

LA MOLÉCULA DE CARBONO EXÓTICA C₇H₂: UN CASO SIN DETECTAR EN EL ESPACIO

THE EXOTIC CARBON MOLECULE C₇H₂: AN UNDETECTED CASE IN SPACE

Rafael Flores Larrañaga^{1, 3}, María Eugenia Castro², Gabriel Merino³, Francisco J. Melendez⁴

¹Estudiante de Maestría en Ciencias Químicas, Facultad de Ciencias Químicas, BUAP.

²Centro de Química del Instituto de Ciencias, ICUAP, BUAP, 72570, Puebla, México

³Departamento de Física Aplicada, CINVESTAV, Unidad Mérida, 97310, Mérida, Yucatán, México

⁴Laboratorio de Química Teórica, Facultad de Ciencias Químicas, BUAP, 72570, Puebla, México

(222) 2295500 ext. 2830 y 2819

rafael.floresl@alumno.buap.mx*; mareug.castro@correo.buap.mx
gabriel.merino2@gmail.com; francisco.melendez@correo.buap.mx*

Abstract

Since the first detection of a molecule in the interstellar medium in 1937, the idea that the interstellar medium was empty space has changed radically. With the development of new technologies and the impetus of space exploration, about 280 molecular species have been detected. Among these molecules are carbon chains, which display amazing chemistry and can form exotic structures that defy the understanding of conventional chemistry. Given their characteristics and the conditions where they can be found, there is a great difficulty in synthesizing them in the laboratories, which is why some carbon chains have remained unidentified. Thus, a proper theoretical study of these molecules is re-

quired to understand how they are formed and whether their existence is possible. The present work addresses a study on the unidentified carbon chain C7H2. Using computational tools, the aim is to show its formation through a fascinating network of chemical reactions and prove that this molecule can exist in the interstellar medium.

Keywords: C7H2, reaction mechanism, interstellar chemistry, transition state, theoretical calculations.

Resumen

Desde la primera detección de una molécula en el medio interestelar en 1937, la idea de que el medio interestelar era un espacio vacío cambió radicalmente. Con el desarrollo de nuevas tecnologías y el ímpetu de la exploración espacial, se han detectado cerca de 280 especies moleculares. Entre estas moléculas, se encuentran las cadenas de carbono, que muestran una química sorprendente, formando estructuras exóticas que desafían la comprensión de la química convencional. Dadas sus características y las condiciones donde pueden encontrarse, existe gran dificultad por sintetizarlas en los laboratorios, por lo que algunas cadenas de carbono han permanecido sin identificación. Por ende, se requiere de estudios teóricos adecuados sobre estas moléculas para entender cómo se forman y si es posible su existencia. El presente trabajo, aborda un estudio sobre la cadena de carbono C7H2, la cual no ha sido identificada. Usando herramientas computacionales se plantea el objetivo de mostrar su formación a través de una fascinante red de reacciones químicas y probar que esta molécula puede existir en el medio interestelar.

Palabras clave: C7H2, mecanismo de reacción, química interestelar, estado de transición, cálculos teóricos.

El medio interestelar

El medio interestelar se define como el material que llena el espacio entre las estrellas y que comienza fuera de la región de la heliopausa de nuestro sistema solar (Basant, 2012), ver Figura 1. Todo este material interestelar está distribuido de manera compleja, parte de ella se concentra en las nebulosas. Algunas se volverán masivas y cuando colapsen bajo su propia gravedad formarán estrellas. En cambio, cuando una estrella muere, el material del cual están compuestas regresa al espacio interestelar (Herbst, 2001). Cerca del 99% de su composición se encuentra en forma de gas. Los elementos más abundantes que se encuentran son el hidrógeno y el helio. El otro 1% de la materia que compone al medio interestelar se encuentra en forma sólida (granos o polvo interestelar). Éste proporciona una superficie para la creación de especies en fase gas y estas reacciones son estudiadas bajo la química de superficies de grano, una rama de la química que explica los procesos que producen moléculas esenciales para los procesos de evolución de las nubes moleculares y regiones formadoras de estrellas (Ehrenfreund y Cami, 2010; Yamamoto, 2014).

La mayor parte de la información obtenida del medio interestelar, se ha conseguido gracias a la espectroscopia, que es el campo de estudio del espectro electromagnético como resultado de la interacción entre la materia y la radiación electromagnética. Gracias a las observaciones en el Observatorio Espacial Infrarrojo (Infrared Space Observatory, ISO), se pudo generar un espectro infrarrojo que mostraba su composición química característica, encontrando silicatos, diamantes, fullerenos, grafito, silicio, hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH), carbonos amorfos hidrogenados (HAC), carburos y hielo (Tielens, 2005; Dartois, 2019).

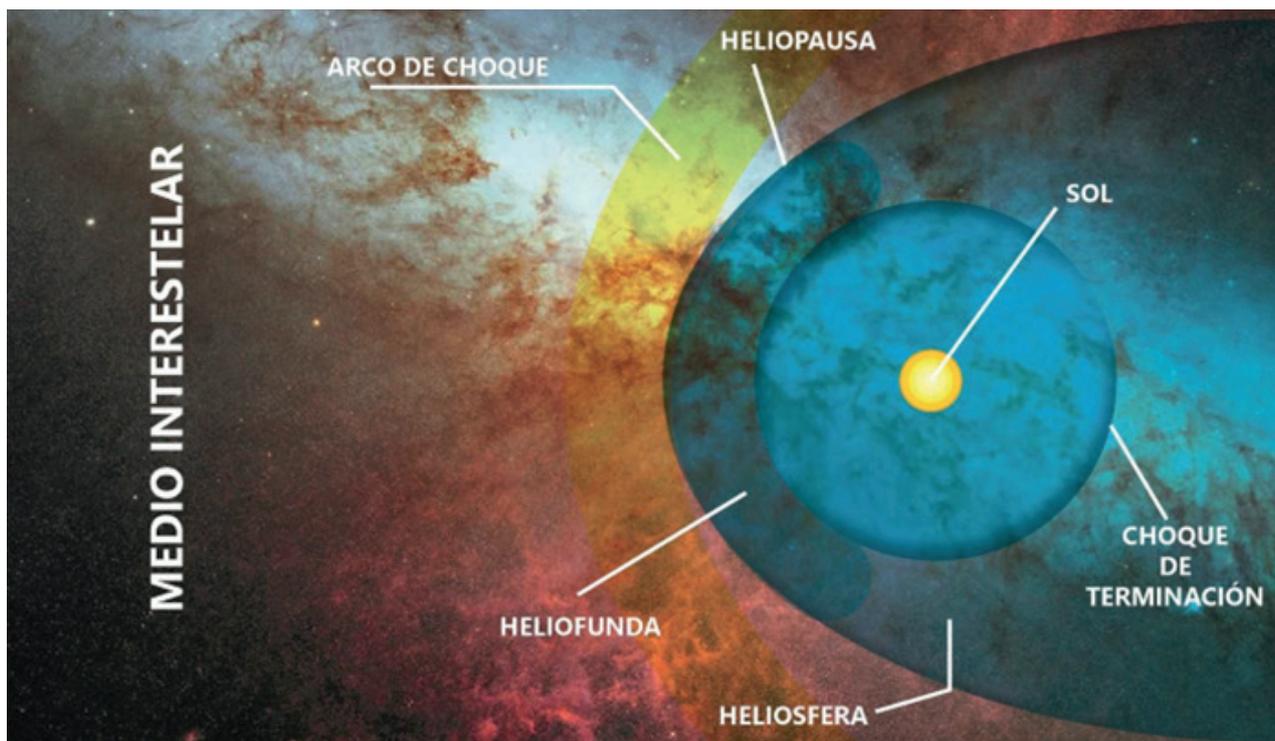


Figura 1. Ilustración de la atmósfera del Sol y el inicio del medio interestelar.

Reacciones químicas en el medio interestelar

En el medio interestelar existen muchas reacciones químicas, las cuales ocurren en una nube molecular, una nube difusa o en las estrellas. Conocer las reacciones es de gran importancia para entender las vías de reacción que atraviesan las moléculas que han sido detectadas, y así, conocer su posible formación y la de moléculas aún no detectadas. Este tipo de reacciones son muy diversas y los principales procesos químicos que ocurren son: formación, destrucción y re-arreglo de enlaces químicos, reacciones de transferencia de carga, reacciones de intercambio entre ion-molécula y reacciones entre especies neutras (Tielens, 2005).

Cadenas de carbono detectadas en el medio interestelar

Una cadena de carbono consta de dos o más átomos de carbono conectados entre sí. Si contiene átomos de carbono y de hidrógeno, se denomina cadena de hidrocarburos. Numerosas cadenas de carbono e hidrocarburos han sido detectadas en el medio interestelar, la primera en ser detectada fue C_4H y la más larga detectada hasta la fecha es C_8H . Una gran cantidad de estas moléculas se han detectado en la nube molecular Taurus (TMC-1) y en la estrella de carbono CW Leonis (IRC +10216). Dado su gran parecido con la molécula de este estudio (C_7H_2), se exponen de manera breve algunas particularidades de las moléculas C_6H_2 , $\bullet C_7H$ y $\bullet C_8H$, detectadas exitosamente en el medio interestelar.

La cadena de carbono C_6H_2 fue detectada por primera vez en 1997 (Langer et al., 1997) en la nube molecular TMC-1. También fue posteriormente detectada en la nebulosa protoplanetaria CRL 618 (Cernicharo et al., 2001). Además, se han realizado diversos trabajos para determinar las propiedades de C_6H_2 . Entre ellos, destaca la primera detección en laboratorio de H_2C_6 (triacetileno) (McCarthy

et al., 1997a) y la segunda detección experimental de otra estructura de C_6H_2 (McCarthy y Thaddeus, 2002), ver Figura 2.

El radical $\bullet C_7H$ fue detectado por primera vez, en el medio interestelar en 1997 (Guélin et al., 1997). Fue detectado en la envoltura circunestelar de IRC+ 10216. En ese mismo año se detectaron en laboratorio los radicales $\bullet C_7H$ y $\bullet C_8H$ (McCarthy et al., 1997a), ver Figura 2. El radical $\bullet C_8H$ fue detectado por primera vez en la cubierta circunestelar de IRC +10216 en 1996 (Cernicharo y Guélin, 1996).

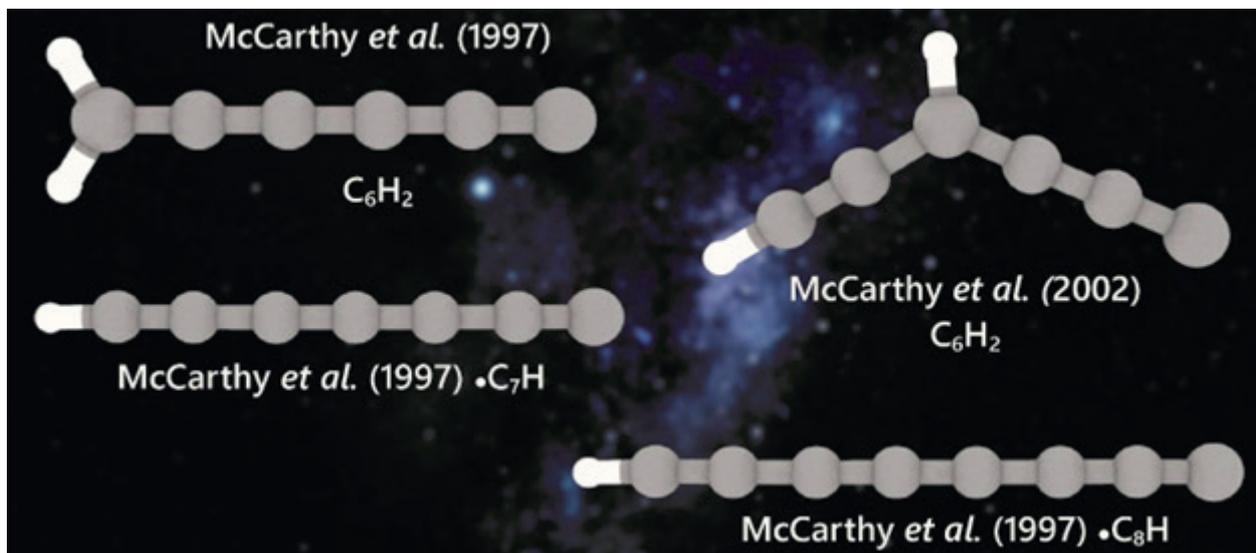


Figura 2. Estructuras de las cadenas de carbono detectadas experimentalmente.

La cadena de carbono C_7H_2 y su complejidad

Aunque, la molécula C_7H_2 no ha sido detectada en el medio interestelar y circunestelar hasta la fecha, existen diversos estudios acerca de las características de esta molécula, desde la detección experimental en el laboratorio, hasta esfuerzos teóricos analizando las estructuras más estables de la molécula y proponiendo el posible mecanismo de reacción que lleva a su formación.

En el laboratorio, se han detectado tres isómeros de la molécula de C_7H_2 : 1) la forma lineal HC_7H (1,3,5-heptatrinilideno) (Fulara et al., 1995), 2) una cadena de carbono con un anillo de 3 átomos (1-(buta-1,3-dinil)ciclopropenilideno) (McCarthy et al., 1997b) y 3) una cadena de carbono con ambos hidrógenos en un extremo (heptahexaenilideno) (Apponi et al., 2000). Las estructuras de los isómeros detectados experimentalmente se muestran en la Figura 3.

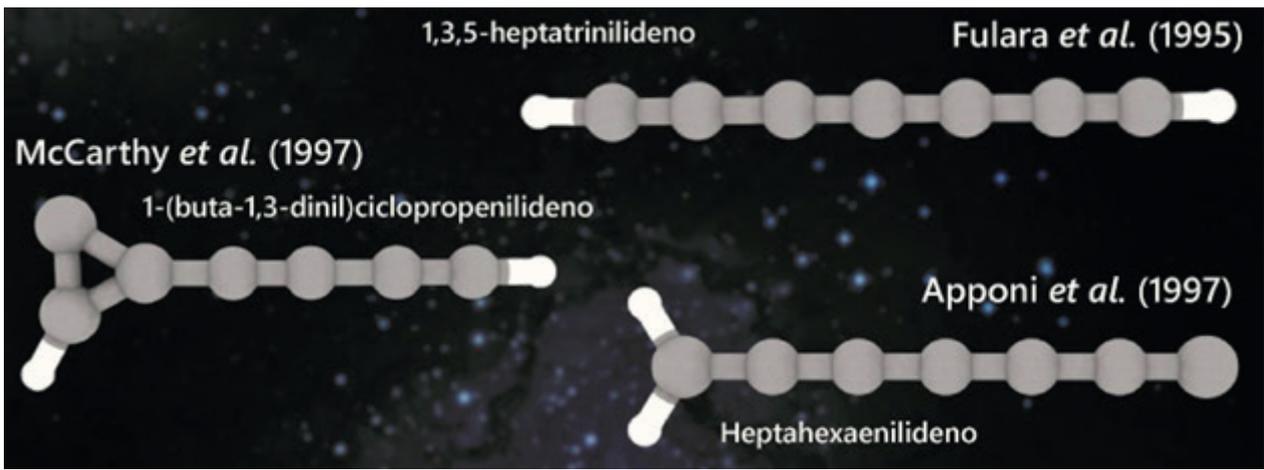


Figura 3. Estructuras detectadas experimentalmente de la cadena de carbono C7H2.

Una de las principales dificultades de estudiar las cadenas de carbono desde el punto de vista teórico radica en encontrar cuál de todas las posibles estructuras es la más estable, es decir, la de menor energía. Además, calcular estas estructuras conlleva otro gran problema, la elección adecuada de un nivel de teoría que calcule, de manera muy precisa, ciertas propiedades electrónicas de la molécula. Estos niveles de teoría son conjuntos de ecuaciones que resuelven, mediante ciertas aproximaciones, la ecuación de Schrödinger ($H \Psi = E \Psi$). Mientras más completa sea la aproximación, más tiempo de cálculo computacional será empleado. De manera general, estos métodos de la química cuántica se dividen en métodos semi-empíricos, ab initio y los basados en la teoría del funcional de la densidad (Density Functional Theory, DFT).

Por ejemplo, numerosos trabajos teóricos se han hecho al respecto para estudiar las diferentes estructuras de C7H2 y encontrar cuál es la más estable. En uno de ellos emplearon el método ab initio basado en la teoría de perturbaciones de Møller Plesset de segundo orden (MP2) y llegaron a la conclusión de que la estructura más estable corresponde a 1-(buta-1,3-dinil)ciclopropenilideno (Aoki e Ikuta, 1994). En otro estudio computacional emplearon el método ab initio basado en la teoría Coupled Cluster (CC), llegando a la conclusión de que la estructura más estable corresponde a la forma lineal HC7H (Thimmakonda y Karton, 2017). En nuestro trabajo, empleamos el funcional APFD basado en la teoría DFT y determinamos, dentro de una extensa y exhaustiva revisión de 356 estructuras, que la estructura más estable corresponde a 1-(buta-1,3-dinil)ciclopropenilideno).

Mecanismo de reacción para la formación de C7H2

Para comprender la formación de la cadena de carbono C7H2, estudiamos la reacción $HC6H + C \rightarrow C7H2$, basándonos como punto de partida en un mecanismo de reacción previamente propuesto (Sun et al., 2009). Estudiar un mecanismo de reacción es una tarea que se debe llevar a cabo cuidadosa y minuciosamente. Para ello, primero simulamos la reacción $HC6H + C$ para establecer los productos principales de esta reacción sin barrera, es decir, de una reacción que no necesita de energía de activación para llevarse a cabo. Estos productos principales son importantes porque determinan cuántas vías posibles pueden existir. Nosotros encontramos dos vías llamadas C1 y C5, nombradas de esta manera porque parten de dichas estructuras mostradas como reactivos en las Figuras 4 y 5, respectivamente. Posteriormente, se determina el posible estado de transición, que es una estructura de alta energía encontrada entre un reactivo y un producto. Esta es la tarea más complicada, con cierta intuición química se debe proponer una estructura de un producto y el estado de transición.

Determinar un estado de transición es un trabajo exclusivamente teórico. En la actualidad, los estados de transición no pueden observarse ni ser determinados de manera experimental.

En la Figura 4 se muestra la vía C1 con tres estados de transición (TS_C1, TS_C1', TS_C1'') dos intermediarios (Int_C1 e Int_C1') y un producto (Prod_C1). En este mecanismo de la vía C1, los estados de transición tiene energías muy altas, excepto TS_C1'' que requiere ~ 4 kcal/mol para llegar al producto Prod_C1 de la reacción. Sin embargo, para que esta reacción proceda, deben ocurrir las reacciones anteriores que requieren demasiada energía (>60 kcal/mol). Además, las estructuras del Int_C1' y el Prod_C1 son inestables, con energías >50 kcal/mol respecto a la molécula más estable, el reactivo C1, por lo que sería de esperarse que el tiempo de vida media de estas estructuras sea muy corto y, por tanto, no puedan encontrarse en el medio interestelar.

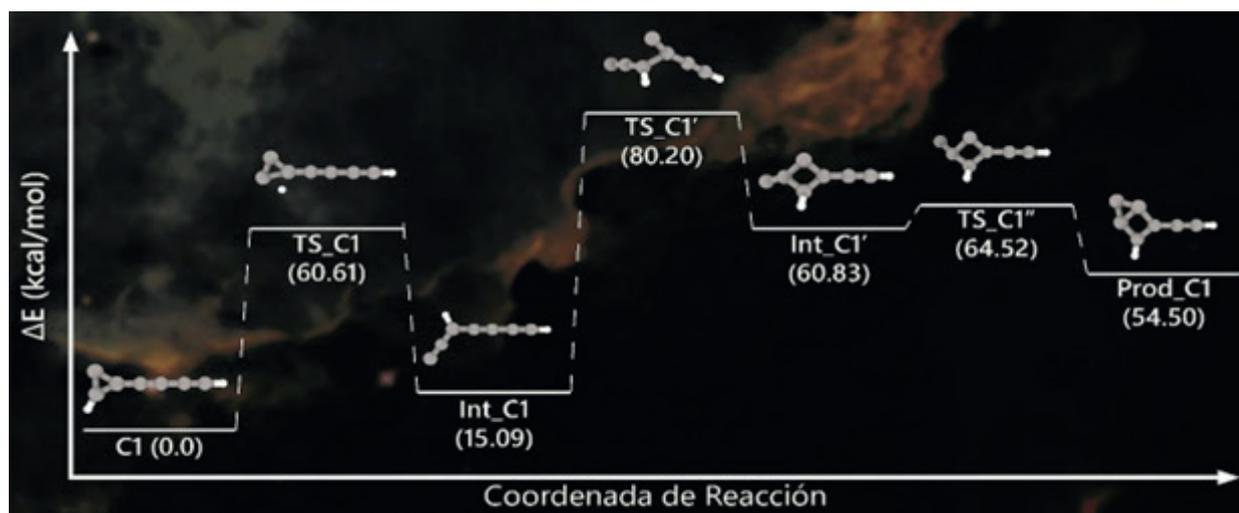


Figura 4. Ejemplo de un mecanismo de reacción de la vía C1 con tres estados de transición. Entre paréntesis se indican las energías relativas en kcal/mol.

En la Figura 5 se muestra el mecanismo de reacción encontrado en la vía C5. Es interesante notar que existe más de un estado de transición (TS) asociado a la formación del intermediario Int_C5 (C7H2 lineal). En este caso, el estado de transición más probable es TS_C5, no solamente porque requiere de menor energía, sino porque para que se lleve a cabo sólo basta la ruptura del anillo de C5. En cambio, el TS_C5', muestra la ruptura del anillo y una torsión en el extremo de una cadena. Sin embargo, para que esta reacción proceda se necesita mayor energía que en el TS_C5. Adicionalmente, se encuentra otro estado de transición (TS_C5'') que lleva al producto encontrado en esta ruta Prod_C5 (C1), que corresponde a la molécula de menor energía C1, ver Figura 4. Mientras más estados de transición sean localizados dentro de una vía, más completo será el mecanismo de reacción. De esta manera, se han propuesto 20 rutas dentro de las vías C1 y C5 para la formación de la especie C7H2, donde se han caracterizado 34 estructuras de estados de transición y 9 intermediarios para llegar a 19 productos de reacción.

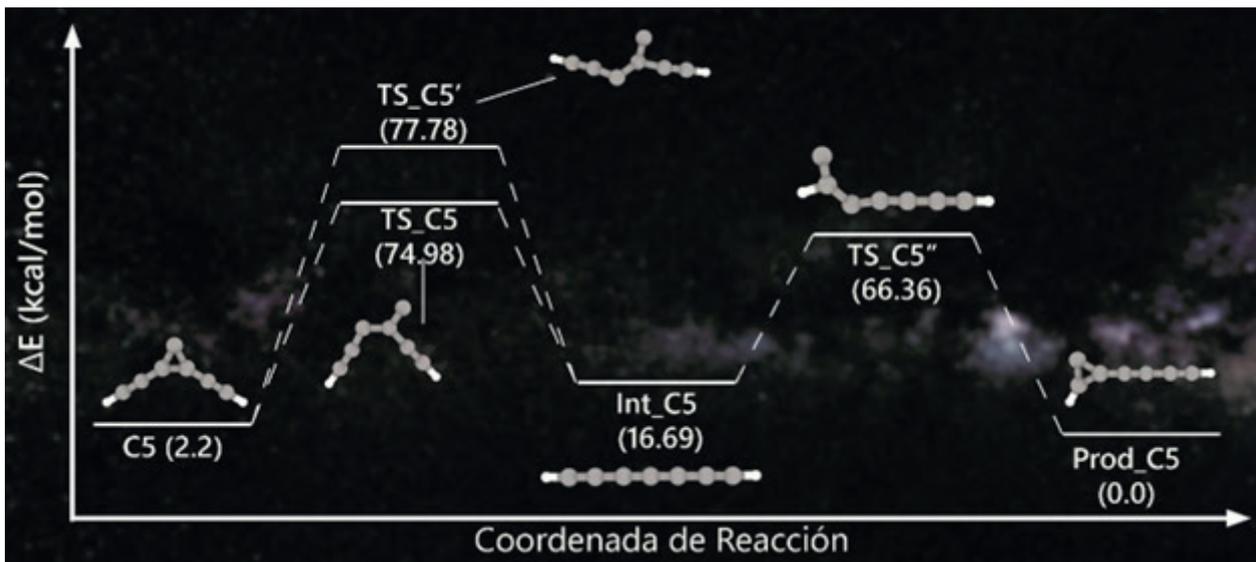


Figura 5. Ejemplo de un mecanismo de reacción de la vía C5 con tres estados de transición. Entre paréntesis se indican las energías relativas en kcal/mol.

Astronomía y química computacional: un buen equipo

En la astronomía existe un gran problema desde hace más de un siglo, el problema de las bandas interestelares difusas (Diffuse Interstellar Bands, DIBs), donde gran parte de estas DIBs se han atribuido a los PAH's y HAC's, incluyendo a las cadenas de carbono. Este problema es un claro reflejo de la información excesiva de espectros observados en el espacio que, sin la determinación experimental de estas moléculas, no se sabe con certeza a que molécula corresponden ciertas bandas. Una manera de hacerle frente a este problema es gracias a la química computacional, siendo una herramienta fundamental para la investigación de moléculas interestelares. Con estas herramientas, se puede establecer cuáles son las estructuras que pueden existir en el espacio y comprender la compleja química interestelar, mediante el estudio de mecanismos de reacción y analizando las energías de activación de los estados de transición.

Se espera que el desarrollo de nuevas tecnologías, cada vez más precisas, sensibles y rápidas, así como también la síntesis de nuevas especies moleculares desconocidas en nuestro planeta, posibilite la detección de muchas moléculas interestelares, resolviendo gradualmente el gran problema de las DIBs.

Agradecimientos

R.F.L. Agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca de Maestría (número 794073). Los autores agradecen a la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado (VIEP-BUAP), al Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México (LNS-BUAP) por los recursos computacionales y al Cuerpo Académico BUAP-CA-263 de PRODEP (SEP, México).

Referencias

- Aoki, K., Ikuta, S. (1994). The Singlet with a C3 Ring: the Probable Candidate of HC6N and C7H2. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 310, 229-238.
- Apponi, A.P., McCarthy, M.C., Gottlieb, C.A., Thaddeus, P. (2000). Laboratory Detection of Four New Cumulene Carbenes: H2C7, H2C8, H2C9 and D2C10. *Astrophysical Journal*, 530, 357-361.
- Basant, A.A. (2012). Chemistry of Interstellar Medium & Nebulae and their Relationship to Elements Formation. *Natural Sciences*, 10(1), 87-112.
- Cernicharo, J., Guélin, M. (1996). Discovery of the C8H Radical. *Astronomy and Astrophysics*, 309, L27-L30.
- Cernicharo, J., Heras, A.M, Tielens, A.G.G.M, Pardo, J.R., Herpin, F, Guélin, M., Waters, L.B.F.M. (2001). Infrared Space Observatory's Discovery of C4H2, C6H2, and Benzene in CRL 618. *Astrophysical Journal*, 546, L123-L126.
- Dartois, E. (2019). Interstellar Carbon Dust. *C-Journal of Carbon Research*, 5(80), 14pp.
- Ehrenfreund, P., Cami, J. (2010). Cosmic Carbon Chemistry: From Interstellar Medium to the Early Earth. *Cold Spring Harbor Perspectives in Biology*, 2(12), a002097.
- Fulara, J., Freivogel, P., Forney, D., Maier, J.P. (1995). Electronic Absorption Spectra of Linear Carbon Chains in Neon Matrices. III. HC2n+1H. *The Journal of Chemical Physics*, 130, 8805-8810.
- Guélin, M., Cernicharo, J., Travers, M.J., McCarthy, M.C., Gottlieb, C.A., Thaddeus, P., Ohishi, M., Saito, S., Yamamoto, S. (1997). Detection of a New Linear Carbon Chain Radical: C7H. *Astronomy and Astrophysics*.
- Herbst, E. (2001). The Chemistry of Interstellar Space. *Chemical Society Reviews*, 30, 168-176
- Langer, W.D., Velusamy, T., Kuiper, T.B.H., Peng, R., McCarthy, M.C., Travers, M.J., Kovács, A., Gottlieb, C.A., Thaddeus, P. (1997). First Astronomical Detection of the Cumulene Carbon Chain Molecule H2C6 in TMC-1. *The Astrophysical Journal*, 480(1), L63.
- McCarthy, M.C., Thaddeus, P. (2002). Laboratory Detection of a Bent-Chain Carbene Isomer of C6H2. *The Astrophysical Journal*, 560, L55-L58.
- McCarthy, M.C., Travers, M.J., Kovács, A., Gottlieb, C.A., Thaddeus, P. (1997a). Eight New Carbon Chain Molecules. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 113, 105-120
- McCarthy, M.C., Travers, M.J., Gottlieb, C.A., Thaddeus, P. (1997b). Laboratory Detection of the Ring-Chain Molecule C7H2. *The Astrophysical Journal*, 483, L139-L142.
- Smith, D. (1992). The Ion Chemistry of Interstellar Clouds. *Chemical Reviews*, 92, 1473-1485.

Sun, B.J., Huang, C.H., Tsai, M.F., Sun, H.I., Gao, L.G., Wang, Y.S., Teh, Y.Y., Shih, H., Sia, Z.F., Chen, P.H., Kaiser, R.I., Chang, A.H.H. (2009). Synthesis of Interstellar 1,3,5-Heptatrynyldiyne, C₇H₂ (X Π₂) via the Neutral-Neutral Reaction of Ground State Carbon Atom, C (P₃), with Triacetylene, HC₆H (X Σ₁ g⁺). *Journal of Chemical Physics*, 131, 104305.

Tielens, A.G.G.M. (2005). *The Physics and Chemistry of the Interstellar Medium* (1ra ed.), en 1 *The Galactic Ecosystem*. Cambridge University Press, Cambridge, UK.

Thimmakonda, V.S., Karton, A. (2017). Energetic and Spectroscopic Properties of the Low-Lying C₇H₂ Isomers: A High-Level Ab Initio Perspective. *Royal Society of Chemistry*, 19(27), 17685-17697.

Yamamoto, S. (2014). *Introduction to Astrochemistry: Chemical Evolution from Interstellar Clouds to Star and Planet Formation* (1era ed.), en 3. *Basic Concepts for Gas-Phase Chemical Reactions*, Springer Nature, Tokio, Japón.