lo cual es de esperarse ya que presenta un menor número de interacciones con el clúster, al donar un enlace-H desde su carbono y recibir solo un enlace en su nitrógeno.

En cuanto a la reacción de adición neutra-neutra, estos autores reportaron una barrera para el paso 1 de 166.9 kJ/mol, seis veces más grande que la barrera de 27.5 kJ/mol reportada en este trabajo para la adición radical-neutra, evidenciando la mayor viabilidad energética de este tipo de reacciones en el ISM. Además, en el estudio de Rimola et al. el primer paso presenta comportamiento endotérmico absorbiendo 3.7 kJ/mol de energía, por lo que se descarta la idea de que en esta reacción la energía del primer paso pueda transferirse al resto de la reacción. Para el segundo paso correspondiente a la tautomerización por H-relé catalizado por tres moléculas de agua, estos autores reportaron una barrera de 28.9 kJ/mol y exotermicidad liberando 65.6 kJ/mol de energía, completamente opuesto a la reacción radical-neutra, con una barrera más alta en el segundo paso y comportamiento endotérmico.

En este trabajo se encontró que para este sitio de unión en específico, el producto termodinámico corresponde al radical de ácido metiminoico (II). Como consecuencia de esto, si la energía liberada en el primer paso no es suficiente para superar la barrera del segundo, el producto final corresponderá a este radical. En la bibliografía no se encontraron estudios de detección de ácido metiminoico ni su radical en el ISM, lo que podría significar que estas especies poseen un momento dipolar demasiado bajo para su detección, o que no se encuentra presente en el ISM. De ser esta última opción, significa que el radical de ácido metiminoico continúa por otro camino de reacción no estudiado en este trabajo.

6.3. La reacción de $\text{H}_2\text{O} + \cdot\text{CN}$ y su viabilidad

En el mismo paper citado en la subsección anterior, Rimola et al. también estudiaron la reacción de $\text{H}_2\text{O} + \cdot\text{CN}$ en su clúster de 33 moléculas de agua con un sitio de unión dentro de la cavidad caracterizada por un enlace-H donado desde el clúster al radical $\cdot\text{CN}$, al igual que la reacción estudiada en este escrito.

El primer paso se lleva a cabo por medio del mismo mecanismo de adición catalizado por 2 moléculas de agua, con la diferencia clave que en el estudio de estos autores el resultado de este paso (I1, Figura 29) presenta un nuevo enlace-H siendo donado desde el hielo al nitrógeno, por lo que no es necesaria una reacomodación molecular para que se pueda llevar a cabo la tautomerización por H-relé. La ausencia de la reacomodación es clave para la viabilidad de la reacción ya que al ocurrir toda la reacción en el mismo sitio de unión es posible que la energía liberada en el primer paso sea transferida hasta el resto de la reacción permitiendo superar las barreras subsecuentes. La tautomerización para formar formamilo se lleva a cabo en un paso en el estudio de estos autores, a diferencia de los dos observados en este escrito.

Energéticamente el estudio de Rimola et al. presenta una primera barrera de 16.1 kJ/mol, casi cinco veces más pequeña que la barrera de 70.6 kJ/mol calculada en este trabajo. Esto solo puede ser explicada por el sitio de unión y las distancias atómicas presentes. En este, primero la distancia N-H es 0.08 Å más grande y C-O es 0.09 Å, diferencia clave ya que como

es evidenciado por las distancias atómicas del estado de transición en ambos estados, el enlace C-O se forma antes que el enlace N-H.

Ambos estudios concuerdan energéticamente en el segundo paso, donde Rimola et al. reportan una barrera de 6.4 kJ/mol, similar a la barrera de 6.2 kJ/mol presentada en este escrito. Ambos estudios calcularon que el primer y segundo paso son exotérmicos, liberando 81.2 kJ/mol y 87.5 kJ/mol respectivamente en el estudio del grupo de Rimola. Esto es clave ya que estos autores en un posterior estudio cinético reportado dentro del mismo paper encontraron que los pasos de la reacción ocurrían lo suficientemente rápido para que la energía liberada en estos dos pasos fuera transferida hasta el tercero, correspondiente a la extracción de un hidrógeno desde una molécula de agua para la obtención de formamida, con una barrera de 111.6 kJ/mol. Debido a que en la reacción estudiada en este escrito ocurre una reacomodación molecular, y por ende, la reacción no ocurre en el mismo sitio de unión, no es posible que la energía del primer paso ayude a superar la barrera de este tercer paso teórico.

Estos autores también proponen un camino alternativo para la formación de formamida; en vez de obtener esta molécula por la adición de un radical hidrógeno a la molécula de formamilo obtenido por tautomerización del radical de ácido metiminoico, proponen la adición sin barrera del radical hidrógeno directamente al radical de ácido metiminoico para formar ácido metiminoico el cual se tautomeriza para dar finalmente formamida:





Dicha tautomerización en el clúster de 33 moléculas de agua es reportada con una barrera de 40.8 kJ/mol y con comportamiento exotérmico, liberando 68.9 kJ/mol. Estos resultados son comparables con lo reportado por Fogarasi⁵⁰ quien calculó una barrera de 56.5 kJ/mol y una energía liberada de 39.3 kJ/mol en presencia de una molécula de agua y al nivel de teoría CCSD(T)/cc-PVQZ//MP2/aug-PVQZ, donde las diferencias energéticas se explican por la cantidad de moléculas de agua presentes, ya que en el estudio de Rimola et al. la tautomerización fue catalizada por tres moléculas de agua.

6.4. La reacción de $\text{CH}_3\text{CN} + \cdot\text{OH}$ y su viabilidad

Como se exploró en el marco teórico, la única reacción de formación de acetamida a partir de CH_3CN encontrada en la bibliografía corresponde al trabajo de Foo et al.³⁷ donde se estudia la reacción de $\text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O}$ para obtener acetamida en la fase gas. Esta se compone de dos pasos, adición neutro-neutro y tautomerización. Para el primer paso estos autores reportaron una barrera de 255.6 kJ/mol, nueve veces más alta que la barrera calculada en este escrito para la adición radical-neutra $\text{CH}_3\text{CN} + \cdot\text{OH}$ en la fase gas (Figura 19), evidenciando la mayor viabilidad de las adiciones radical-neutro por sobre sus análogos neutro-neutro.

Para la tautomerización de ácido etiminoico a acetamida estos autores reportaron una barrera de 118.5 kJ/mol, menor a la barrera reportada en este

escrito para la tautomerización de radical de ácido etiminoico a acetamilo (154.7 kJ/mol) pero mayor a la barrera en el sistema ASW-22 (59.2 kJ/mol), destacando la importancia del hielo para la viabilidad de estas reacciones.

Al igual que se discutió para la reacción de $\text{HCN} + \cdot\text{OH}$, la reacción de $\text{CH}_3\text{CN} + \cdot\text{OH}$ presenta el radical de ácido etiminoico (I1) como el producto termodinámico. De la misma forma, no se encontró la detección de esta especie o su análogo neutro en la bibliografía, lo que significaría una dificultad en su detección o su ausencia en el ISM. Esta última opción significaría que el radical de ácido etiminoico continua por otro camino de reacción no estudiado en este trabajo.

7. Conclusiones

El objetivo principal de esta tesis fue estudiar la viabilidad de reacciones radical-neutro sobre las superficies de hielo de agua amorfa para la formación de formamida y acetamida. Para esto, se estudiaron dos reacciones para formar formamida y una para formar acetamida en la fase gas, en presencia de un dímero de agua y en clústers de 22 moléculas de agua previamente modelados por medio de cálculos computacionales utilizando DFT.

Sobre el efecto de los granos de polvo-hielo sobre las reacciones estudiadas se concluye que no asisten a la viabilidad de la adición radical-neutra, la cual es más viable que la adición neutra-neutra análoga, y que en ciertos casos pueden aumentar las barreras energéticas de este proceso. Por otro lado, si poseen un gran efecto en reducir las barreras del proceso de tautomerización por medio del fenómeno catalítico de H-relé por 3 moléculas de agua, las cuales tienen mayor efectividad que el dímero de agua. Además, la presencia de estos clústers de hielo permite que en ciertos casos la tautomerización se lleve a cabo en dos pasos, lo cual reduce ligeramente la barrera energética.

En relación al H-relé, se observó que el sitio de unión al cual están unidos los reactantes es clave para la viabilidad de la reacción, es necesario que exista al menos un enlace-H donado desde el clúster al átomo a recibir un hidrógeno por tautomerización, en este caso, el nitrógeno. Además, debe existir una cadena de enlaces-H desde el oxígeno a donar el átomo de

hidrógeno al nitrógeno a recibirlo. Para las moléculas de HCN y acetamida en los hielos utilizados en este estudio, el sitio de unión que cumple con estas condiciones posee una EU que redondea los 37 kJ/mol.

En base a lo calculado en este trabajo, las reacciones de $\text{HCN} + \cdot\text{OH}$ y $\text{CH}_3\text{CN} + \cdot\text{OH}$ en las superficies de hielo son viables para formar formamilo y acetamilo respectivamente, solo si la reacción ocurre lo suficientemente rápido para que la energía liberada por la adición radical-neutra se transfiera hasta la tautomerización, permitiendo superar su barrera de activación. Por otro lado, la reacción de $\text{H}_2\text{O} + \cdot\text{CN}$ estudiada en este trabajo no es viable por poseer una barrera inicial alta, la cual de acuerdo a lo encontrado en la literatura, puede reducirse a un punto viable con un sitio de unión más adecuado, como uno encontrado dentro de una porosidad en el hielo.

Finalmente, en cuanto a los radicales obtenidos de formamilo y acetamilo, es clave que estos se formen sobre las superficies de hielos ya que como la literatura, sugiere estos necesitan de un tercer cuerpo para poder estabilizarse. Los posibles caminos de reacción que estos radicales pueden tomar para formar formamida y acetamida tienen el potencial de ser un factor que explique la razón formamida/acetamida de 0.1 que existe en diversas regiones del ISM, por lo que queda como objetivo para futuros estudios.

Referencias

- (1) Ligterink, N. F. W.; Ahmadi, A.; Luitel, B.; Coutens, A.; Calcutt, H.; Tychoniec, Ł.; Linnartz, H.; Jørgensen, J. K.; Garrod, R. T. y Bouwman, J. *ACS Earth and Space Chemistry* **2022**, *6*, Publisher: American Chemical Society, 455-467.
- (2) Eddington, A. S. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **1926**, *111*, Publisher: Royal Society, 424-456.
- (3) Herbst, E. y van Dishoeck, E. F. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* **2009**, *47*, eprint: <https://doi.org/10.1146/annurev-astro-082708-101654>, 427-480.
- (4) Costanzo, G.; Saladino, R.; Crestini, C.; Ciciriello, F. y Di Mauro, E. *BMC Evolutionary Biology* **2007**, *7*, S1.
- (5) Saladino, R.; Crestini, C.; Pino, S.; Costanzo, G. y Di Mauro, E. *Physics of Life Reviews* **2012**, *9*, 84-104.
- (6) Saladino, R.; Botta, G.; Pino, S.; Costanzo, G. y Mauro, E. D. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, Publisher: The Royal Society of Chemistry, 5526-5565.
- (7) Vasyunin, A. I. y Herbst, E. *The Astrophysical Journal* **2013**, *769*, 34.
- (8) Vasyunin, A. I.; Caselli, P.; Dulieu, F. y Jiménez-Serra, I. *The Astrophysical Journal* **2017**, *842*, 33.
- (9) Balucani, N.; Ceccarelli, C. y Taquet, V. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society: Letters* **2015**, *449*, L16-L20.
- (10) Adams, N. G. y Smith, D. *The Astrophysical Journal* **1985**, *296*, L31-L34.
- (11) Herbst, E. y Leung, C. M. *The Astrophysical Journal* **1986**, *310*, 378.

- (12) Cuppen, H. M.; Walsh, C.; Lamberts, T.; Semenov, D.; Garrod, R. T.; Penteadó, E. M. y Ioppolo, S. *Space Science Reviews* **2017**, *212*, 1-58.
- (13) Kaňuchová, Z.; Urso, R. G.; Baratta, G. A.; Brucato, J. R.; Palumbo, M. E. y Strazzulla, G. *Astronomy & Astrophysics* **2016**, *585*, A155.
- (14) Rimola, A.; Skouteris, D.; Balucani, N.; Ceccarelli, C.; Enrique-Romero, J.; Taquet, V. y Ugliengo, P. *ACS Earth and Space Chemistry* **2018**, *2*, 720-734.
- (15) Rubin, R. H.; Swenson Jr., G. W.; Benson, R. C.; Tigelaar, H. L. y Flygare, W. H. *The Astrophysical Journal* **1971**, *169*, L39.
- (16) Coutens, A. et al. *Astronomy & Astrophysics* **2016**, *590*, L6.
- (17) Biver, N.; Bockelée-Morvan, D.; Boissier, J.; Moreno, R.; Crovisier, J.; Lis, D. C.; Colom, P.; Cordiner, M. A.; Milam, S. N.; Roth, N. X.; Bonev, B. P.; Dello Russo, N.; Vervack, R. J. y DiSanti, M. A. *Astronomy & Astrophysics* **2021**, *648*, A49.
- (18) Bisschop, S. E.; Jørgensen, J. K.; van Dishoeck, E. F. y de Wachter, E. B. M. *Astronomy & Astrophysics* **2007**, *465*, 913-929.
- (19) Adande, G. R.; Woolf, N. J. y Ziurys, L. M. *Astrobiology* **2013**, *13*, 439-453.
- (20) Kahane, C.; Ceccarelli, C.; Faure, A. y Caux, E. *The Astrophysical Journal* **2013**, *763*, L38.
- (21) Mendoza, E.; Lefloch, B.; López-Sepulcre, A.; Ceccarelli, C.; Codella, C.; Boechat-Roberty, H. M. y Bachiller, R. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* **2014**, *445*, 151-161.
- (22) Takahiro, Y.; Takano, S.; Watanabe, Y.; Sakai, N.; Sakai, T.; Liu, S.-Y.; Su, Y.-N.; Hirano, N.; Takakuwa, S.; Aikawa, Y.; Nomura, H. y Yamamoto, S. *Publications of the Astronomical Society of Japan* **2012**, *64*, 105.
- (23) López-Sepulcre, A.; Jaber, A. A.; Mendoza, E.; Lefloch, B.; Ceccarelli, C.; Vastel, C.; Bachiller, R.; Cernicharo, J.; Codella, C.; Kahane, C.; Kama, M. y Tafalla, M. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* **2015**, *449*, 2438-2458.

- (24) Hollis, J. M.; Lovas, F. J.; Remijan, A. J.; Jewell, P. R.; Ilyushin, V. V. y Kleiner, I. *The Astrophysical Journal* **2006**, *643*, L25-L28.
- (25) Öberg, K. I.; Guzmán, V. V.; Furuya, K.; Qi, C.; Aikawa, Y.; Andrews, S. M.; Loomis, R. y Wilner, D. J. *Nature* **2015**, *520*, Number: 7546 Publisher: Nature Publishing Group, 198-201.
- (26) Hubbard, J. S.; Voecks, G. E.; Hobby, G. L.; Ferris, J. P.; Williams, E. A. y Nicodem, D. E. *Journal of Molecular Evolution* **1975**, *5*, 223-241.
- (27) Kakumoto, T.; Saito, K. e Imamura, A. *The Journal of Physical Chemistry* **1985**, *89*, Publisher: American Chemical Society, 2286-2291.
- (28) Woolley, W. D. y Back, R. A. *Canadian Journal of Chemistry* **1968**, *46*, 295-306.
- (29) Barone, V.; Latouche, C.; Skouteris, D.; Vazart, F.; Balucani, N.; Ceccarelli, C. y Lefloch, B. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society: Letters* **2015**, *453*, L31-L35.
- (30) Redondo, P.; Barrientos, C. y Largo, A. *The Astrophysical Journal* **2014**, *793*, 32.
- (31) Quan, D. y Herbst, E. *Astronomy & Astrophysics* **2007**, *474*, 521-527.
- (32) Oie, T.; Loew, G. H.; Burt, S. K.; Binkley, J. S. y MacElroy, R. D. *Journal of the American Chemical Society* **1982**, *104*, 6169-6174.
- (33) Nguyen, V. S.; Abbott, H. L.; Dawley, M. M.; Orlando, T. M.; Leszczynski, J. y Nguyen, M. T. *The Journal of Physical Chemistry A* **2011**, *115*, 841-851.
- (34) Vazart, F.; Calderini, D.; Puzzarini, C.; Skouteris, D. y Barone, V. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2016**, *12*, Publisher: American Chemical Society, 5385-5397.
- (35) Berger, R. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **1961**, *47*, Publisher: Proceedings of the National Academy of Sciences, 1434-1436.

- (36) Kothari, A.; Zhu, L.; Babi, J.; Galant, N.; Rágyanszki, A. y Csizmadia, I. *Journal of Undergraduate Life Sciences* **2020**, *14*, Number: 1, 1-1.
- (37) Foo, L.; Surányi, A.; Guljas, A.; Szőri, M.; Villar, J. J.; Viskolcz, B.; Csizmadia, I. G.; Rágyanszki, A. y Fiser, B. *Molecular Astrophysics* **2018**, *13*, 1-5.
- (38) Yang, Z. y Pan, N. *International Journal of Mass Spectrometry* **2015**, *378*, 364-368.
- (39) Halfen, D. T.; Ilyushin, V. y Ziurys, L. M. *The Astrophysical Journal* **2011**, *743*, 60.
- (40) Baiano, C.; Lupi, J.; Barone, V. y Tasinato, N. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2022**, *18*, Publisher: American Chemical Society, 3111-3121.
- (41) Woon, D. E. *International Journal of Quantum Chemistry* **2002**, *88*, 226-235.
- (42) Danger, G.; Rimola, A.; Mrad, N. A.; Duvernay, F.; Roussin, G.; Theule, P. y Chiavassa, T. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16*, Publisher: The Royal Society of Chemistry, 3360-3370.
- (43) Bovolenta, G. M.; Vogt-Geisse, S.; Bovino, S. y Grassi, T. *The Astrophysical Journal Supplement Series* **2022**, *262*, Publisher: The American Astronomical Society, 17.
- (44) Ligterink, N. F. W.; Terwisscha van Scheltinga, J.; Taquet, V.; Jørgensen, J. K.; Cazaux, S.; van Dishoeck, E. F. y Linnartz, H. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* **2018**, *480*, 3628-3643.
- (45) Raunier, S.; Chiavassa, T.; Duvernay, F.; Borget, F.; Aycard, J. P.; Dartois, E. y d'Hendecourt, L. *Astronomy & Astrophysics* **2004**, *416*, Number: 1 Publisher: EDP Sciences, 165-169.
- (46) Yu, W.; Liang, L.; Lin, Z.; Ling, S.; Haranczyk, M. y Gutowski, M. *Journal of Computational Chemistry* **2009**, *30*, eprint: <https://online.library.wiley.com/doi/pdf/10.1002/jcc.21091>, 589-600.
- (47) Akbar Ali, M. y Barker, J. R. *The Journal of Physical Chemistry A* **2015**, *119*, Publisher: American Chemical Society, 7578-7592.

- (48) Herbol, H. C.; Stevenson, J. y Clancy, P. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2017**, *13*, Publisher: American Chemical Society, 3250-3259.
- (49) Frisch, M. J. et al. **2016**, Gaussian Inc. Wallingford CT.
- (50) Fogarasi, G. *Journal of Molecular Structure* **2010**, *978*, 257-262.