



Universidad Autónoma Metropolitana

Iztapalapa

**Estudio teórico de reacciones
químicas en fase gas para la
formación de metanol y
formamida en el medio
interestelar**

Tesis

Que para obtener el grado de
Doctora en Ciencias (Química)

Presenta:

M.C. Victoria G. Gámez García

Directora:

Dra. Annia Galano Jiménez

Enero de 2018, CDMX



Universidad Autónoma Metropolitana

Iztapalapa

**Estudio teórico de reacciones químicas
en fase gas para la formación de
metanol y formamida en el medio
interestelar**

Tesis

Que para obtener el grado de
Doctora en Ciencias (Química)

Presenta:

M.C. Victoria G. Gámez García

Directora:

Dra. Annia Galano Jiménez

Jurado calificador:

Presidenta: Dra. Annik Vivier Jégoux (UAM-I)

Secretario: Dr. Joel Ireta Moreno (UAM-I)

Vocal: Dr. Marcelo E. Galván Espinosa (UAM-I)

Vocal: Dr. Fernando Cortés Guzmán (UNAM)

Vocal: Dra. Ana María Martínez Vázquez (UNAM)

Enero de 2018, CDMX

A mi equipo de vida

Agradecimientos

A mi Ser superior, gracias por colocarme en el sitio correcto en el momento adecuado para co-crear en el plan perfecto de Dios. A mi equipo de vida: Alberto y Patricia, gracias por ser mi guía; a Julio y Oscar, gracias por ser mi apoyo incondicional, por entender y corresponder lo mucho que los amo. A Octavio muchas gracias por su invaluable apoyo, por estar y ser un hombre Libre, Amoroso y Comprometido. Este logro también es suyo.

A mi asesora la Doctora Annia Galano gracias por su paciencia, confianza y pasión, uno de los más grandes arquetipos en mi vida, es un Honor trabajar a su lado. A los Doctores Fernando Cortés, Marcelo Galván, María Villa, Joel Ireta, Annik Vivier, Ana María Martínez y Yenny Villuendas. Gracias por sus enriquecedoras recomendaciones y gracias por la dedicada atención a este trabajo.

A mis profesores, los Doctores Jose Luis Gázquez, Jorge Garza, Robin Preenja, Annik Vivier, Teresa Ramírez, Alberto Rojas. Gracias por ser una inspiración y por su dedicación a tan admirable labor. *(Si he logrado ver más lejos es porque he subido sobre los hombros de Gigantes. -Chartres, Newton-)*

A mis compañeros y amigos Héctor Francisco, Ivonne Vergara, Romina Castañeda, Adriana Pérez, Mariana Rebollar, Jorge León, Julio Alva, Dafne Guzmán, Gabriela Mendoza, Alzucena Lona, Jorge Martínez, Julio Vega, Karina Rivas, Lucero Hdez., Marlenne Cid, Jorge Juárez, Alejandro Hdez. y Elba Rosas. Gracias por compartir su espacio y experiencia.

Al comité del posgrado en Química, a la Dra. Laura Galicia y a la M.C. Iseo González. Gracias por hacer cada día que la investigación continúe.

A la Universidad Autónoma Metropolitana y a las personas detrás, que hacen de esta gran institución un semillero de sabiduría. Gracias por Ser la Casa abierta al tiempo.

Gracias al pueblo de México y a CONACYT por creer en mi y otorgarme una beca durante el desarrollo de este trabajo.

A todos, mi más humilde y sincero agradecimiento: *IN LAK'ECH.*

Índice general

| | |
|---|----|
| Acrónimos | IV |
| Resumen | v |
| Abstract | vi |
| 1. Introducción | 1 |
| 2. Astroquímica y el medio interestelar | 3 |
| 2.1. Ambientes del medio interestelar | 8 |
| 2.2. Complejidad química | 14 |
| 2.3. Procesos químicos en el medio interestelar | 16 |
| 2.3.1. Reacciones bimoleculares en fase gas | 21 |
| 2.3.2. Aplicaciones y bases de datos astroquímicas | 25 |
| 3. Marco teórico | 32 |
| 3.1. Química cuántica computacional | 32 |
| 3.1.1. Métodos de cálculo de la química cuántica compu- tacional | 33 |
| 4. Antecedentes | 41 |
| 4.1. Metanol CH ₃ OH | 41 |
| 4.2. Formamida NH ₂ CHO | 45 |
| 5. Hipótesis | 51 |
| 6. Objetivos | 52 |
| 6.1. Objetivo general | 52 |
| 6.2. Objetivos específicos | 52 |

| | |
|---|------------|
| 7. Metodología | 53 |
| 7.1. Validación del método de cálculo (<i>benchmark</i>) | 53 |
| 7.2. Obtención de las geometrías de mínima energía y valores de E, H y G | 54 |
| 7.3. Esquemas de reacción propuestos para la obtención de metanol y formamida | 55 |
| 7.4. Búsqueda sistemática para encontrar las reacciones químicas | 57 |
| 7.5. Criterios de selección de las reacciones químicas | 57 |
| 8. Resultados | 59 |
| 8.1. Validación del método de cálculo (<i>benchmark</i>) | 59 |
| 8.2. Reacciones propuestas para la formación de metanol y formamida | 62 |
| 9. Conclusiones | 84 |
| 10. Perspectivas | 87 |
| Bibliografía | 93 |
| Apéndices | 94 |
| A. Conceptos de las reacciones químicas | 95 |
| B. Conceptos de química cuántica | 98 |
| C. Principales métodos de cálculo de la química computacional | 102 |
| D. Desarrollo de la aplicación computacional STAR | 112 |
| E. Detalle de resultados | 117 |
| Glosario | 168 |
| F. Publicaciones | 170 |

Acrónimos

- DFA** Aproximaciones a la teoría de los funcionales la densidad. [35](#), [40](#), [53](#), [59](#), [60](#), [117](#)
- DFT** Teoría de Funcionales de la Densidad. [35--37](#), [39](#), [107](#), [108](#)
- EPC** Energía de punto cero. [99](#), [112](#), [113](#)
- HF** Hartree–Fock. [34](#), [35](#), [37--39](#), [104--106](#)
- MI** Medio interestelar. [3--8](#), [14](#), [16](#), [17](#), [22](#), [23](#), [25--29](#), [31](#), [41](#), [42](#), [45](#), [49](#), [50](#), [54](#), [55](#), [57](#), [59](#), [63](#), [65](#), [67](#), [68](#), [75](#), [76](#), [78](#), [79](#), [81](#), [82](#), [112](#)
- MNES** número máximo de pasos elementales. [58](#), [76](#), [80](#), [156--158](#)
- OTG** Orbitales de tipo Gaussiano. [38](#), [110](#)
- OTS** Orbitales de tipo Slater. [38](#), [110](#)
- QCC** Química cuántica computacional. [32](#), [33](#), [38](#)
- RD** Recombinación disociativa. [22](#), [27](#), [28](#), [31](#), [42](#), [43](#), [46](#), [47](#)
- SEP** Superficie de Energía Potencial. [20](#), [99](#), [101](#), [111](#)
- STAR** Searching Tool for Astrochemical Reactions. [28](#), [57](#), [62](#), [64](#), [112](#), [114](#), [115](#)
- uv** ultravioleta. [8](#), [10](#), [13](#), [17](#), [19](#), [26](#), [27](#), [32](#)

Resumen

Metanol y formamida son moléculas que han sido observadas en el medio interestelar, consideradas importantes precursores de la química prebiótica (por ejemplo, en la formación de sacáridos o aminoácidos). Una de las líneas de investigación actuales con respecto a estas moléculas es buscar rutas químicas que puedan conducir a su formación. Sin embargo, reproducir con exactitud experimental las condiciones físicas del medio interestelar es prácticamente imposible en condiciones terrestres, por lo que se ha recurrido a estudios teóricos. En este contexto, ya han sido propuestos varios esquemas, los cuales presentan las siguientes limitantes: i) son ambiguos e imprecisos, ii) aún no ha sido explorada la cinética y termodinámica de la mayor parte de las reacciones y iii) la abundancia relativa esperada no corresponde a la abundancia relativa experimental. Por lo anterior, el objetivo de este trabajo es proponer reacciones químicas en fase gas para la producción de metanol y formamida con posibilidad de ocurrir en el medio interestelar. Para ello, se siguieron los pasos siguientes: 1) empleando la química cuántica computacional, se realizó el cálculo teórico a nivel CBS-QB3 para obtener la geometría de mínima energía y las correcciones termodinámicas, para cada molécula confirmada en fase gas en el medio interestelar y que está compuesta por los átomos más abundantes; 2) se propusieron esquemas de reacción que incluyen intermediarios de metanol y formamida; 3) se desarrolló la aplicación *STAR* (*Searching Tool for Astrochemical Reactions*) para encontrar sistemáticamente todas las reacciones posibles de acuerdo al esquema; 4) se propusieron criterios de selección para determinar las reacciones que tienen mayor posibilidad de ocurrir. Este estudio ha permitido proponer 11 reacciones para metanol y 20 reacciones para formamida, como candidatos potenciales que contribuyen a la formación de estas moléculas en fase gas en el medio interestelar.

Abstract

Methanol and formamide are molecules that have been detected in the interstellar medium (ISM). They are considered important precursors of pre-biotic species such as saccharides and amino-acids. One of the current lines of investigations regarding these molecules is to search for chemical routes that may lead to their formation. However, it is practically impossible to reproduce the experimental conditions of the ISM under terrestrial conditions. That is why investigations in this field frequently involve theoretical studies. Within this context, several reaction schemes have been proposed, which have the following drawbacks: (i) the schemes are imprecise, (ii) there is no information on the thermochemistry and kinetics of most of the proposed reactions, and (iii) the predicted relative abundance is not in good agreement with the experimental one. Because of all of this, the objective of this work is to propose chemical reactions in gas phase for the production of methanol and formamide, with the possibility of occurring in the interstellar medium. To that purpose, the following steps were taken: (1) theoretical calculations were performed, at the CBS-QB3 level of theory for geometry optimizations and thermochemical corrections, for each molecule that has been confirmed in the ISM and that contains the most abundant atoms; (2) reactions schemes were proposed, considering that the routes have the least possible number of elementary steps, with or without involving intermediates; (3) the application *STAR (Searching Tool for Astrochemical Reactions)* was developed to find all the possible reactions; (4) several selection criteria were proposed and applied to the reactions found in the previous step. This search allowed to recommend 11 reactions for methanol and 20 for formamide as likely candidates to contribute to the formation of these molecules in the gas phase in the ISM.

1 | Introducción

El campo de la Astroquímica comenzó en 1968 cuando la primera molécula poliatómica fue detectada en el medio interestelar. Actualmente, la exploración del espacio y la búsqueda continua de nuevas especies químicas, ha dado como resultado el hallazgo de poco más de 150 diferentes especies en fase gas. Varias de las especies ahí presentes son precursores de moléculas más complejas como aminoácidos o azúcares, que son de gran importancia para explicar el origen de la vida.

Las observaciones astronómicas del último medio siglo han demostrado que nuestro universo es químicamente abundante. En el medio interestelar ocurre una gran variedad de procesos físicos y químicos que conducen a la formación de especies moleculares ampliamente conocidas, por ejemplo: CO, H₂O, HCN, H₂CO, CH₄; también se producen especies exóticas que en condiciones terrestres serían inestables, por ejemplo, radicales (C₅H•), cationes moleculares (H₃⁺, HCO⁺), aniones (C₅H⁻), así como largas cadenas de carbono insaturadas (HC₅N). Además, pueden existir especies que no han sido detectadas debido a que tienen una vida media muy corta.

Es en este contexto que radica una de las principales tareas de la Astroquímica; sus estudios apuntan a comprender cómo surge la complejidad de las moléculas en el espacio. Algunas preguntas que resumen las principales inquietudes científicas que motivan la investigación en esta área son

¿cómo confirmar la presencia de una molécula en determinada región?, ¿cómo se forman las moléculas en el medio interestelar?, ¿cómo evoluciona la concentración de una especie determinada?, ¿es el medio interestelar el reactor donde se forman moléculas importantes para la vida?

Identificar las reacciones químicas que pueden dar origen a una molécula específica, no es tarea fácil. El estudio de la dinámica del medio interestelar requiere considerar a las partículas y a las especies atómicas y moleculares que han sido detectadas y que tienen posibilidad de interactuar, lo que resulta en varios cientos de especies interactuando entre sí en miles de reacciones.

Para entender las rutas de formación de una molécula específica, son necesarios procedimientos sistematizados, además del desarrollo y aplicación de criterios que cumplan con las restricciones y los requerimientos impuestos por las condiciones en las que se forman dichas moléculas.

En particular, el interés de este trabajo es conocer las reacciones químicas que pueden dar origen a las moléculas complejas: metanol (CH_3OH) y formamida (NH_2CHO). En el caso del metanol, se trata de la molécula más simple relacionada con la formación de azúcares. Por otro lado, la formamida puede ser un principio para la formación de un aminoácido como la glicina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$). Ambas moléculas son importantes en la comprensión de posibles rutas de reacción que conforman la química prebiótica.

Para fines del presente trabajo, es necesario introducir al lector al término Astroquímica así como en la descripción de los ambientes que conforman el medio interestelar y los procesos químicos que ahí ocurren, razón la cual se presenta la siguiente sección.

2 | Astroquímica y el medio interestelar

La Astroquímica es la ciencia dedicada al estudio de los procesos químicos en el medio interestelar, que incluye los cometas, los discos circunestelares y circumplanetarios. Es un área multidisciplinaria en la que participan varios especialistas, entre los cuales se pueden distinguir quienes observan espectros moleculares utilizando grandes telescopios, quienes estudian procesos físicos y químicos *in-situ* en un laboratorio y quienes simulan en una computadora procesos químicos de regiones específicas^[1].

El **Medio interestelar (MI)** es el espacio que se encuentra entre las estrellas. Este espacio no está vacío, sino que está formado por concentraciones de gas y partículas de polvo. El gas está poblado por diversas especies como átomos neutros o iónicos, electrones, fotones y moléculas neutras, iónicas o radicales. Las concentraciones de gas y polvo interestelar se encuentran agrupadas en forma de nebulosas, también llamadas nubes interestelares, cuya estructura no es uniforme, sino que varía conforme a sus propiedades de densidad y temperatura. Una forma general de distinguir a las nubes interestelares es en función de su opacidad: *difusas* y *densas u oscuras*^[2].

Las regiones *difusas* se encuentran a temperaturas mayores de 100 K y su densidad es menor a 10^3 partículas cm^{-3} y son fácilmente penetradas por la radiación de las estrellas. Las regiones densas, donde la temperatura está en el rango 10-100 K y la densidad es 10^3 - 10^6 partículas cm^{-3} , son ópticamente opacas debido al polvo que contienen y, en consecuencia, son llamadas también *nubes densas u oscuras*. El tamaño de estas nubes puede extenderse desde 10 hasta 100 pc , o 3.26 ly ^{[1][2][3]}. Estos ambientes del **MI** se detallan más adelante.

La *espectroscopía molecular* se utiliza para interpretar los espectros que resultan de las transiciones que se producen entre los niveles de energía rotacionales, vibracionales y electrónicos de una molécula.^[4] La mayoría de las moléculas confirmadas en el **MI** han sido observadas mediante sus líneas de espectro rotacional, a partir del cual se extraen las constantes rotacionales que proporcionan los momentos de inercia de la molécula y estos a su vez se utilizan para determinar las distancias internucleares y los ángulos de enlace.

La implementación de la espectroscopía molecular, en los años 60 y principios de los 70 para estudiar el **MI**, causó una explosión en el descubrimiento de moléculas interestelares. La confirmación de la presencia de OH, NH₃, H₂O y CO en las nubes densas marcó el camino para el nacimiento de la Astroquímica^[5]. La constante exploración del **MI**, ha llevado al reciente descubrimiento de nuevas especies moleculares. Es en las regiones densas donde se han detectado la mayor cantidad de moléculas; se asume que es también dónde ocurre el nacimiento de nuevas especies, por lo que se les llama también *nubes moleculares*.

Hasta ahora, se han detectado alrededor de 150 moléculas en fase gas, siendo el H_2 las más abundante [17]. Una lista de moléculas en fase gas confirmadas en el MI, ordenadas de acuerdo al aumento en número de átomos, se muestra en la Tabla 2.1 [2,1] [27,28] (Nota: las moléculas en negrita son las utilizadas en este trabajo). Estas moléculas han sido reportadas en al menos dos de cuatro referencias que recopilan y divulgan las especies observadas en el MI [27,28].

Tabla 2.1: Moléculas detectadas en el medio interestelar y circumstelar en fase gas.

| | | | | | | |
|------|--|--|---|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------|
| N=2 | H_2 | C_2 | NO | FeO | HCl | SiC |
| | CH | CN | NS | SO | NaCl | SiS |
| | CH⁺ | N_2 | PN | SO^+ | AlCl | CP |
| | NH | O_2 | SiN | AlO | AlF | CS |
| | OH | CO | PO | SiO | HF | SH |
| | OH⁺ | CO⁺ | | | CF ⁺ | |
| N=3 | H₃⁺ | CH₂ | NH₂ | MgNC | AlOH | c-SiC ₂ |
| | H₂O | C_3 | N₂H⁺ | MgCN | H_2Cl^+ | SiCN |
| | H₂O⁺ | HCO | N₂O | NaCN | C_2S | SiNC |
| | C₂H | HCO⁺ | HCN | AlNC | C_2P | OCS |
| | C₂O | HOC⁺ | HNC | HCP | H_2S | |
| | CO₂ | HNO | | HCS ⁺ | SO_2 | |
| N=4 | CH₃ | H₃O⁺ | NH₃ | H ₂ CS | HCNO | SiC ₃ |
| | HCCN | HOCO⁺ | H₂CN | HNCS | HOCN | C ₃ S |
| | H₂CO | C_3N | H₂NCN | HSCN | | |
| | c-C₃H | C_3N^- | HNCN⁺ | | | |
| | l-C₃H | C_3O | HC₂N | | | |
| N=5 | CH₄ | CH₂CO | HC₃N | HCOOH | CNCHO | SiH ₄ |
| | C₄H | CH₂CN | HC₂NC | +CH₂OH | HNCNH | C ₄ Si |
| | C₄H⁻ | CH₂NH | HNC₃ | | | |
| | c-C₃H₂ | C_5 | | | | |
| | l-C₃H₂ | H₂NCN | | | | |
| N=6 | l-H₂C₄ | C_5H | NH₂CHO | HC₂CHO | CH₃NC | CH_3SH |
| | C₄H₂ | C_5N | HC₃NH⁺ | CH₃OH | CH₃CN | |
| | H₂C₄ | C_5N^- | HC₃CN | c-C₃H₂O | CH₂CNH | |
| N=7 | c-CH₂OCH₂ | CH₃C₂H | HC₄CN | CH₃NH₂ | | |
| | CH₂CHOH | C_6H | CH₂CHCN | | | |
| | CH₃CHO | C_6H^- | | | | |
| N=8 | CH₃OCHO | H₂C₆ | CH₃COOH | C₇H | CH₃C₂CN | |
| | CH₂OHCHO | HC₆H | CH₂CHCHO | | | |
| N=9 | CH₃C₄H | CH₃CH₂OH | CH₃CH₂CN | C₈H | HC₆CN | |
| | CH₃CHCH₂ | CH₃OCH₃ | CH₃CONH₂ | C₈H⁻ | | |
| N≥10 | CH₃COCH₃ | CH₃CH₂CHO | HOCH₂CH₂OH | HC₉N | HC₁₁N | |

Algunas de las moléculas presentes en el MI (Tabla 2.1) pueden ser consideradas precursores de moléculas prebióticas [3,10,11,12,13,14,15], por lo que los

procesos químicos que conducen a la formación de estos precursores son actualmente de particular interés.

Un objetivo de la astroquímica es entender los procesos químicos que ocurren en el espacio, incluyendo el determinar las reacciones químicas que dan origen a las moléculas presentes, lo cual no es tarea fácil. Existen dos factores esenciales a considerar en una reacción química: la colisión de los reactivos y la temperatura de la reacción. A pesar de la gran variedad de especies confirmadas en el [MI](#), la posibilidad de que ocurra el encuentro de dos especies, se ve afectada por la densidad de la nube. La frecuencia de colisión es alrededor de $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, aproximadamente una colisión cada hora y media [L6](#). Por otro lado, la cinética en fase gas, en el contexto de la aproximación al gas ideal, indica que la constante de velocidad de reacción k depende directamente de la temperatura T de acuerdo a:

$$k \propto T^{1/2} \exp\left(-\frac{Ea}{k_B T}\right) \quad (2.1)$$

en la que el factor exponencial indica la necesidad de cruzar una barrera de activación Ea . Tanto la temperatura en las nubes moleculares como Ea , conducen a pequeños valores para k , por lo que no se ve favorecida una cinética rápida.

Lo anterior conduce a un conjunto de restricciones en el estudio de la química interestelar, las cuales están relacionadas con la lenta cinética de las reacciones químicas. No resulta relevante proponer mecanismos de reacción complejos en los que después de varios pasos consecutivos o paralelos se obtenga el producto deseado, o reacciones en las que participen más de dos moléculas como reactivos. Tampoco son convenientes reacciones en las que se obtenga una especie intermediaria que posteriormente

requiera varios pasos para llegar al producto. Las reacciones químicas que tienen mayor posibilidad de ocurrir exitosamente son las que cumplan las restricciones impuestas por el medio. Por lo tanto es necesario considerar, para obtener una molécula específica, reacciones que involucren el encuentro exclusivo de dos reactivos, además de proponer reacciones químicas que ocurran preferentemente en uno o máximo en tres pasos elementales, altamente exergónicas y con barreras muy pequeñas o preferentemente sin barrera^{[10][17][18]}.

Existen dos factores a considerar que pueden estar a favor y que juegan un papel importante en los procesos que ocurren en el **MI**: i) el tiempo de vida de las nubes moleculares, el cual se puede prolongar alrededor de 10^6 años, por lo que las escalas de tiempo de reacción pueden ser relativamente largas, y ii) durante el tiempo de vida de la nube molecular, la radiación (con un flujo de $> 10^3$ fotones $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) proveniente de las estrellas, ioniza la materia presente en la nube, lo que hace factible la formación de nuevas moléculas preferentemente a partir de especies iónicas con muy pequeñas o sin barreras de reacción.

Para entender los procesos químicos que dan origen a las moléculas presentes en el **MI**, se puede recurrir al estudio termodinámico y cinético en fase gas, pero también se debe tener en cuenta el posible efecto catalítico de los granos de polvo, los cuales están formados por partículas sólidas agregadas. Estudios de laboratorio sugieren que estas partículas se componen principalmente de silicatos como SiO, SiC y óxidos de Ti^[19]. La superficie de los granos de polvo puede actuar como catalizador responsable de la activación de la cinética química interestelar. Las reacciones químicas podrían ocurrir dentro o sobre los granos de polvo. Ambos enfoques —la fase de gas y la superficie del polvo— requieren ser considerados para lo-

grar una mayor comprensión del proceso de formación de moléculas en el **MI**²⁰. Sin embargo, ya que aún se tiene poco conocimiento de los granos de polvo^{20,21}, este trabajo se enfoca específicamente en encontrar reacciones en fase gas, con el propósito de que dichas reacciones contribuyan a lograr una mejor descripción de las rutas de formación de moléculas en esta fase.

2.1. Ambientes del medio interestelar

La mayoría de los modelos de las reacciones químicas en el **MI** se han concentrado en tres entornos ampliamente distinguibles:

Nube interestelar difusa Son regiones donde la luz de las estrellas (fotones) penetra fácilmente, aunque la luz se puede ver disminuida por la presencia de polvo interestelar. Su temperatura varía al rededor de ~ 100 K. La química de estas regiones está dominada por radiación **ultravioleta (uv)**, los principales procesos que forman y destruyen moléculas en estas nubes fueron identificados en 1951²². En estas regiones fueron observadas las primeras evidencias de la existencia de moléculas fuera del Sistema Solar mediante espectros de absorción, reconociendo a los radicales CH, CN y CH⁺. Particularmente en la nube difusa **ζ Oph** han sido detectadas las moléculas H₂, C₂, CS, SO, CO, H₂C, C₃H₂, C₂H₂, CH₃, NH, OH, H₃⁺, C₃. En regiones donde el gas interestelar está cerca de una estrella, se han detectado las bandas de emisión características de *hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH)*. Aunque todavía no se ha demostrado con certeza, la interpretación convencional es que las moléculas PAH presentes en el gas, son excitadas por radiación **uv** procedente de la estrella y, al bajar su temperatura, emiten en el espectro de vibración-rotación de la molécula²³. Un buen ejemplo de una nube difusa es la *nube molecular de Orion* que

se muestra en la Figura 2.1, la cual mide aproximadamente 50 ly de diámetro y se encuentra a 1500 ly de la tierra. También es conocida como M42 y M43. En la Figura 2.1 se pueden ver filamentos del polvo oscuro y gas, que brilla intensamente rodeando a estrellas jóvenes. La imagen a sido obtenida por el telescopio espacial Hubble. (Fuente: <https://apod.nasa.gov/apod/ap170308.html>- ©J. M.Vargas and M. Poyal)



Figura 2.1: Polvo, gas y estrellas en la nebulosa de Orión

Medio circumestelar Son regiones alrededor de una estrella que dependen del tipo y extensión de su evolución. Las estrellas jóvenes tienen altos flujos de fotones de radiación **uv** y todas las moléculas son fotodisociadas y fotoionizadas (por lo que también son denominadas HII), es decir, son regiones de fotodisociación o foto-dominadas donde el gas (**Gas coronal**) alcanza una temperatura $T \sim 10^6$ K por su abundante radiación **uv**. Esta región también contempla las zonas que rodean a estrellas de baja masa que se acercan al final de sus vidas, ya que su fuente principal de combustible se está agotando. En la fase final de sus vidas, las estrellas generan *envolturas estelares* que se extienden varios radios (~ 50 **AU**) de la superficie de la estrella al espacio. La temperatura decae desde su valor en la superficie (~ 5000 K) hasta 2000 K y la densidad alcanza valores alrededor de 10^{18} partículas m^{-3} conforme aumenta la distancia²³. Granos de polvo se forman cerca de la superficie de la estrella y protegen al gas de la radiación interestelar, pero a medida que el gas se aleja, la radiación penetra fácilmente y promueve reacciones químicas ion-molécula, por lo que estas regiones son una fuente importante de moléculas. Eventualmente, la envoltura se separa completamente de la estrella; entonces sucede una explosión que ilumina intensa, súbita y brevemente los alrededores de gas y polvo. Estos objetos de corta vida son llamadas *nebulosas planetarias*.

Las explosiones estelares son conocidas como *Novas* o **SN o SNe**, estas emiten grandes cantidades de radiación además de expulsar los elementos más densos por los que estaba formado el centro de la estrella (metales en su mayoría). Aunque las condiciones pueden parecer extremas para llevar a cabo reacciones químicas, se han observado espectros moleculares antes de que el objeto se oscurezca a medida que se forman granos de polvo²⁴. Un ejemplo de estas regiones

se muestra en la Figura 2.2, esta región es conocida como *nebulosa de la mariposa* o NGC 6302 y se encuentra en la constelación Scorpio. La observación de NGC 6302 muestra que su estrella central (enana blanca) que está muriendo, es una de las estrellas más calientes de la galaxia (200 000 K), tiene una masa actual de alrededor de $0.64 M_{\odot}$ y está rodeada por un disco ecuatorial denso compuesto de gas y polvo. Su longitud lineal cubre más de 3 ly. (Fuente:<https://apod.nasa.gov/apod/ap090910.html>- ©NASA, ESA, and the Hubble SM4 ERO Team).



Figura 2.2: *Nebulosa de la mariposa* capturado por el telescopio Hubble

Nubes moleculares interestelares Fue en estas regiones donde la primera molécula poliatómica NH_3 fue descubierta en 1968. En la siguiente década, la mayoría de las moléculas de la Tabla 2.1 fueron identificadas en este tipo de región. Muchas de estas moléculas están presentes en nubes relativamente densas que son ópticamente opacas debido al polvo que contienen. La relación gas/polvo es bastante uniforme en todo el espacio, por lo que las mayores densidades de gas en las nubes moleculares implican mayores concentraciones de polvo. Estas nubes son en consecuencia llamadas *nubes oscuras* o *nubes moleculares*. La luz de las estrellas está prácticamente extinta en estas regiones. La ausencia de esta importante fuente de energía permite que la temperatura se encuentre alrededor de 10 K. La agrupación de nubes moleculares se denomina *nube molecular gigante*, las cuales tienen grandes masas de grandes de gas y polvo, son los objetos más grandes conocidos en la Galaxia.

Una *nube molecular gigante* es una región de formación de nuevas estrellas y tiene un tiempo de vida del orden de 10^6 — 10^8 años²⁵. La temperatura hacia el centro de este tipo de nubes es del orden de 10 K y la densidad atómica es de 10^6 partículas cm^{-3} .

El gas que componen las nubes es la reserva de material para que surja una nueva estrella. Las estrellas masivas (alrededor de 10 veces M_{\odot}) son fuentes poderosas de radiación que también generan vientos que rápidamente dispersan las nubes de las que se formaron. Sin embargo, los restos de la nube pueden sobrevivir durante decenas de miles de años y ahora se observan como objetos pequeños, cálidos y muy densos cerca de la estrella joven llamados *núcleos calientes*. Estos núcleos calientes tienen una química abundante, incluyendo particularmente las especies de la Tabla 2.1; un ejemplo de este tipo de nubes se puede ver en la Figura 2.3. Esta nube es conocida como

Cabeza de caballo o *Barnard 33* y se encuentra en la constelación Orión. Fue registrada en por primera vez 1888 por el astrónomo escocés W. Fleming (Fuente:<https://apod.nasa.gov/apod/ap160608.html>- ©A. Block, SkyCenter, Arizona)



Figura 2.3: *Nebulosa Cabeza de caballo* en el infrarrojo del telescopio Hubble

En estas últimas regiones, en las que gran parte del hidrógeno es molecular, la temperatura es baja y la radiación uv es filtrada por la densidad del polvo, una inquietante pregunta es la siguiente: ¿cómo puede un gas que es en gran parte hidrógeno generar variadas especies químicas?

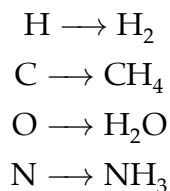
Aunque las nubes moleculares ocupan sólo un pequeño porcentaje del volumen interestelar, contienen casi toda su masa. Son regiones donde se han observado la mayoría de las moléculas reportadas en la Tabla 2.1. Es por ello que este trabajo se enfoca particularmente en estas regiones del MI, con el objetivo de encontrar las rutas de formación que pueden dar origen a una molécula específica.

2.2. Complejidad química

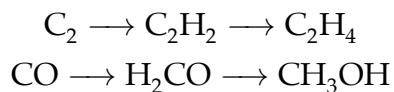
La naturaleza de las moléculas detectadas en el MI refleja el grado de abundancia de elementos químicos observados. La especie química más abundante después del H₂ es el He, cuya abundancia relativa respecto al H₂ es (0.085). Sin embargo, el He siendo inerte, rara vez forma parte de una molécula. Otros elementos, en orden de abundancia relativa son: O (2.56×10^{-4}), C (1.2×10^{-4}), N (7.6×10^{-5}), S (1.3×10^{-5}), Mg (2.4×10^{-6}) Si (1.7×10^{-6}), Fe (2.0×10^{-7}). Estos valores se observaron en el medio circumestelar en dirección hacia la estrella ζ Oph en la constelación de Ofiuco u Ophiuchus. De acuerdo a la abundancia relativa medida, los elementos más abundantes son H,C,O y N y el 70 % de las moléculas están formadas por estos cuatro elementos⁷.

Además de la abundancia de los elementos observados, un hecho llamativo es que el número de especies moleculares confirmadas en el MI aumenta cuando disminuye el número de átomos que contiene la especie, como se observa en la Tabla 2.1. Esto es importante porque existe una mayor posibilidad de que dos moléculas simples se encuentren y reaccionen para formar una molécula más compleja, lo cual se denomina “rutas químicas hacia complejidad molecular”.

Varios autores han definido que las moléculas compuestas por más de cinco átomos, se clasifican como *moléculas orgánicas complejas*, COM^[21,26]. Theulé en 2013^[21] estableció una clasificación de moléculas según su grado de complejidad, de acuerdo con un orden creciente de generación. Las moléculas de *generación cero*, se forman mediante reacciones atómicas simples, en las cuales predominan las reacciones de hidrogenación, debido a la abundancia de H relativa a otras especies. Aplicando esta clasificación en átomos de C, N y O se pueden producir vía hidrogenación, moléculas más estables, por ejemplo:



También se puede aplicar la metodología en especies de dos átomos pesados, por ejemplo:



Las moléculas de generación cero pueden reaccionar para formar moléculas de primera generación, y las moléculas de primera generación pueden reaccionar con moléculas de generación cero o primera generación para producir una molécula de segunda generación y así sucesivamente, aumentando la *complejidad molecular*^[27]. Sin embargo, cuanto mayor es el orden de generación, menor es su producción y por lo tanto su abundancia.

De acuerdo con Theulé^[21], la clasificación de moléculas por grado de complejidad o generación, es un término algo arbitrario y se limita a explicar un pequeño número de especies moleculares que han sido observadas

en el **MI**. No obstante, es conveniente emplear para este trabajo dos consideraciones postuladas por Theulé, i) la idea de que especies sencillas o moléculas simples reaccionan entre sí para dar origen a moléculas orgánicas complejas y ii) la química que ocurre en la formación de una molécula depende estadísticamente de la abundancia de los elementos presentes, siendo el H el indicado para proponer dichas reacciones.

Lo anterior es importante porque la complejidad química es una condición necesaria para el desarrollo de la vida en el Universo. Si bien en este trabajo se considera la posibilidad de que moléculas más complejas puedan también reaccionar para la obtención de una molécula más simple, se restringe a las reacciones orientadas hacia la complejidad química. Además, se busca que dichas reacciones preferentemente ocurran en pasos elementales mediante procesos de hidrogenación y, de esta forma, construir y proponer reacciones en fase gas para la obtención de una molécula específica.

2.3. Procesos químicos en el medio interestelar

Los parámetros que determinan los procesos químicos en el **MI** son la densidad de las moléculas y la temperatura. Estos dos parámetros determinan con qué frecuencia las moléculas chocan o se encuentran entre sí y con qué energía. El que ocurra o no una reacción química, depende de qué tiene que suceder a los reactivos para convertirse en productos. Si bien la temperatura es una medida de la energía a disposición de una reacción química¹⁹, para que un enlace sea roto o formado, debe haber suficiente energía en la colisión o encuentro de los reactivos, lo cual involucra directamente la velocidad con que ocurre la ruptura o formación de enlaces²⁵.

Actualmente la química del **MI** puede ser separada en cuatro grupos de procesos:

1. Interacción con altas energías como partículas de **rayos cósmicos**
2. Foto-procesos inducidos por radiación **uv**
3. Reacciones bimoleculares en fase gas
4. Reacciones en las que interviene interacción con granos de polvo

Los dos primeros grupos son fotodisociaciones y ionizaciones, los cuales son procesos molécula-energía. Las partículas de **rayos cósmicos** producen la ionización de hidrógeno molecular y atómico y helio. Los electrones con alta energía resultantes de este proceso pueden a su vez excitar una molécula de H_2 , que luego al volver a un estado de mínima energía emite fotones **uv**. Este proceso, propuesto por primera vez por Prasad y Tarafdas²⁸ es una eficiente y significativa fuente para la fotodisociación de moléculas²⁵. Sin embargo, no son de interés en este trabajo los procesos molécula-energía, sino las reacciones entre moléculas o átomos que originan una nueva especie.

En cuanto al cuarto tipo de proceso en el que intervienen granos de polvo, éstos se incluyeron por primera vez para determinar la formación de H_2 , la especie más abundante del **MI**. De manera básica, se pueden considerar dos mecanismos diferentes sobre la superficie: 1) el mecanismo Langmuir-Hinshelwood y 2) el mecanismo Eley-Rideal⁷. Un proceso de Langmuir-Hinshelwood puede involucrar cuatro pasos principales²⁹:

1. Acreción. Las partículas (átomos o moléculas) migran de la fase gas a la superficie de los granos de polvo y se adsorben sobre ella.

2. Migración. Una vez que las partículas (adsorbatos) se unen a la superficie, pueden migrar o difundir sobre ella. Esta movilidad es importante para permitir que los adsorbatos se encuentren y reaccionen.
3. Reacción. La reacción entre los adsorbatos se produce cuando dos especies se acercan lo suficiente para interactuar y crear nuevos enlaces químicos.
4. Expulsión. Los productos de reacción son expulsados del grano de polvo y se incorporan a la fase gas

Por otro lado, el mecanismo de Eley-Rideal, se considera que las especies de acreción interactúan directamente con especies previamente adsorbidas (no hay migración), con reacción inmediata. En otras palabras, se considera que la reacción se produce por colisión de especies en fase gas con especies situadas sobre la superficie del grano de polvo^{29,30}.

De acuerdo con lo descrito anteriormente, dada la complejidad de los procesos que ocurren en los granos de polvo, se requiere del desarrollo de un tipo de metodología especial para su descripción. Como se mencionó anteriormente, los procesos en los que intervienen granos de polvo están fuera del alcance de este trabajo.

En relación al tercer tipo de proceso, cabe mencionar que las reacciones químicas bimoleculares en fase gas ocurren en las nubes densas o moleculares, los reactivos pueden ser especies iónicas, neutras o radicales. Esencialmente, la química que ocurre en las nubes oscuras, está dominada por reacciones ion-molécula¹². Las reacciones químicas bimoleculares en fase gas se presentan a continuación con más detalle, ya que son particularmente estudiadas en este trabajo para producir moléculas específicas.

¿Cómo construir reacciones químicas bimoleculares en fase gas que ocurran en las nubes moleculares?

Los pioneros en establecer mecanismos aceptados que constituyen la base de la química interestelar fueron Bates y Spitzer, Watson, y Herbst y Klemperer, en cuyas contribuciones se indican varios aspectos clave de la química de las nubes densas:

- El hidrógeno está principalmente en forma molecular, para lo cual el único mecanismo de formación eficiente es la recombinación de átomos de hidrógeno en la superficie de los granos de polvo⁸.
- La química es iniciada por **rayos cósmicos** que, a diferencia de los fotones **uv**, pueden penetrar dentro de una nube molecular y entonces ionizar H_2 y He. Una vez que H_2^+ es formado, se convierte inmediatamente en H_3^+ por la reacción $H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H$ la cual es altamente exotérmica (~ 1.7 eV) y muy rápida⁸.
- El ion H_3^+ es la especie clave que puede iniciar una cadena de reacciones químicas que producen la mayoría de las moléculas en nubes oscuras. El ion H_3^+ se comporta como una especie donadora de protones en reacciones de tipo: $H_3^+ + X \rightarrow XH^+ + H_2$ donde la protonación de la especie neutra X la hace potencialmente reactiva (es decir: XH^+ es generalmente más reactiva que X) entonces participa más fácilmente en diferentes tipos de reacciones químicas⁸.
- La cinética a muy bajas temperatura en las nubes densas (~ 3 K), implican que sólo las reacciones químicas que son exotérmicas y que se producen sin barrera de activación pueden desempeñar un papel importante para llevar a cabo la mayor parte de la síntesis química⁸.

Una reacción química implica el reordenamiento de átomos, de modo que la escala de tiempo de la reacción química es la del movimiento de los

átomos, 10^{-9} – 10^{-12} s. Inherente al proceso de reordenamiento de átomos, existe una reorganización de la estructura electrónica. La reorganización de electrones puede crear una barrera de energía, ya sea una reacción exotérmica o endotérmica. La importancia de la velocidad de reacción es que refleja el esfuerzo necesario para ir de productos a reactivos pasando por encima de esta barrera. Debido a la baja temperatura en las nubes moleculares y la casi inexistente energía de colisión, las reacciones que tienen barreras de energía pequeñas o que ocurren sin barrera son favorecidas²⁵.

Para calcular la constante de velocidad para una reacción, una de las teorías que se han desarrollado es la *teoría del estado de transición*, en la cual se debe medir una barrera de energía (ver diagrama [A.1](#) del apéndice). Las reacciones químicas se describen en términos de las coordenadas de los átomos que participan en la ruptura y formación de enlaces. De una forma abstracta, la *coordenada de reacción* representa el progreso a lo largo de un canal de reacción en función de un parámetro geométrico que cambia durante la transformación de una o más especies reactivas. En la altura máxima de la barrera de reacción se encuentra el *estado de transición* o *complejo activado* sobre la [Superficie de Energía Potencial \(SEP\)](#) (ver Figura [B.2](#) del apéndice). La trayectoria de mínima energía en la reacción normalmente pasará a través de este máximo. En algunos casos existen más de un estado de transición, creado por las interacciones de largo y corto alcance que dependen de la naturaleza de las fuerzas locales de enlace. De acuerdo a la teoría, el estado de transición de una reacción se encuentra en el máximo de la *energía libre de Gibbs* (ΔG).

Debido a las condiciones de temperatura en las nubes moleculares, resulta difícil lograr vencer una barrera de energía en reacción química, por lo que como resultado de este trabajo se busca obtener reacciones químicas

que ocurran sin barrera.

Un ejemplo de reacciones que corresponden a procesos bimoleculares en fase gas, que juegan un papel importante en astroquímica para la formación de moléculas se muestran en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2: Reacciones genéricas en fase gas.

| Proceso | Reacción | Orden de k |
|---------------------------------|--------------------------------|---------------------|
| Fotodisociación | $AB + h\nu \rightarrow A + B$ | 10^{-9} |
| Adición radiativa | $A + B \rightarrow AB + h\nu$ | |
| Neutro-Neutro | $A + B \rightarrow C + D$ | 4×10^{-11} |
| ion-molécula | $A^+ + B \rightarrow C^+ + D$ | 2×10^{-9} |
| Transferencia de carga | $A^+ + B \rightarrow A + B^+$ | 10^{-9} |
| Recombinación disociativa | $A^+ + e^- \rightarrow C + D$ | 10^{-7} |
| Adición por colisión | $A + B + M \rightarrow AB + M$ | 10^{-32} |
| Adición-disociación electrónica | $A^- + B \rightarrow AB + e^-$ | 10^{-9} |

Es importante notar en la Tabla 2.2, que los valores de las constantes de velocidad que involucran iones son por lo menos dos ordenes de magnitud mayores que en las reacciones neutro-neutro. La constante de velocidad de cualquier reacción química que ocurra en las nubes moleculares y que corresponda a específicamente a los modelos incluidos en la Tabla 2.2, se puede considerar que su orden de magnitud corresponderá a la del modelo.

2.3.1. Reacciones bimoleculares en fase gas

En este trabajo se estudian exclusivamente las reacciones químicas bimoleculares en fase gas para dar origen a moléculas específicas. En general, las reacciones químicas se pueden dividir en tres tipos:

1. Reacciones de formación de enlaces (que unen átomos en moléculas simples o complejas)

2. Reacciones de destrucción de enlaces (que disocian moléculas en moléculas más pequeñas)
3. Reacciones de reordenamiento de enlaces (que transfieren partes de un reactivo a otro)

En cualquier tipo de las reacciones anteriores puede existir más de un *paso elemental*. Un paso elemental es cada una de las etapas que forman la coordenada de reacción para ir de productos a reactivos, es decir, no hay etapas intermedias.

Considerando los ejemplos de las reacciones de la Tabla 2.2, y los antecedentes previamente descritos, este trabajo está dedicado a encontrar las reacciones bimoleculares neutro-neutro, ion-neutro, de transferencia de carga y de **Recombinación disociativa (RD)**. Este tipo de reacciones son las que predominan en las nubes densas o moleculares¹².

Reacciones neutro-neutro

Esta reacción es del tipo $A + B \rightarrow C + D$. La constante de velocidad de reacción se define de la forma:

$$k(T) = \alpha(T/300)^\beta \exp(-\gamma/T) \quad (2.2)$$

los parámetros α , β y γ son determinados experimentalmente para miles de reacciones. Se encuentran reportados en aplicaciones y bases de datos como UMIST DB³¹ o KInetic Database for Astrochemistry (KIDA)³², los cuales se revisan más adelante.

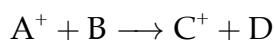
Es importante notar que de las aproximadamente 150 especies químicas que se han identificado en el MI (ver Tabla 2.1), la gran mayoría son moléculas neutras o radicales e insaturadas. La importancia potencial de

las reacciones neutras-neutras en la química del **MI**, y en particular en las nubes densas, se subestimó durante varios años sobre la base de que este tipo de reacciones tienen energías de activación significativas, debido a la necesidad de romper los enlaces químicos durante el reordenamiento molecular, por lo que sus constantes de velocidad serían extremadamente pequeños a bajas temperaturas y podrían ser ignoradas de los procesos que ocurren en las regiones frías. Esto no impide que las reacciones ocurran, especialmente porque la vida de las nubes moleculares puede ser de 10^6 años²⁵. Además, se ha demostrado que las especies radicales, pueden reaccionar con alguna especie neutra. Dichas reacciones pueden contribuir significativamente porque no tienen ninguna barrera de activación. En este último caso, el coeficiente de velocidad de reacción toma la forma:

$$k(T) = \alpha(T/300)^\beta \quad (2.3)$$

Reacciones ion-neutro

En este caso, la reacción es del tipo



En condiciones de baja temperatura, este tipo de reacciones dominan la producción de moléculas¹². Este tipo de reacción ocurre generalmente más rápido que las del tipo neutro-neutro debido a la polarización inducida por el potencial de interacción ($\propto 1/r^4$). Generalmente, el coeficiente de velocidad de reacción es del orden de $2 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. En algunas reacciones que requieren ser estudiadas individualmente, la constante de velocidad de reacción puede ser calculada mediante el modelo de Langevine (ver apéndice **A**) ya que no habría una dependencia con la temperatura. Los órdenes de magnitud de la constante de velocidad son al menos uno o dos veces más rápido que las reacciones neutro-neutro. Por esta razón, incluso

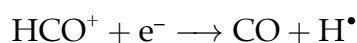
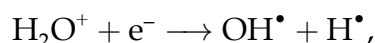
una pequeña cantidad de iones en un medio dado puede tener un fuerte impacto en la química interestelar. Además, si la reacción implica un ion y una especie neutra con un dipolo permanente, puede mejorar la cinética al alcanzar niveles de uno o dos órdenes adicionales^[6].

Reacciones de recombinación disociativa

En este tipo de proceso, un electrón es capturado por un ion. La molécula o átomo neutralizado resultante ahora tiene un electrón en un estado excitado y debe perder la energía de ionización para volver al estado fundamental, por lo que le sigue una disociación de la especie neutra

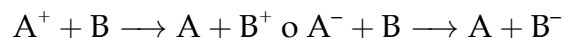


La constante de velocidad de este tipo de reacciones es del orden de $10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, la cual corresponde a la ecuación 2.3. Este tipo de reacción es significativo como canal de producción de pequeñas moléculas neutras. Muchas especies químicas neutras se producen a través de iones de moléculas como reactivo^[9]. Por ejemplo



Reacciones de transferencia de carga

En este tipo de reacción, no hay ruptura o formación de enlaces químicos; la única transformación es la transferencia de carga.



Sin embargo se requiere que la energía reorganización de A y B⁺ sea más grande que la de A⁺ y B. La constante de velocidad de este tipo de reacciones puede ser del orden de $10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. La transferencia de carga que

involucra átomos es crucial para establecer el balance de ionización en el [MI¹⁰](#). Las constantes de velocidad de reacciones que involucran iones, son al menos uno o dos ordenes de magnitud más rápidas que las reacciones neutro-neutro.

2.3.2. Aplicaciones y bases de datos astroquímicas

Los modelos químicos son una herramienta que ayuda a entender diversos procesos físicos y químicos que ocurren en el [MI](#). Para lograr atender el objetivo de la Astroquímica, es importante encontrar modelos químicos precisos que reproduzcan la dinámica interestelar y la evolución de moléculas identificadas en [MI³³](#).

Los modelos químicos requieren tomar en cuenta las siguientes consideraciones:

- Diversas condiciones de densidad y temperatura. Se deben considerar las condiciones de las regiones oscuras de alrededor de 10 K, en los centros pre-estelares de varios centenares de grados Kelvin o en núcleos moleculares calientes a varios miles de grados Kelvin^{[51](#)}.
- La composición de la o las fases en las que se desarrollan las reacciones químicas, que pueden ser exclusivamente en gas, interacciones dentro o sobre la superficie de un sólido o grano de polvo, o solvata-das en agua o en hielo^{[52](#)}.
- La descripción de la cinética química, la determinación de las constantes de velocidad de reacción y su variación en distintas condiciones de temperatura.

Con el fin de comprender la formación y destrucción moléculas detectadas en el [MI](#), se han creado *redes de reacciones químicas*. Las redes de reaccio-

nes químicas tienen como objetivo recopilar y difundir en todo el mundo información actualizada de datos astrofísicos, astroquímicos y astronómicos en interfaces seguras y documentadas. Los modelos de las redes de reacciones químicas pueden contener miles de reacciones que describen la evolución de la composición química de una mezcla de gas y polvo, procesos de reacciones bimoleculares en fase gas, interacciones con partículas como [rayos cósmicos](#), radiación [uv](#), rayos X, y además pueden contemplar también las constantes de velocidad de reacción.

A medida que se implementan nuevas herramientas espectroscópicas, se abre una ventana a la observación de nuevas regiones interestelares, y con ello, se abre también la posibilidad de detectar nuevas moléculas, por lo que un requisito de las redes de modelos astroquímicos es que deben ser modificables para incorporar mejoras en el futuro.

Actualmente las redes de modelos astroquímicos contienen más de 4000 reacciones en fase gas en las que participan más de 450 especies atómicas y moleculares (neutras, catiónicas y aniónicas, no todas confirmadas en el [MII](#)). Sin embargo, la mayoría de estas reacciones no han sido estudiadas en condiciones frías, por lo que existe una considerable incertidumbre en parámetros como concentraciones iniciales, temperatura, densidad, etc., lo que hace que las constantes de velocidad sean inciertas o completamente equivocadas²⁵.

Un ejemplo de una red de reacciones químicas es el sitio KIDA²² (<http://kida.obs.u-bordeaux1.fr>), la cual es una base de datos interactiva de procesos en fase gas. Esta base de datos permite búsquedas rápidas y es actualizada periódicamente²⁵. En KIDA, la formación de especies moleculares se describen mediante procesos bimoleculares de tipo reacciones con reac-

tivos neutros-neutros y ionico-neutro, reacciones de disociación e ionización por fotones [uv](#) y partículas de [rayos cósmicos](#), [RD](#), entre otros. KIDA también provee del código *Nahoom* para estudiar reacciones químicas dependientes del tiempo.

Otros ejemplos son el sitio The SAO/NASA Astrophysics Data System (ADS, <http://www.adsabs.harvard.edu>) y el sitio UMIST [E1](#) RATE12 (<http://udfa.ajmarkwick.net>). El primero proporciona artículos de información detallada de las moléculas observadas en el [MI](#), mientras que el segundo es una base de datos que proporciona información acerca de la cinética (por ejemplo, coeficientes de velocidad y su incertidumbre) para reacciones en fase gas que son de interés en Astroquímica.

En particular para este trabajo, el primer paso hacia un entendimiento detallado y estructurado de la dinámica del [MI](#) podría ser la construcción de una aplicación y el desarrollo de una base de datos, primero como una herramienta de búsqueda de reacciones que pueden dar origen a una molécula en particular y segundo, para guardar y centralizar la información de los modelos de reacción encontrados y que además sea capaz de administrarla.

Con el objetivo particular de considerar a la mayor cantidad de reacciones posibles y no perder ninguna de ellas, se determinó que se requería desarrollar una aplicación que construyera sistemáticamente las reacciones que pueden dar origen a alguna especie particular identificada en el [MI](#). Las reacciones se construirían mediante un algoritmo que cuente el número y tipo de átomos en cada molécula, registrada en su base de datos.

Lo anterior condujo a este trabajo al desarrollo de la aplicación computacional [Searching Tool for Astrochemical Reactions \(STAR\)](#). [STAR](#) es una aplicación y una base de datos teóricos termodinámicos de reacciones bimoleculares en fase gas que tienen posibilidad de ocurrir en el [MI](#). Con el fin de incluir en este estudio todas las reacciones posibles, la metodología de [STAR](#) consiste en crear combinaciones de las moléculas detectadas en el [MI](#) en fase gas que contienen a los átomos suficientes para dar origen a una molécula específica y a su vez, calcular la termoquímica asociada a cada reacción encontrada.

Validación de los modelos químicos

Diferentes rutas químicas hacia complejidad molecular han sido propuestas [18,21,34,35](#). La más ampliamente aceptada consiste en reacciones entre especies ion-neutro para obtener especies poliatómicas más grandes, las cuales eventualmente reaccionan con electrones para obtener especies neutras mediante [RD](#)¹⁰.

El nivel de éxito de los modelos se prueba comparando las abundancias predichas teóricamente con los resultados de las observaciones espectroscópicas experimentales. Las reacciones químicas que modelan los procesos que ocurren en el [MI](#) son una herramienta para la comprensión tanto de la evolución química como de la abundancia de las moléculas observadas. Como se mencionó anteriormente, los modelos se construyen con base en una amplia investigación teórica y experimental, ya que dependen directamente de las condiciones astrofísicas del medio como: temperatura, densidad, radiación, etc.²⁵ Estos modelos son producto del estudio de procesos individuales que se mejoran continuamente gracias a las comparaciones con las observaciones espectroscópicas y que en su conjunto contribuyen

para obtener una imagen mejorada de la dinámica que ocurre en el [MI](#).

Desde un punto de vista numérico, los modelos químicos resuelven un conjunto de ecuaciones diferenciales del tipo:

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum \text{producción} - \sum \text{destrucción} \quad (2.4)$$

donde n_i es la densidad de la especie i (en cm^{-3})²⁵. Los términos de producción y destrucción se refieren a todos los procesos químicos y físicos que producen y destruyen la especie n_i . Este conjunto de ecuaciones están acopladas y son altamente no lineales, por lo que se utilizan soluciones numéricas en programas como ODEPACK^{26 25} para solucionar el conjunto de ecuaciones en función del tiempo. El resultado final al solucionar el sistema de ecuaciones es obtener la evolución de las densidades de las especies (o abundancias) para un conjunto de parámetros y desde una composición inicial¹³. Tener modelos químicos que logren reproducir las mediciones experimentales es la manera de comprobar la dinámica de cómo se forma una molécula en el [MI](#)²⁵.

La Figura [2.4](#)² muestra un ejemplo donde se comparan las abundancias de las moléculas CO (a) y CH₃OH (b) observadas experimentalmente con las abundancias predichas por modelos teóricos en dos distintas nubes moleculares *TMC-1* y *L134N*. La abundancia observada en *TMC-1* y *L134N* corresponde a la banda horizontal verde y gris respectivamente con un rango de ± 0.3 dex (\log_{10}). Los modelos teóricos con los que se comparan forman parte de las redes de reacciones químicas KIDA y UMIST RATE12, considerando exclusivamente reacciones en fase gas. Las líneas negras corresponden al caso en el que la proporción C/O < 1 (ambiente rico en oxígeno) y las líneas rojas al caso inverso C/O > 1 (ambiente rico

en carbono). A pesar de algunos éxitos, como el caso de la formación de

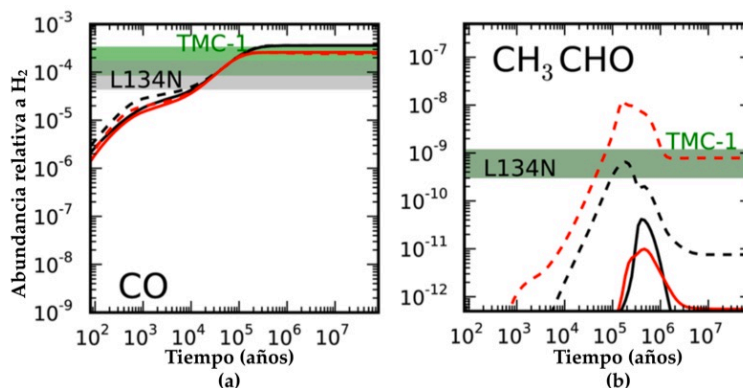


Figura 2.4: Comparación de las abundancias observada experimentalmente contra la calculada con modelos teóricos para CO (a) y CH_3OH (b)

CO (Figura 2.4 (a)), en el que la abundancia teórica corresponde con la abundancia observada experimentalmente a partir de 10^4 años, en el caso del metanol las diferencias en el orden de magnitud de la abundancia significa un fracaso en los modelos. Por supuesto, se debe reconocer que la abundancia observada experimentalmente puede ser también incierta, pues depende también de su evolución en el tiempo. La no correspondencia entre los modelos teóricos y los determinados experimentalmente, es un fuerte indicio de que falta información de modelos teóricos, como en el caso del metanol.

Un desarrollo reciente ha intentado cuantificar la incertidumbre en las abundancias, para decidir si una diferencia entre las abundancias observadas y las predichas es significativa. Las principales limitaciones en la reproducción de la abundancia experimental son:

- Incertidumbre en las concentraciones iniciales,
- Incertidumbre en los parámetros del modelo (temperatura, densidad, flujo de radiación) y

- *Es insuficiente el número de reacciones químicas que incluyan los diferentes tipos de reacciones tanto de producción como de destrucción.*

La motivación de este trabajo es entender las rutas de reacción para la producción de moléculas en el **MI** y al mismo tiempo atender la insuficiencia de reacciones para la formación de una molécula específica. En este trabajo se realiza un estudio teórico y sistemático en el que se encuentran y proponen posibles reacciones para la formación de dos especies particularmente interesantes: metanol (CH_3OH) y la formamida (NH_2CHO). Se espera que, al aportar sus reacciones de formación, haya una mejora en la reproducción de la abundancia de estas especies en determinada región del **MI**.

Los antecedentes presentados hasta ahora, conducen a un conjunto de restricciones para encontrar las reacciones químicas en fase gas, por lo que en el presente trabajo se tomarán en cuenta las siguientes consideraciones:

1. Se deben considerar rutas preferentemente hacia complejidad molecular.
2. Siendo el H_2 la molécula más abundante, se deben considerar reacciones que involucren variantes en forma iónica o radical como H^+ , H^- , H^\bullet además de intermediarios.
3. Se deben considerar reacciones **RD** ($\text{X} + \text{e}^-$)
4. Se debe dar prioridad a reacciones con al menos un ion o un radical
5. Las reacciones deben incluir como máximo dos reactivos
6. Deben ser significativamente exergónicas
7. Deben ser muy rápidas, preferentemente sin barrera de reacción

3 | Marco teórico

3.1. Química cuántica computacional

Históricamente, la **Química cuántica computacional (QCC)** surge como una evolución de la química cuántica cuando ésta es implementada en computadoras que resuelven ecuaciones realizando rápidamente cálculos numéricos. El objetivo de la **QCC** es predecir todo tipo de propiedades moleculares de sistemas químicos, como:

Geometría molecular. Distancias y ángulos de enlace.

Energía. Determinar la geometría del estado basal (o de mínima energía) o de estados de transición, a partir de la cual es posible estimar distintos tipos de magnitudes termodinámicas, tanto en fase gas como en fases condensadas.

Reactividad química. La reactividad de una especie se puede estudiar por medio de índices de reactividad, la termodinámica y la cinética química.

Propiedades espectroscópicas. Mediante la **QCC** es posible obtener los espectros IR, **uv** y RMN, que son en muchos casos una herramienta indispensable para la validación o interpretación de datos experimentales.

Propiedades físicas de fases condensadas. Por ejemplo, de la caracterización de la estructura de polímeros complejos o de las propiedades *bulk* o superficiales de materiales sólidos.

3.1.1. Métodos de cálculo de la química cuántica computacional

La **QCC** ofrece información útil para interpretar tendencias y enunciar relaciones de estructura–actividad química. Para tal propósito, la **QCC** está compuesta de una amplia variedad de métodos teóricos que actualmente se encuentran en constante desarrollo y mejora. El método de la **QCC** a utilizar en un sistema químico específico, está condicionado por la naturaleza del sistema y la propiedad a estudiar.

La variedad de métodos en la **QCC**, así como variaciones en su forma de implementación en computadoras, ha causado una gran cantidad de acrónimos de los métodos que utiliza. Sin embargo, se pueden clasificar de forma general en cuatro grandes ramas^{B7}:

Métodos de mecánica molecular (MM). Estos tipo de métodos están basados en las leyes de la mecánica clásica, considera a una molécula como un modelo de partículas puntuales unidas por enlaces o interacciones intermoleculares simuladas como resortes^{B8}. A partir de las variaciones en las distancias, ángulos de enlace y la formación o ruptura de interacciones intermoleculares, estiman el cambio en la energía potencial de un sistema. Estos métodos incluyen en su formulación potenciales de interacción optimizados a partir de información experimental o teórica. La ventaja de estos métodos es la rapidez, lo que permite estudiar sistemas con miles y cientos de miles de átomos

(10^5 átomos)^{B7}. Además permiten simular el comportamiento dinámico y las propiedades termodinámicas de las fases condensadas. La desventaja es que no proporcionan ninguna información o propiedad electrónica y su ámbito de aplicación está determinado por los potenciales y parámetros empleados.

Métodos *ab initio*. Estos métodos resuelven de forma aproximada la *ecuación de Schrödinger* (ver apéndice B.4) para obtener la energía y la función de onda electrónica ψ de un sistema. Se denominan *ab initio* (latín para “desde el principio”) porque no emplean información empírica excepto las constantes físicas fundamentales (por ejemplo, momento angular \hbar , constante de Plank h , velocidad de la luz c , etc.). Conceptualmente, los métodos *ab initio* están relacionados con la *química cuántica* partiendo del método *Hartree–Fock (HF)* (ver apéndice C.2) de cálculo de orbitales moleculares. El método *HF* fue adoptado en la filosofía *ab initio* porque proporciona el camino hacia teorías más sofisticadas (que se acercan a la solución exacta de la ecuación de Schrödinger). En este sentido, se ha dedicado una enorme cantidad de esfuerzo al desarrollo de técnicas matemáticas y computacionales para alcanzar el *límite HF*; si se alcanza el *límite HF*, entonces el error de energía asociado con la aproximación de *HF* para un sistema dado, llamada energía de correlación de electrónica E_{corr} , se puede determinar como

$$E_{corr} = E - F_{HF} \quad (3.1)$$

donde E es la energía “verdadera” y F_{HF} es la energía del sistema en el *límite HF*^{B9}.

Es posible formular familias de métodos *ab initio*, como los Møller–Plesset (MP) y cúmulos acoplados (CC). Organizados jerárquicamente en términos de su capacidad para describir la correlación electró-

nica son HF \rightarrow MP2 \rightarrow CCSD \rightarrow CCSD(T) (ver apéndice C.29 y C.31) de modo que, en principio, es posible predecir cualquier propiedad molecular con una exactitud controlable. En la práctica, no sólo la implementación, sino también la aplicación de los métodos *ab initio* más exactos puede ser muy complicada, así como requerir hardware de alto rendimiento y una gran cantidad de tiempo de cálculo.

Teoría de los Funcionales de la Densidad. Los métodos de la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) describen la estructura electrónica en términos de su densidad electrónica ρ , y no en términos de la función de onda ψ . En esta teoría la energía electrónica del sistema se convierte en un funcional de la densidad $E[\rho]$. La implementación de los métodos DFT conduce a las *ecuaciones de Kohn-Sham* (ver apéndice C.43) (semejantes a las ecuaciones HF porque la densidad electrónica se expresa a partir de orbitales moleculares). Existe un enorme número de métodos DFT; esta abundancia de métodos se debe al hecho de que el $E[\rho]$ incluye un componente denominado *funcional de intercambio-correlación* $E_{xc}[\rho]$, cuya forma analítica es desconocida. Existen tantos funcionales DFT como aproximaciones a $E_{xc}[\rho]$ han sido propuestas. Muchos métodos DFT son en cierta medida híbridos (*métodos funcionales híbridos*), pues los correspondientes $E_{xc}[\rho]$ contienen uno o varios parámetros ajustados a datos experimentales por lo que también son conocidos como *Aproximaciones a la teoría de los funcionales la densidad (DFA)*. Por ejemplo, para el estudio de moléculas orgánicas, al utilizar el funcional B3LYP (que utiliza intercambio de Becke, B y la correlación de Lee–Yang–Parr LYP), se obtienen geometrías, propiedades espectroscópicas y energías termoquímicas precisas respecto a datos experimentales; ha sido el más popular seguido de otros funcionales como PBE0 (funcional de Perdew, Burke y Enzerhof con 0 parámetros ajustados), M05 (funcional de Minnesota

de la familia M05), TPSS (funcional meta-GGA de Tao, Perdew, Staroverov y Scuseria). Para mayor detalle de los funcionales, ver apéndice C.

Las ventajas de los métodos DFT es que pueden ser eficientes, fiables y mucho más rápidos que los métodos *ab initio* más sofisticados. No obstante, las desventajas de los métodos DFT se deben tener presentes en el momento de utilizarlos, por lo que generalmente se requiere un estudio previo (*benchmark*) para seleccionar el funcional más adecuado.

Existen dos elementos principales que se deben tener en cuenta en las diferentes aproximaciones: i) pequeñas variaciones de las densidades pueden causar grandes variaciones en E_{xc} ; ii) E_{xc} en un punto dado r puede ser muy sensible a cambios en la densidad. Por supuesto, por razones prácticas, existen funcionales aproximados que son explícitos y locales (o semilocales). Para compensar su localidad, tales funcionales deben usar otros componentes (también locales o semilocales), además de la densidad local. Ejemplos de componentes de este último tipo incluyen orbitales de Kohn-Sham y variables construidas a partir de ellos⁴⁰.

El tipo de componentes de $E_{xc}[\rho_\alpha, \rho_\beta]$ forma la base para la *escalera de Jacob* de Perdew (2001)⁴¹ (ver apéndice C.4), la cual es una clasificación de los funcionales de la densidad. Los cuatro peldaños inferiores de esta escalera son, en orden ascendente: (i) la aproximación local a la densidad de spin (LSDA), que emplea solamente $\rho(r)$, (ii) la aproximación de gradiente generalizado, cuyos componentes son $\rho(r)$, $\nabla(\rho(r))$, (iii) el *meta-GGA*, que hace uso de $\rho(r)$, $\nabla(\rho(r))$, $\nabla^2(\rho(r))$, (iv) el *hiper-GGA* o híbrido (global o local) en el cual se incluye una

fracción de intercambio exacto (E_x de HF utilizando los orbitales de Kohn-Sham) . El ascenso en la escalera consiste en agregar componentes cada vez más complejos y propiedades exactas para $E_{xc}[\rho_\alpha, \rho_\beta]$ lo que resulta, en la práctica, en mejores funcionales^{40,42}.

Métodos Semiempíricos. Al utilizar los métodos semiempíricos se obtienen la energía y orbitales moleculares, pero lo hacen simplificando los cálculos HF o DFT al remplazar valores esperados por formas paramétricas ajustadas estadísticamente empleando grandes conjuntos de datos experimentales (por ejemplo: geometría molecular, calores de formación, energía de atomización) y/o datos teóricos generados por métodos *ab initio* o DFT. De esta manera, los cálculos numéricos de los métodos semiempíricos son casi tan rápidos como los cálculos de mecánica molecular por lo que es posible realizar este tipo de cálculos en sistemas de miles de átomos (10^4 átomos)⁵⁷. Por su naturaleza, la fiabilidad de los métodos semiempíricos es baja si se estudian moléculas poco representativas (por ejemplo, con metales de transición) y/o propiedades moleculares que no se han tenido en cuenta en la parametrización. Por lo tanto, el uso satisfactorio de estos métodos está condicionado a su validación frente a métodos más exactos.

Conjunto de funciones de base

Los métodos de cálculo *ab initio* y DFT comienzan el cálculo numérico con la elección del *conjunto de funciones de base* χ_r , a partir de las cuales, se expresan los orbitales moleculares (ϕ_i).

Particularmente en la teoría de HF, cada *orbital molecular* se expresa como una combinación lineal (ecuación 3.2) de χ_r , cuyos coeficientes c_{ri} se determinan a partir de la solución iterativa de las ecuaciones de HF (cam-

po autoconsistente, ver apéndice C.1).

$$\phi_i = \sum_i c_{ri} \chi_r \quad (3.2)$$

La función de onda ψ HF completa se expresa como un determinante de Slater formado a partir de los orbitales moleculares ocupados individualmente. El límite HF se logra mediante el uso de un conjunto de base infinito. En la práctica, sin embargo, no se puede hacer uso de un conjunto de base infinita. Por lo tanto, actualmente se trabaja en identificar funciones matemáticas que permitan que las funciones de onda ψ se aproximen al límite HF de la manera más eficiente posible. El uso de una base adecuada es un requerimiento esencial para el éxito del cálculo.

Para moléculas diatómicas, las χ_r se consideran habitualmente como orbitales atómicos; para moléculas poliatómicas, los dos tipos de χ_r más utilizados son los orbitales de tipo Orbitales de tipo Slater (OTS) (ver apéndice C.50) y los Orbitales de tipo Gaussiano (OTG)⁴³ (ver apéndice C.51)

Métodos compuestos

Una meta deseable en la QCC es calcular una energía termodinámica (como la entalpía de formación H_f) con una buena “precisión química” (1 kcal mol⁻¹). Lo cual se puede lograr mediante métodos como cúmulos acoplados, CCSD, MP con bases grandes, pero son computacionalmente costosos, excepto para moléculas pequeñas. El objetivo de los métodos compuestos como G2 (Gaussian-2) o Complete Basis Set (CBS), es lograr al menos 1 kcal mol⁻¹ de precisión en un relativamente corto tiempo de cálculo.

Los métodos compuestos utilizan una serie de cálculos *ab initio* más correcciones empíricas. Hay cuatro pasos principales en este tipo de procedimientos⁴⁴:

1. Selección de la geometría.
2. Selección de un conjunto de bases para el cálculo de la energía de **HF**.
3. Estimación de la energía de correlación electrónica.
4. Estimación de la energía de traslación, rotación y vibración

En particular, el método compuesto CBS-QB3 combina los siguientes cinco cálculos:

1. Optimización de geometría a nivel B3LYP/6-311G(2d,d,p).
2. Cálculo de frecuencias a nivel B3LYP/6-311G(2d,d,p) con un factor de escalamiento de 0.99 para ZPE.
3. Cálculo de energía UMP2/6-311G(3d2f,2df,2p) y extrapolación con CBS.
4. Cálculo de energía MP4(SDQ)/6-31G(d(f),p).
5. Cálculo de energía CCSD(T)/6-31G.

Finalmente, la energía total es calculada de la siguiente forma:

$$E_{CBS-QB3} = E_{MP2} + \Delta E_{MP4} + \Delta E_{CCSD(T)} + \Delta E_{ZPE} + \Delta E_{CBS} + \Delta E_{emp} + \Delta E_{int} \quad (3.3)$$

donde ΔE_{emp} es la corrección empírica y ΔE_{int} es la corrección spin-orbital. En el presente trabajo se realiza un estudio **benchmark** que incluye las aproximaciones a la **DFT** de la Tabla **3.1**, además de los métodos compuestos G2 y CBS-QB3. El método de cálculo a emplear en el estudio de las reacciones para la producción de metanol y formamida interestelar, depende de los resultados del estudio **benchmark**, se empleará el método con el menor porcentaje de error promedio obtenido.

Tabla 3.1: Aproximaciones a funcionales de la densidad comparados en este trabajo

| DFA | Escalón | X ^a | EFP ^b | Referencia |
|-----------|---------|----------------|------------------|------------|
| PBE | 2 | 0 | 0 | 45,46 |
| PBE0 | (GGA) | 25 | 0 | 47 |
| LC-wPBE | (GGA) | 0-100 | 1 | 48 |
| TPSS | 3 | 0 | 0 | 49 |
| TPSSh | (m-GGA) | 10 | 1 | 50 |
| M05-2X | (m-GGA) | 56 | 22 | 51 |
| M06-2X | (m-GGA) | 54 | 38 | 51 |
| BMK | (m-GGA) | 42 | 16 | 52 |
| B3LYP | (GGA) | 20 | 3 | 53,54 |
| wB97X | (GGA) | 15.77-100 | 14 | 55 |
| wB97X-D | (GGA) | 22.2-100 | 15 | 56 |
| B2PLYP | 5 | 53 | 2 | 51 |
| BHandHLYP | (GGA) | 50 | 2 | 51 |

^a) X=porcentaje de intercambio exacto (conocido como Hartree Fock)

^b) número de parámetros empíricos

Los cálculos en este trabajo, se realizaron con el programa Gaussian⁵⁷ en su versión 2009 (G09). Dicho paquete cuenta con un visualizador de geometría molecular conocido como GaussView⁵⁸.

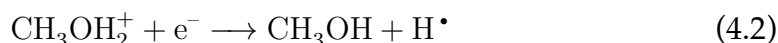
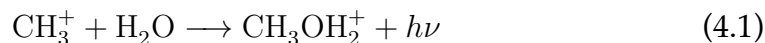
4 | Antecedentes

4.1. Metanol CH₃OH

El metanol está entre las moléculas encontradas en el **MI** que se consideran de relevancia bioquímica^[1], ya que puede ser un precursor potencial de especies prebióticas más complejas^[59]. Al igual que otras moléculas que contienen un enlace C–O, podría considerarse como un componente potencial para la síntesis de azúcares y aminoácidos^[65]. El metanol se ha detectado en diversas regiones del **MI**, en cantidades significativas^[8,15,60,61,62] y en fase gas es una de las especies interestelares más ubicuas^[22]. Se ha observado en una amplia gama de entornos interestelares, con abundancias típicas relativas a H₂ de 10⁻⁶ a 10⁻⁷ en núcleos calientes y 10⁻⁹ en nubes oscuras^[63]. Además, el metanol es la molécula más grande detectada, hasta ahora, sobre mantos de granos de polvo interestelar^[4].

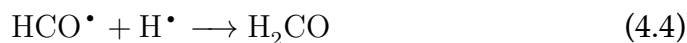
Existen numerosos estudios sobre algunas de las posibles rutas químicas que producen metanol en el **MI**. El consenso general indica que la química en fase gas por sí sola no es suficiente para explicar la abundancia estimada de metanol, pero aparentemente la química de los granos de polvo tampoco puede explicarla. La ruta química más mencionada en la literatura, en cuanto a la formación de metanol en la fase gas es la asociación

aditiva de H_2O y CH_3^+ , seguida por una **RD** del catión CH_3OH_2^+



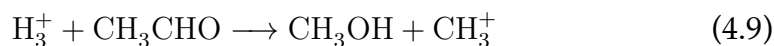
El principal problema en esta ruta es que, de acuerdo la medición más reciente (a temperaturas de 50 ± 30 K), el límite superior para la constante de velocidad de reacción (k_{i1}) es $2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Este valor es por lo menos un orden de magnitud más bajo para justificar las abundancias de metanol observadas^{18,54}. Además, se ha señalado que la abundancia de agua gas en el **MI** es en realidad menor que el valor predicho por modelos astroquímicos, lo que reduciría la importancia de la reacción **4.1**²². Por otra parte, se ha propuesto que la reacción **4.2** representa sólo el 3 % de la **RD** de CH_3OH_2^+ . Otras reacciones son rutas de ruptura de tres cuerpos que producen $\text{CH}_3^\bullet + \text{OH}^\bullet + \text{H}^\bullet$ (51 %) y $\text{CH}_2 + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$ (21 %) ¹⁸. Basándose en estos hechos, se asume que las contribuciones de la reacción **4.1** al metanol interestelar deben ser menores, aunque algunas mediciones indican que la reacción **4.2** es muy rápida⁵³.

También se ha propuesto una ruta que se espera que ocurra dentro y sobre el manto de hielo en granos de polvo interestelar^{56,57,58}, el cual consiste en la adición sucesiva de átomos de H a CO:



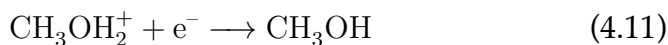
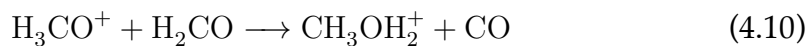
La hidrogenación por H_2 (en lugar de H^\bullet) ha sido descartada por Watanabe *et al.*⁶¹. La hidrogenación de CO, por H^\bullet , se ha propuesto como vía factible para la producción de metanol en nubes moleculares a temperaturas por debajo de 20 K⁶⁸. Por el contrario, se ha señalado que las etapas [4.3-4.5](#), tienen barreras pequeñas pero significativas⁶², que no desaparecerán aún cuando se considere el hielo como un sustrato catalítico⁶⁹. Otro problema relacionado con la ruta [4.3-4.7](#) es el metanol liberado de la superficie de granos de polvo. Aunque la desorción por evaporación térmica, o excitación vibratoria es posible, todavía no está claro si estos procesos pueden justificar la abundancia de metanol en nubes moléculares¹⁸.

Se han propuesto otras rutas alternativas. Por ejemplo, formación de metanol a partir de la reacción entre H_3^+ y acetaldehído CH_3CHO :



Sin embargo, puede tener una barrera considerable y conducir a una abundancia de metanol, relativa a H_2 , aproximadamente 100 veces menor que los valores medidos. Por lo tanto, su viabilidad ha sido cuestionada¹⁸.

En fase gas, una vía alternativa hacia la formación de metanol es:



El segundo paso en esta ruta es idéntico a [4.2](#), por lo que se aplican las mismas consideraciones con respecto a [RD](#). Además, para el primer paso, la velocidad medida a temperatura ambiente es bastante baja ($\sim 6.7 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) y también lo es su rendimiento (0.18). Sin embargo, dado que po-

dría tener una dependencia negativa de la temperatura, Garrod *et al.*^[22] asumieron el valor de Langevin $\sim \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ a 10 K, e incluyeron esta reacción en modelos en fase gas. Lamentablemente, este enfoque no reproduce la abundancia fraccional observada de metanol en las nubes moleculares, y se concluyó –lógicamente– que los modelos en fase gas no son adecuados para ese propósito.

En la Figura 4.1^[22], se muestran los resultados de los cálculos teóricos de tres modelos en fase gas para la abundancia fraccional de metanol con respecto a (n_H) como una función del tiempo. La línea con la etiqueta “osu.2003” se obtuvo utilizando las constantes de velocidad para la formación de metanol de acuerdo a *The osu.2003 network*. La curva con la etiqueta “nuevos resultados” se obtuvo con los resultados experimentales para las reacciones 4.1–4.2. La curva con la etiqueta “inclusión” muestra el cambio de los “nuevos resultados” cuando se incluyen las reacciones 4.10–4.11. Garrod *et al.* concluyen a partir de estos resultados que los modelos en fase gas no han logrado reproducir la abundancia de metanol en las nubes oscuras^[22].

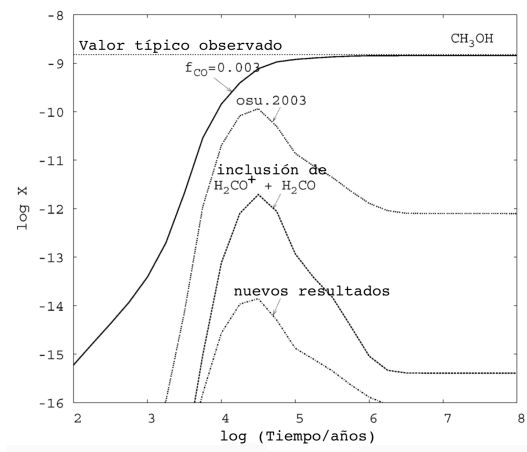


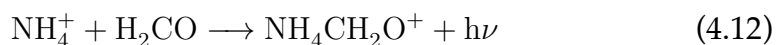
Figura 4.1: Abundancia fraccional X de metanol en una nube oscura^[22]

Sin embargo, un hallazgo interesante derivado del trabajo de Garrod *et al.* es que al incluir simultáneamente ambos modelos [4.1–4.2](#) y [4.10–4.11](#), los resultados se mejoran significativamente, en comparación con los modelos que incluyen sólo la reacción [4.1–4.2](#). Por lo tanto, lo que se necesita para tener éxito en la búsqueda de formación de metanol en nubes moleculares, es considerar simultáneamente todas las reacciones viables de fase gas y de grano que contribuyen a la formación de metanol. Esta suposición lógica tiene un gran inconveniente: el número de reacciones posibles es ciertamente enorme y aún no se han reunido datos para la mayoría de ellos. Por cual en este trabajo se lleva a cabo una búsqueda masiva de reacciones que producen metanol en fase gas que tienen las características requeridas para ser viables en el [MI](#).

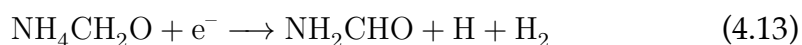
4.2. Formamida NH₂CHO

La formamida NH₂CHO fue detectada por primera vez en el [MI](#) en la nube molecular [Sgr B2](#) por Rubin y Swenson en 1971 [70](#). Es la primera molécula encontrada que contiene los cuatro elementos mas importantes en sistemas biológicos C, H, O, N y más abundantes en el [MI](#) [70](#). Es considerada como precursor de especies prebióticas y aminoácidos, ya que contiene un enlace peptídico –C(O)NH; este enlace peptídico puede crear enlaces para la polimerización de aminoácidos [71,72](#). En el trabajo realizado por Adande *et al.* [73](#) se estudió detalladamente la disponibilidad y la distribución de la formamida en la vía láctea y se reportaron observaciones hacia regiones de formación de estrellas, así como siete fuentes (NGC6334, W51M, M17 SW, G7578, G2478, W3(OH) y NGC7538), donde la abundancia de formamida relativo a H₂ se encuentra en un rango de 10⁻¹¹ a 10⁻¹⁰ con temperaturas rotacionales de 70–177 K.

El proceso de obtención de formamida en las nubes moleculares no se ha comprendido del todo. En un estudio realizado por Halfen *et al.* [1274](#), se sugiere una ruta de formación de NH_2CHO en fase gas compuesta por dos reacciones. Una reacción indica en un primer paso una adición radiativa

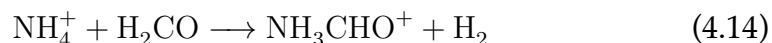


seguida por una segunda reacción de [RD](#):



Esta ruta de formación fue sugerida también por Quan y Herbst en 2007 [73](#) para la formación de moléculas más complejas y, aunque las constantes de velocidad de las reacciones [4.12](#) y [4.13](#) no han sido aún estudiadas, fueron consideradas como $10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ a 10 K para la reacción de asociación radiativa [4.12](#) y $10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ para la reacción de [RD](#) [73](#).

Otro proceso ion-molécula también presentado por Halfen *et al.* [74](#) en fase gas, es la reacción de formaldehído H_2CO con amoníaco protonado NH_3^+ , para crear formamida protonada



y posterior una [RD](#):



Sin embargo, las velocidades de reacción y el rendimiento de estas reacciones son desconocidas. En el mejor escenario las reacciones [4.12](#) y [4.14](#) pueden proceder cerca de la velocidad de Langenvin aproximada de $2 \times$

$10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ mientras que la velocidad típica de una **RD** en el segundo paso es de aproximadamente $10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [6,73,77]. Además se debe considerar que las reacciones de **RD** anteriores son propensas a producir una variedad de productos. Los experimentos de recombinación a menudo conducen a especies fragmentadas en su mayoría, donde se rompen enlaces entre átomos pesados. Sin embargo, sólo una pequeña fracción de estas reacciones ($\sim 3\% - 5\%$) resultará en un producto más grande [8].

En 2008 Garrod *et al.* [78] se propone un proceso alternativo para la producción de formamida en fase gas:

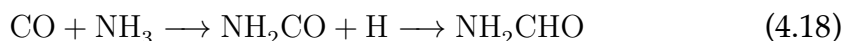
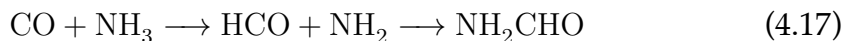


En la reacción 4.16 puede ser posible la sustitución del radical NH_2 atacante por un grupo funcional sobre una molécula saturada CH_3CHO ; ya que uno de los reactivos es radical, el proceso debe ser más rápido que el típico proceso neutro-neutro. La velocidad puede ser del orden de $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [9]. Este proceso puede tener una pequeña barrera que puede ser superada aumentando la temperatura del gas, lo que hace atractiva la propuesta, pero continúa sin comprobarse experimentalmente.

Otra vía para la producción de NH_2CHO son las reacciones en las que participen granos de polvo. Hasta ahora se han planteado las siguientes reacciones:

Jones en 2011 [79] realizó experimentos que simulan los efectos de la radiación cósmica a bajas temperaturas variando la composición de la mezcla de CO y NH_3 congelados. Los resultados sugieren que la reacción ocurre en pasos donde se puede romper un enlace de NH_3 en NH_2 y H que puede

reaccionar con CO.



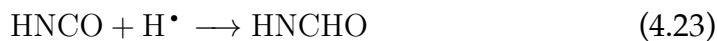
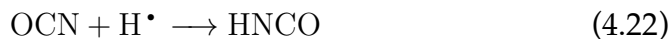
Sin embargo, los procesos anteriores [4.17](#) y [4.18](#) conducen a una sobreproducción de formamida ($1.3\text{--}2.4 \times 10^{-6}$) [74,78,80](#) de al menos cuatro órdenes de magnitud mayor que en la fuente más abundante.

Una ruta alternativa propuesta por Jones [12,79](#) es:



En las reacciones [4.20](#) y [4.21](#), a medida que se produce HCO sobre los granos de polvo y se hace móvil sobre ellos, la formamida se produce por adición de radicales NH_2 . Sin embargo, la formamida producida en la superficie del grano puede ser destruida por la extracción de hidrógeno antes de la evaporación. No obstante, la reacción [4.21](#) no ha sido descartada en fase gas; Abplanalp [12,26](#) la considera favorable, ya que puede ocurrir sin barrera a una temperatura de 5 K.

Otra alternativa para la producción de formamida es la propuesta por Garrod *et al.* [12,78](#) es:



Las reacciones [4.23](#) y [4.24](#) también fueron propuestas por Charnley y Rodgers³¹, en la que se inicia con la hidrogenación de HNOC dentro de los granos de polvo. El primer paso es la producción de un átomo de H, en el que se requiere vencer una barrera inicial. En una nube molecular, esta barrera es significativa, además de que la etapa de acreción en la superficie conduce a una mayor abundancia de formamida.

En uno de los trabajos más recientes sobre formamida, se estudiaron teóricamente dos rutas³²:



En ambos casos, la etapa de adición no implica barreras significativas y por lo tanto puede ocurrir en el [MI](#). Se confirmó la efectividad de la reacción [4.26](#) ya que, una vez hecha la adición, predomina la producción de formamida. Sin embargo, en la reacción [4.25](#) se conduce preferentemente a otros productos. Barone *et al.* proponen que la reacción [4.26](#) ocurre en dos pasos; en el primer paso ocurre la formación de un intermediario (CH_2ONH_2) sin barrera, y en el segundo paso se involucra la extracción de un $\text{H}\cdot$ con una barrera de 67 kJ/mol. Dicha barrera impide la producción de formamida, lo que puede cambiar si se considera un efecto túnel, el cual no es explicado por los autores³².

Las predicciones anteriores han sobreestimado la abundancia de formamida, lo que puede sugerir que, para tener una mayor precisión en la reproducción de la abundancia experimental, hacen falta reacciones que consideren su destrucción o participación como precursor de moléculas más grandes. También sería importante tomar en cuenta las reacciones que

compiten, es decir, que teniendo los mismos reactivos dan lugar a la formación de una molécula diferente a la formamida. Un ejemplo de este caso se muestra en el trabajo reportado por Mendoza⁸⁰, donde se observa una estrecha correlación entre la molécula HNCO y formamida, lo que sugiere que ambas especies se forman a partir del mismo precursor o una especie se forma de la otra en el mismo proceso.

Al igual que en el caso de la formación de metanol, el considerar simultáneamente todas las reacciones viables, tanto en fase gas como en las que intervienen granos de polvo, es de suma importancia para la producción y/o consumo de formamida en el MI. Es por ello que en este trabajo se lleva a cabo una búsqueda masiva de reacciones que producen formamida en fase gas y que tienen las características requeridas para ser viables en las condiciones de las nubes moleculares, aunque se requerirán más investigaciones acerca de la química de granos de polvo, así como de las reacciones que consumen metanol y formamida. Con los datos obtenidos se contribuirá a mejorar los modelos actuales para así ampliar la visión de la dinámica de la formación de estas dos especies de particular interés.

5 | Hipótesis

Se asume que realizando una búsqueda sistemática que considere a todas las moléculas hasta ahora confirmadas en el medio interestelar en fase gas, se podrán encontrar las posibles reacciones biomoleculares que dan origen a metanol y formamida en este medio.

6 | Objetivos

6.1. Objetivo general

Encontrar y proponer teóricamente reacciones químicas en fase gas con posibilidad de ocurrir en el medio interestelar y que den origen a metanol y formamida.

6.2. Objetivos específicos

1. Determinar un método teórico confiable en el estudio de las reacciones químicas que ocurren en el medio interestelar.
2. Proponer esquemas de reacción así como especies intermediarias capaces de producir metanol y formamida.
3. Considerando a las moléculas en fase gas, buscar sistemáticamente las posibles reacciones para la obtención de metanol y formamida así como de sus intermediarios, en las condiciones de presión y temperatura existentes en el medio interestelar.
4. Establecer los criterios de discriminación de las posibles reacciones que pueden dar origen al metanol y la formamida en el medio interestelar.
5. Demostrar la viabilidad termodinámica y cinética de las reacciones que dan origen al metanol y a la formamida.

7 | Metodología

Para cumplir los objetivos planteados en el presente trabajo, se desarrolla lo siguiente:

7.1. Validación del método de cálculo (**benchmark**)

La validación del método de cálculo consiste en los siguientes pasos:

1. Realizar una búsqueda de reacciones “tipo” que tienen posibilidad de llevarse a cabo en el medio interestelar y para las cuales se encuentran disponibles los valores experimentales de entalpía de reacción (ΔH_r).
2. Los métodos de cálculo teóricos para realizar la validación son **DFA** y métodos compuestos. Para seleccionar entre las distintas **DFA** se consideran algunos de los más utilizados y reportados con el mejor desempeño para las reacciones químicas. Éstos incluyen diferentes escalones de la escalera de Jacob, como híbridos GGA e híbridos meta-GGA. En la Tabla **3.1** se muestran las **DFA** comparadas en este trabajo. Los métodos compuestos son los G2 y CBS-QB3. Los cálculos se llevan a cabo con el paquete de programas Gaussian 09 en condiciones estándar de temperatura y presión. En el caso de las **DFA**, cada geometría es optimizada y se realizan cálculos de frecuencia empleando el conjunto de base 6-311++G(d,p).

3. Se calcula el $\%error$ de ΔH_r para cada método, con la ecuación:

$$\%error = \left| \frac{\text{experimental} - \text{teórico}}{\text{experimental}} \right| \times 100 \quad (7.1)$$

4. Se selecciona el método de cálculo con el menor porcentaje de error promedio

7.2. Obtención de las geometrías de mínima energía y valores de E, H y G

En el proceso de obtención de las geometrías de mínima energía y valores de E, H y G, se tomaron las siguientes consideraciones:

- Las especies consideradas en este trabajo como los precursores de metanol y formamida más probables, son aquellas ya identificadas en el [MI](#), formadas por los átomos más abundantes C, O, N y H en su composición (Tabla [2.1](#)).
- Los cálculos de optimización de geometría (sin restricciones de simetría) y frecuencias, se llevaron a cabo utilizando un método compuesto (CBS-QB3) previamente validado.
- Los mínimos locales se identificaron por la ausencia de frecuencias negativas.
- Para cada especie se obtuvieron las correcciones termodinámicas a las condiciones de 100, 80, 50, 20 y 10 K, cada una a las presiones 0.1, 0.01 y 0.001 atm.

7.3. Esquemas de reacción propuestos para la obtención de metanol y formamida

Sobre la base de los requisitos clave para las reacciones en el **Mi**, sólo reacciones bimoleculares son incluidas en los esquemas de reacción, tanto para metanol como para formamida, las cuales, pueden agruparse de manera general en dos categorías, dependiendo de su número de etapas como se muestra en las Figuras **7.1** y **7.2**. Estas categorías se han marcado como:

- Ruta A – reacciones que producen metanol/formamida en una etapa: cuando dos reactivos A y B reaccionan en N pasos elementales en los que se asume que no existe especie intermediaria.
- Ruta B – reacciones que producen metanol/formamida en dos etapas: cuando dos reactivos A y B requieren formar un intermediario específico (*primera etapa Bn.1*, que puede ocurrir en N pasos elementales) y este intermediario específico está teóricamente a un paso elemental (*segunda etapa Bn.2*) para llegar a la formación de metanol/formamida.

Para este último caso, los intermediarios considerados están a sólo un paso elemental del metanol/formamida; tal paso implicaría solamente la transferencia de un átomo de H, un protón H^+ , un hidruro H^- o un electrón (e^-) (dependiendo de la naturaleza del intermediario). Por consiguiente, las rutas B implican la formación de un intermediario que puede ser iónico (BI a BIV), radical (BV, BVI), o radical-iónico (BVII, BVIII). Además, ambos tipos de rutas (A y B) pueden producir, o no, un subproducto. Los intermediarios antes descritos se incluyeron en la búsqueda considerando la alta abundancia de hidrógeno en el **Mi**.

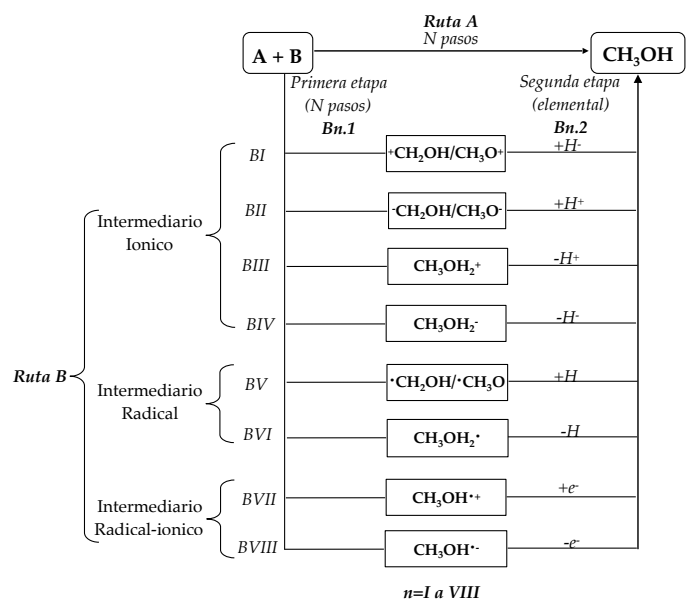


Figura 7.1: Esquema de reacción para la producción de metanol

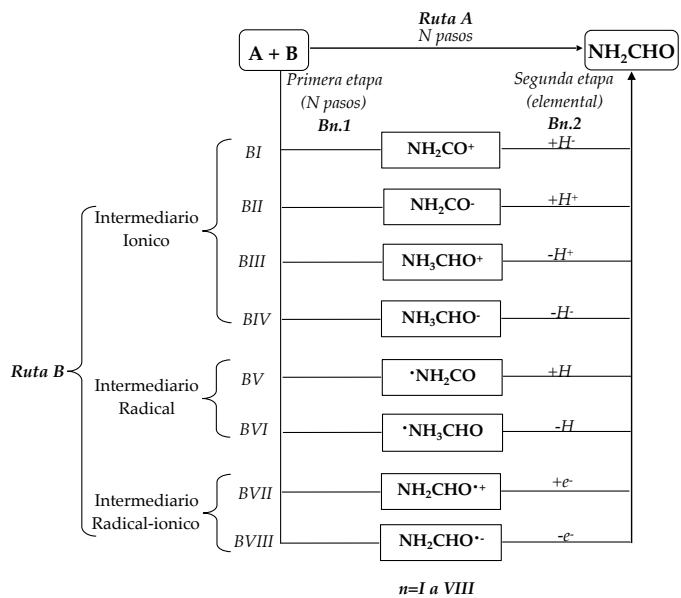


Figura 7.2: Esquema de reacción para la producción de formamida

7.4. Búsqueda sistemática para encontrar las reacciones químicas

Este paso consistió en el desarrollo de una herramienta computacional de búsqueda de reacciones que pueden dar origen a una molécula en particular, a la que se le denominó STAR. Ésta es una aplicación y base de datos que está diseñada para encontrar de manera fácil y rápida todas las reacciones bimoleculares en fase gas que pueden surgir en el medio interestelar, empleando como reactivos las moléculas detectadas en el MI (moléculas en negritas en la Tabla 2.1). En STAR es posible editar información para mantener la base de datos siempre actualizada, visualizar fácilmente listas de reacciones y descargarlas en un archivo portable. El desarrollo detallado de la aplicación STAR se describe en el apéndice D.

7.5. Criterios de selección de las reacciones químicas

La estrategia para determinar cuáles son las reacciones que tienen altas posibilidades de surgir en MI para dar origen a metanol/formamida, son las siguientes:

- C1. Considerar rutas hacia la “complejidad molecular” (especies más sencillas que reaccionan para producir otras más complejas). Por ejemplo, en primera etapa de la ruta *BI.1* (Figura 7.1), los reactivos que participen en la formación del intermediario $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$ deben contener como máximo cinco átomos cada reactivo, en la segunda etapa *BI.2* un reactivo es el intermediario $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$ y el otro reactivo puede contener máximo seis átomos para la formación de metanol.
- C2. Viabilidad termodinámica $\Delta G_r < 0$: el valor de ΔG_r se calcula como $\Delta G_r = G_f - G_i$, donde ΔG_r es la energía libre de Gibbs de la reacción,

ΔG_f es la energía libre de Gibbs del producto o la suma de los productos y ΔG_i es la suma de la energía libre de Gibbs de los reactivos. Serán consideradas exclusivamente las reacciones exergónicas.

- C3. Alta exergonicidad: este criterio excluye las reacciones químicas con $\Delta G_r > -60$ kcal/mol.
- C4. Considerar las reacciones químicas en la que participan los isómeros de menor energía.
- C5. Descartar las reacciones químicas donde ambos reactivos son neutros y considerar reacciones vía ion-molécula, radical-radical ion-radical.
- C6. Determinar el número máximo de pasos elementales (MNES). Por ejemplo, MNES sería igual a 1 para la reacción $\bullet\text{CH}_3 + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$, ya que la formación de un solo enlace C–O sería suficiente para producir metanol, es decir, formación de enlace (FB) = 1, rompimiento de enlace (BB) = 0, $\text{MNES} = \text{FB} + \text{BB} = 1 + 0 = 1$
- C7. Para los análisis cinéticos es necesario obtener la superficie de energía potencial de mínimas de energía. Esta parte de la investigación se llevará a cabo a nivel de teoría M05-2X / 6-311+G (d, p) para reducir el tiempo de cálculo, y también porque M05-2X es conocido por ser más confiable en resultados de estudios cinéticos que B3LYP, que es el método utilizado para las optimizaciones de geometría y los cálculos de frecuencia al emplear el método compuesto CBS-QB3. De esta forma, se considerarán exclusivamente las reacciones que ocurran sin barrera.

8 | Resultados

8.1. Validación del método de cálculo (**benchmark**)

La Tabla 8.1 muestra los valores experimentales⁸³ de las entalpías de reacción (ΔH_r , kcal mol⁻¹)⁸⁴, para cuatro reacciones “tipo”, que se pueden llevar a cabo en el MI. Las moléculas que participan en las cuatro reacciones han sido con confirmadas en distintas regiones del MI.

Tabla 8.1: Reacciones “tipo” que tiene posibilidad de surgir en el medio interestelar

| Reacción | ΔH_r (kcal mol ⁻¹) |
|--|--|
| R1: $\cdot\text{CH}_3 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ | -93.1 |
| R2: $\text{H}\cdot + \text{CO} \rightarrow \text{HCO}\cdot$ | -15.3 |
| R3: $\text{CN}\cdot + \cdot\text{CH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ | -120.6 |
| R4: ${}^3\text{CH}_2 + \cdot\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_3$ | -98.3 |

Las Tablas E.1 y E.2 (ver apéndice E) muestran los valores teóricos de ΔH_r , kcal mol⁻¹) para cada una de las reacciones presentadas en la Tabla 8.1. Las DFA fueron estudiados con el conjunto de funciones de base 6-311G++(d,p). En la Figura 8.1 se muestran los porcentajes de error de cada uno de las DFA probados además de los métodos compuestos G2 y CBS-QB3, así como el método *ab initio* CCSD(T) para cada una de las reacciones R1, R2, R3 y R4.

En la Figura 8.1 se muestra el porcentaje de error de cada uno de los métodos estudiados para cada una de las reacciones de la Tabla 8.1. En la

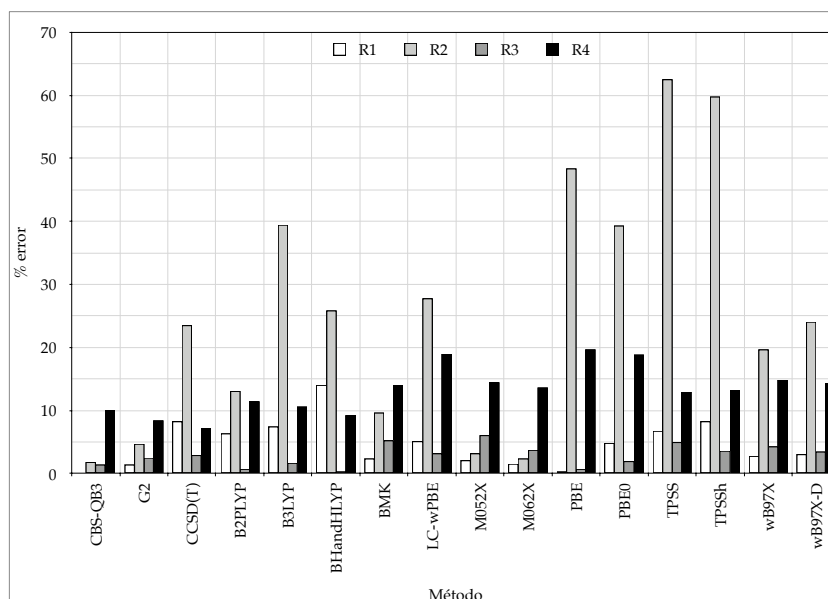


Figura 8.1: Porcentaje de error de cada método probado (benchmark) para cada una de las reacciones R1, R2, R3 y R4

Figura 8.2 se muestra el porcentaje de error promedio absoluto para cada método. Es reconocible que TPSS corresponde al mayor porcentaje de error promedio (21.8%). Por otra parte, el método compuesto CBS-QB3 presentó el menor error promedio absoluto (3.3%), seguido por el método G2 (4.2%). Es interesante notar que varias de las DFA (m062x, m052x, BMK y B2PLYP) dieron mejores resultados que el método CCSD(T), frecuentemente utilizado como referencia de confiabilidad. Los valores correspondientes se pueden ver en la Tabla E.3 del apéndice E.

De acuerdo a los resultados de la Figura 8.2, los porcentajes de error promedio absoluto mayores a 5 kcal mol^{-1} se pueden atribuir a que las correcciones empíricas y de interacción spin-orbital pueden modificar la precisión de los métodos de cálculo.

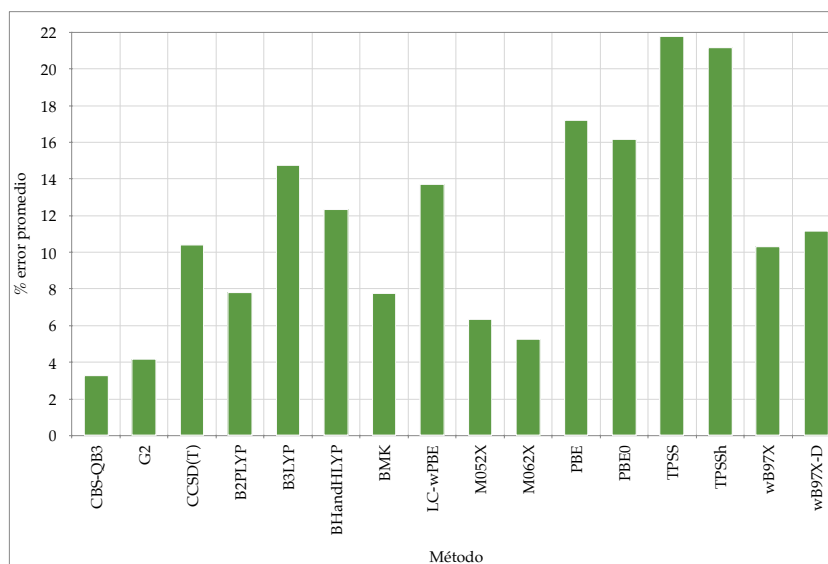


Figura 8.2: Porcentaje de error promedio de cada método probado (benchmark)

De acuerdo al análisis anterior, el método compuesto CBS-QB3 fue seleccionado para llevar cabo los estudios teóricos de las moléculas que dan origen a las posibles rutas de reacción para la formación del metanol y formamida. Además, por ser un método compuesto, es posible realizar la optimización de la geometría de mínima energía y los cálculos de frecuencia con método diferente a B3LYP, en función de la propiedad que se desee estudiar, así como estudiar sistemas más grandes, con razonables costos computacionales. Este método es reconocido por su precisión con respecto a las energías de reacción, por lo que se utiliza con frecuencia como un estándar para evaluar la fiabilidad de otros métodos de estructura electrónica⁸⁵.

8.2. Reacciones propuestas para la formación de metanol y formamida

Las reacciones químicas propuestas en los los esquemas de las Figuras 7.1 y 7.2, se muestran para mayor claridad en las Tablas 8.2 y 8.3 para la producción de metanol y formamida, respectivamente. En ambas tablas, A y B representan a dos moléculas que combinadas contienen por lo menos el mismo número y tipo de átomos que contiene el metanol o la formamida (ruta A) o sus intermediarios (ruta Bn.1). X representa a una molécula considerada como un subproducto de reacción (en las rutas A y Bn.1), en el caso en el que Y representa a una molécula con la que puede reaccionar el intermediario de metanol/formamida (ruta Bn.2) y Z representa a una molécula considerada como un subproducto de reacción (ruta Bn.2). A, B, X, Y y Z, pueden ser cualquier molécula que se encuentre en la Tabla 2.1 resaltada en negritas. La búsqueda de estas reacciones se realizó utilizando la aplicación computacional STAR; el procedimiento para determinar dichas reacciones se muestra en el apéndice D.3.

Tabla 8.2: Reacciones químicas propuestas para la formación de metanol. Bn.1 y Bn.2 corresponden a la primera y segunda etapa de la ruta B, respectivamente.

| Ruta | Metanol | |
|-------|--|---|
| A | $A + B \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + X$ | |
| B | Bn.1 | Bn.2 |
| BI | $A + B \longrightarrow {}^+\text{CH}_2\text{OH}/\text{CH}_3\text{O}^+ + X$ | ${}^+\text{CH}_2\text{OH}/\text{CH}_3\text{O}^+ + Y \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + Z$ |
| BII | $A + B \longrightarrow {}^-\text{CH}_2\text{OH}/\text{CH}_3\text{O}^- + X$ | ${}^-\text{CH}_2\text{OH}/\text{CH}_3\text{O}^- + Y \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + Z$ |
| BIII | $A + B \longrightarrow \dot{\text{C}}\text{H}_3\text{OH}_2 + X$ | $\text{CH}_3\text{OH}_2 + Y \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + Z$ |
| BIV | $A + B \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2 + X$ | $\text{CH}_3\text{OH}_2 + Y \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + Z$ |
| BV | $A + B \longrightarrow \bullet\text{CH}_2\text{OH}/\bullet\text{CH}_3\text{O} + X$ | $\bullet\text{CH}_2\text{OH}/\bullet\text{CH}_3\text{O} + Y \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + Z$ |
| BVI | $A + B \longrightarrow \dot{\text{C}}\text{H}_3\text{OH}_2 + X$ | $\text{CH}_3\text{OH}_2 + Y \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + Z$ |
| BVII | $A + B \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{\bullet+} + X$ | $\text{CH}_3\text{OH}^{\bullet+} + Y(e^-) \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + Z$ |
| BVIII | $A + B \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{\bullet-} + X$ | $\text{CH}_3\text{OH}^{\bullet-} + Y(e^-) \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + Z$ |

Entre las reacciones propuestas, varias fueron descartadas en una primer análisis. En el caso del metanol, aquellos que implican a los intermediarios CH_3O^+ , ${}^-\text{CH}_2\text{OH}$ y $\text{CH}_3\text{O}^\bullet$, ya que se encontró que eran más

Tabla 8.3: Reacciones químicas propuestas para la formación de formamida. Bn.1 y Bn.2 corresponden a la primera y segunda etapa de la ruta B, respectivamente.

| Ruta | Metanol | |
|-------|--|---|
| A | $A + B \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + X$ | |
| B | Bn.1 | Bn.2 |
| BI | $A + B \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + X$ | $\text{NH}_2\text{CO}^+ + Y \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + Z$ |
| BII | $A + B \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^- + X$ | $\text{NH}_2\text{CO}^- + Y \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + Z$ |
| BIII | $A + B \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + X$ | $\text{NH}_3\text{CHO}^+ + Y \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + Z$ |
| BIV | $A + B \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^- + X$ | $\text{NH}_3\text{CHO}^- + Y \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + Z$ |
| BV | $A + B \longrightarrow \cdot\text{NH}_2\text{CO} + X$ | $\cdot\text{NH}_2\text{CO} + Y \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + Z$ |
| BVI | $A + B \longrightarrow \cdot\text{NH}_3\text{CHO} + X$ | $\cdot\text{NH}_3\text{CHO} + Y \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + Z$ |
| BVII | $A + B \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO}^{\bullet+} + X$ | $\text{NH}_2\text{CHO}^{\bullet+} + Y(e^-) \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + Z$ |
| BVIII | $A + B \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO}^{\bullet-} + X$ | $\text{NH}_2\text{CHO}^{\bullet-} + Y(e^-) \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + Z$ |

altos en energía que sus correspondientes isómeros ($^+\text{CH}_2\text{OH}$, CH_3O^- , y $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, respectivamente). Además, la ruta BVI no se consideró como posible porque el intermediario propuesto $\text{CH}_3\text{OH}_2^\bullet$ no es estable, ya que cualquier intento de optimizar su geometría invariablemente generó la ruta $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}^\bullet$, es decir, las reacciones de BVI realmente corresponderían a la ruta A. Un caso semejante ocurre en la de los intermediarios de formamida NH_3CHO^- y $\cdot\text{NH}_3\text{CHO}$ en las rutas BIV y BVI respectivamente, ya que no son especies estables, fueron descartadas de los esquemas de reacción propuestos.

Por otro lado, es interesante observar que el intermediario considerado en la ruta BI ($^+\text{CH}_2\text{OH}$) ya ha sido confirmado en fase de gas en el [MI](#) (Tabla [2.1](#)). Esto apoya la posibilidad de que el metanol sea producido a partir del intermediario $^+\text{CH}_2\text{OH}$ propuesto. Los otros intermediarios hipotéticos todavía no se han observado. Sin embargo, esto podría ser racionalizado suponiendo que tienen vidas más cortas que $^+\text{CH}_2\text{OH}$; es decir, se transforman rápidamente en otras especies a través de reacciones químicas sin barrera.

La construcción de las reacciones químicas que producen metanol / formamida se realizó mediante la aplicación STAR, con la cual se consiguió realizar todas las posibles combinaciones de las moléculas (distinguidas en negritas) de la Tabla 2.1. A pesar de que aún se tiene poco conocimiento sobre la mayoría de las abundancias relativas de especies complejas, esta metodología ha permitido contemplar las posibilidades de que ocurran reacciones en las que participen cualquier tipo de moléculas (simples o complejas) las cuales son parte del resultado de este estudio.

En STAR se puede consultar el total de las reacciones así como su correspondiente información de ΔH_r y ΔG_r (a cada temperatura y presión) para la formación de metanol/formamida. Debido a la gran cantidad de datos calculados, toda la información se proporciona a través de la misma aplicación en <http://star.agalano.com>. La Tabla 8.4 muestra la cantidad de reacciones de acuerdo a las rutas propuestas en los esquemas 7.1 y 7.2.

Tabla 8.4: Número total de reacciones para la obtención de metanol y formamida. Bn.1 y Bn.2 corresponden a la primera y segunda etapa de la ruta B, respectivamente.

| Ruta/Producto | Metanol | | Formamida | |
|------------------|---------|------|-----------|------|
| A | 584 | | 468 | |
| B | Bn.1 | Bn.2 | Bn.1 | Bn.2 |
| BI | 356 | 9 | 229 | 9 |
| BII | 19 | 20 | 24 | 20 |
| BIII | 210 | 20 | 133 | 20 |
| BIV | 15 | 9 | - | - |
| BV | 471 | 40 | 370 | 40 |
| BVI | - | - | - | - |
| BVII | 170 | 12 | 109 | 12 |
| BVIII | 14 | 12 | 11 | 12 |
| Total ruta B | 1255 | 122 | 876 | 113 |
| Total ruta A y B | 1961 | | 1457 | |

En las reacciones para la producción de metanol/formamida, se encontraron pequeñas variaciones en ΔH_r y ΔG_r para la mayoría de las reacciones investigadas dentro de los rangos 10-100 K y 0.001–0.1 atm (en el caso de metanol ≤ 3.6 y en el caso de formamida ≤ 3.8 kcal mol⁻¹). Por lo tanto, los resultados discutidos en este trabajo, corresponden a la temperatura y presión más bajas; es decir, T = 10 K, y P = 0.001 atm.

A partir de la búsqueda sistemática se obtuvieron un total de 1961 reacciones químicas para la producción de metanol, de las cuales 584 corresponden a la ruta A (sin intermediarios) y 1377 corresponde a la ruta B (que incluye intermediarios). En el caso de la formamida, se obtuvieron un total de 1457 reacciones químicas, de las cuales 468 corresponden a la ruta A (sin intermediarios) y 989 corresponden a la ruta B (que incluye intermediarios). A partir de este número de reacciones, se aplicaron los criterios de selección C1–C7.

Rutas hacia complejidad molecular (C1)

El primer criterio de selección para identificar las reacciones más probables en el [MI](#), se basa en considerar “rutas químicas hacia la complejidad molecular”, es decir, la formación de metanol/formamida a partir de reactivos más simples. Este criterio permitió restringir su formación a partir de las moléculas que tienen hasta seis átomos (o siete átomos para las rutas con intermediarios BIII y BIV en la Figura [7.1](#) y BIII en la Figura [7.2](#)). En las Figuras del apéndice [E](#) ([E.1](#)–[E.8](#)), se muestra en detalle de número total de reacciones descartadas para la formación de metanol y en las Figuras [E.9](#)–[E.15](#), las reacciones descartadas para la formación de formamida. Este criterio permitió reducir el número de reacciones de la Tabla [8.4](#) a las de la Tabla [8.5](#).

Tabla 8.5: Número de reacciones para cada ruta de los esquemas 7.1 y 7.2 después de aplicar el criterio C1. Bn.1 y Bn.2 corresponden a la primera y segunda etapa de la ruta B, respectivamente.

| Ruta/Producto | Metanol | | Formamida | |
|------------------|---------|------|-----------|------|
| A | 147 | | 181 | |
| B | Bn.1 | Bn.2 | Bn.1 | Bn.2 |
| BI | 125 | 8 | 108 | 8 |
| BII | 2 | 17 | 4 | 17 |
| BIII | 100 | 20 | 83 | 20 |
| BIV | 3 | 9 | - | - |
| BV | 149 | 37 | 175 | 37 |
| BVI | - | - | - | - |
| BVII | 75 | 11 | 74 | 11 |
| BVIII | 1 | 11 | 3 | 11 |
| Total ruta B | 455 | 113 | 447 | 104 |
| Total ruta A y B | 715 | | 732 | |

Después de aplicar el criterio C1, se obtuvieron un total de 715 reacciones químicas para la producción de metanol, de las cuales 147 corresponden a la ruta A y 568 corresponde a la ruta B. En el caso de la formamida, el total de reacciones es 732, de las cuales 181 corresponden a la ruta A y 551 a la ruta B. A partir de este número de reacciones, se aplicaron los criterios C2–C7.

Viabilidad termodinámica (C2) y alta exergonicidad (C3)

El segundo criterio de viabilidad que se aplicó consiste en identificar qué reacciones son exergónicas (para la producción de metanol / formamida) dentro de toda la gama de temperaturas y presiones. Estos datos se obtuvieron sin ambigüedad, ya que su cálculo no requiere un conocimiento previo de cada paso elemental involucrado en el proceso global. Una forma práctica para mostrar el número de reacciones que cumple con el criterio de selección, es agrupando las reacciones que corresponden a la

ruta B (que incluye intermediarios) de acuerdo a su tipo de intermediario, para la producción de metanol: iónico (BI,BII,BIII y BIV), radical (BV) y iónico-radical (BVII y BVIII) y para la producción de formamida: iónico (BI,BII y BIII), radical (BV) y iónico-radical (BVII y BVIII).

En las Figuras 8.3–8.6 se muestran los resultados para la producción de metanol al aplicar el criterio C2, donde se observa el número de reacciones y su correspondiente valor de ΔG . Además, se pueden observar las reacciones que son termodinámicamente viables ($\Delta G < 0$), en el área esta marcada en color azul. La información de las reacciones individuales se encuentran registradas en las Tablas del apéndice E.4–E.15.

La aplicación del criterio C2 ha permitido reducir el número de reacciones que producen metanol a un total del 216. Estas reacciones son exergónicas, 32 de ellas corresponden a la ruta A, mientras que 147 y 37 corresponden a la primera y segunda etapas de las rutas B, respectivamente. Nótese que la ruta BII propuesta inicialmente prevista fue descartada ya que no hay reacciones exergónicas que den origen a la formación del intermediario CH_3O^- , por lo que no hay posibilidad de producir metanol en el siguiente paso elemental.

Un caso similar ocurre con la ruta BIV y BVIII; todas las reacciones modeladas para la primera etapa (Bn.1, formación del intermediario CH_3OH_2^- y $\text{CH}_3\text{OH}^{\bullet-}$ respectivamente) son endergónicas. Por lo tanto, estas rutas se identifican como no viables en el MI; a partir de este resultado, la segunda es irrelevante para la formación de metanol. En las Figuras 8.3–8.6 se muestran en color rojo, las reacciones descartadas al aplicar el criterio C2.

Los valores de ΔG calculados para las reacciones exergónicas comprenden desde valores muy cercanos a cero (procesos isoergónicos) hasta aproximadamente $-290 \text{ kcal mol}^{-1}$. El tercer criterio de selección (C3) está basado en un valor de referencia de ΔG . Esto fue necesario debido al gran número de reacciones exergónicas encontradas durante la investigación. Este valor de referencia se estableció en $-60 \text{ kcal mol}^{-1}$ con el objetivo de seleccionar el subconjunto de reacciones que son altamente favorecidas desde un punto de vista termoquímico. Este valor se eligió considerando que el valor ΔG de la reacción 4.1 es $\sim -63 \text{ kcal mol}^{-1}$. Por lo tanto, el valor de referencia de $-60 \text{ kcal mol}^{-1}$ permite seleccionar aquellas reacciones que tienen al menos la viabilidad termoquímica de la reacción en fase gas 4.1, que es la más frecuentemente considerada en la literatura con respecto a la producción de metanol en el MI. En las Figuras 8.3-8.6 se muestran los resultados para la producción de metanol al aplicar el criterio C3, el área esta marcada en color violeta. La Tabla 8.6 muestra el número total de reacciones para cada ruta propuesta para la formación de metanol después de aplicar el criterio C2 (126 reacciones) y C3 (84 reacciones). La información de las reacciones individuales se encuentra registrada en Tablas del apéndice E.4-E.15.

Tabla 8.6: Número de reacciones para la formación de metanol después de aplicar el criterio C2 y C3.

| Ruta/Producto | Metanol | | | |
|------------------|------------------------|----------------------------|------------------------|----------------------------|
| | $\Delta G < 0$ | | $\Delta G \leq 60$ | |
| A | 32 | | 8 | |
| B | $\Delta G < 0$ Bn.1 | $\Delta G \leq 60$ Bn.2 | $\Delta G < 0$ Bn.1 | $\Delta G \leq 60$ Bn.2 |
| BI | 63 | 31 | 2 | 1 |
| BII | 0 | 0 | 0 | 0 |
| BIII | 37 | 11 | 11 | 8 |
| BIV | 0 | 0 | 0 | 0 |
| BV | 28 | 7 | 16 | 3 |
| BVI | - | - | - | - |
| BVII | 19 | 9 | 8 | 6 |
| BVIII | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Total ruta B | 147 | 58 | 37 | 18 |
| Total ruta A y B | 216 | | 84 | |

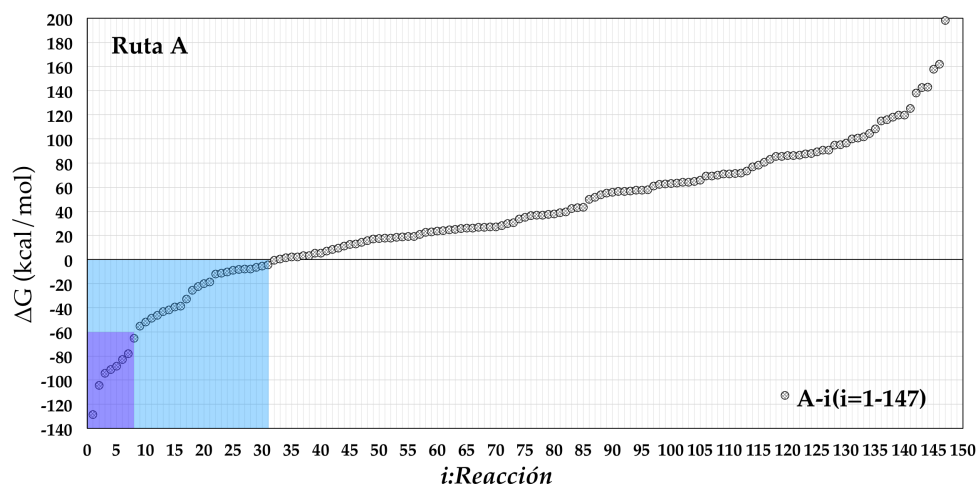


Figura 8.3: Energías libres de Gibbs ΔG , a $T = 10$ K y $P = 0.001$ atm, para las reacciones químicas que producen metanol en la ruta A (sin intermediario)

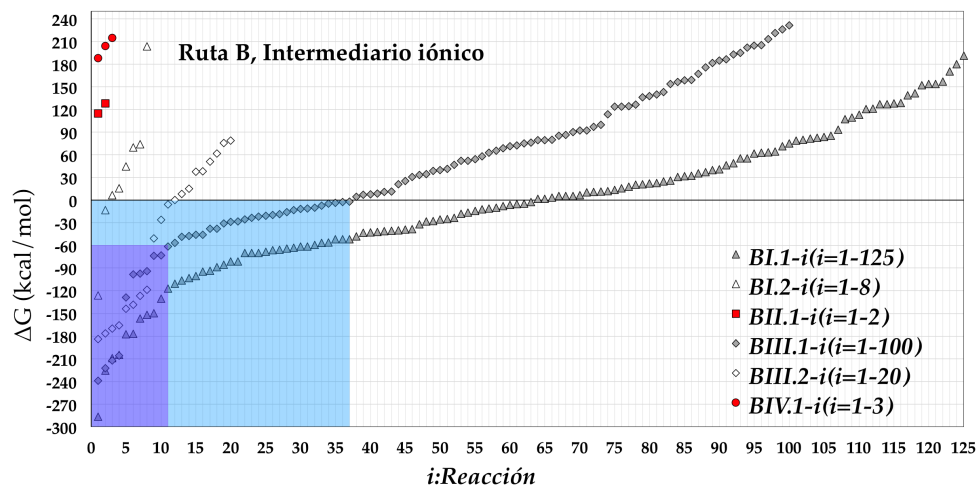


Figura 8.4: Energías libres de Gibbs ΔG , a $T = 10$ K y $P = 0.001$ atm, para las reacciones químicas que producen metanol en la ruta BI, BII, BIII y BIV (a través de intermediario iónico)

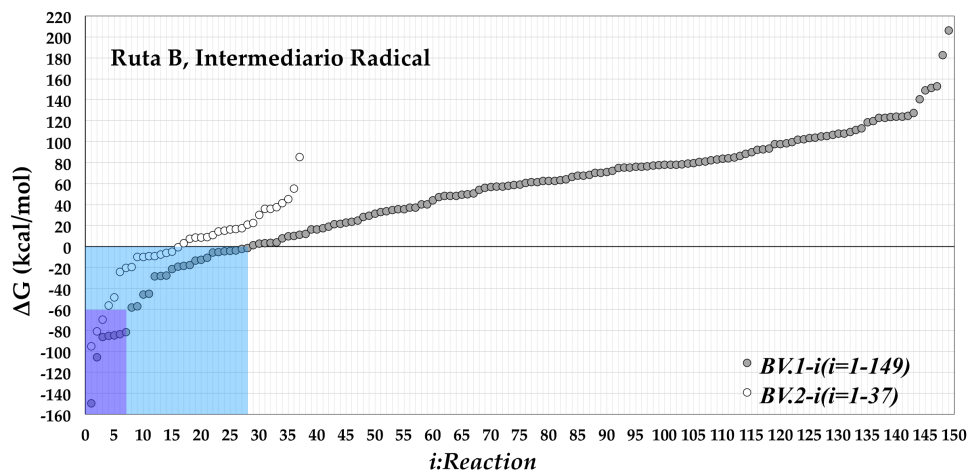


Figura 8.5: Energías libres de Gibbs ΔG , a $T = 10$ K y $P = 0.001$ atm, para las reacciones químicas que producen metanol en la ruta BV (a través de intermediario radical)

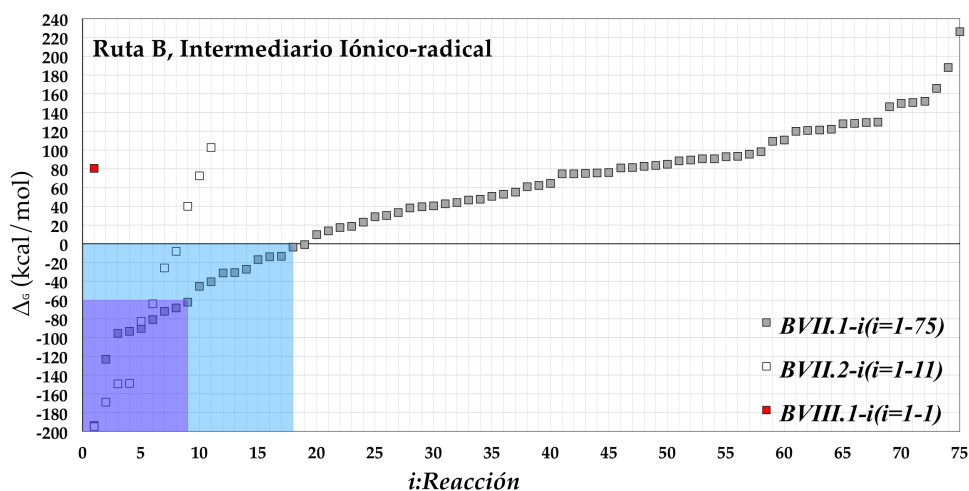


Figura 8.6: Energías libres de Gibbs ΔG , a $T = 10$ K y $P = 0.001$ atm, para las reacciones químicas que producen metanol en la ruta BVII y BVIII (a través de intermediario iónico-radical)

En las Figuras [8.7](#)–[8.10](#) se muestran los resultados para la producción de formamida al aplicar el criterio C2, donde se pueden observar las reacciones que son termodinámicamente viables ($\Delta G < 0$); el área esta marcada en color verde. La información de las reacciones individuales se encuentran registradas en las Tablas del apéndice [E.16](#)–[E.26](#)

La aplicación del criterio C2 ha permitido reducir el número de reacciones que producen formamida a un total del 262 reacciones exergónicas, 67 de ellas corresponden a la ruta A, mientras que 159 y 36 corresponden a la primera y segunda etapas de las rutas B, respectivamente. En este caso, para la producción de formamida, la ruta BII propuesta inicialmente fue descartada, ya que no hay reacciones exergónicas que den origen a la formación del intermediario NH_2CO^- ; por ello, no hay posibilidad de producir formamida en el siguiente paso elemental. Un caso similar ocurre con la ruta BVIII; todas las reacciones modeladas para la primera etapa (Bn.1, formación del intermediario NH_2CHO^-) ya que las reacciones se encontraron endergónicas. En las Figuras [8.8](#) y [8.10](#) se muestran en color rojo las reacciones descartadas al aplicar el criterio C2.

El tercer criterio de selección (C3) está basado en el valor de referencia ($\Delta G = -60 \text{ kcal mol}^{-1}$). En las Figuras [8.7](#)–[8.10](#) se muestran los resultados para la producción de formamida al aplicar el criterio C3; el área esta marcada en color naranja. La Tabla [8.7](#) muestra el número total de reacciones para cada ruta propuesta para la obtención de formamida después de aplicar el criterio C2 y C3.

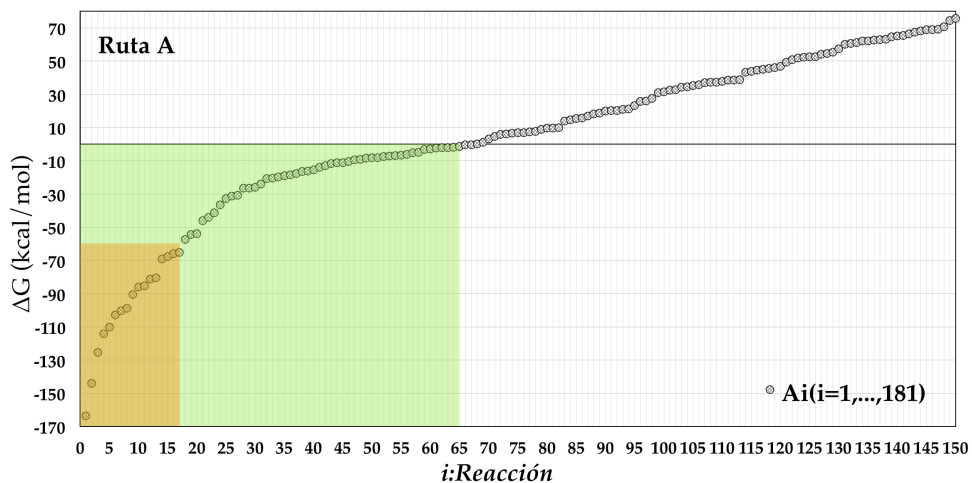


Figura 8.7: Energías libres de Gibbs ΔG , a $T = 10$ K y $P = 0.001$ atm, para las reacciones químicas que producen formamida en la ruta A (sin intermediario)

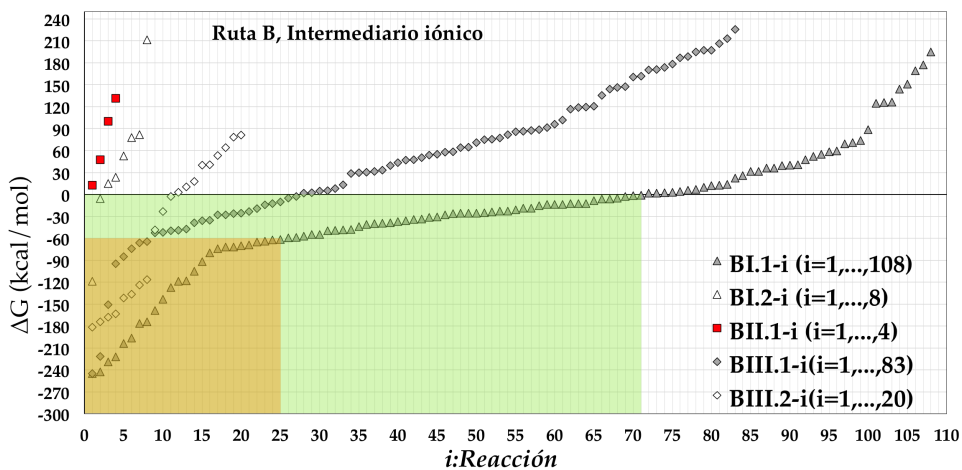


Figura 8.8: Energías libres de Gibbs ΔG , a $T = 10$ K y $P = 0.001$ atm, para las reacciones químicas que producen formamida en la ruta BI, BII, BIII y BIV (a través de intermediario iónico)

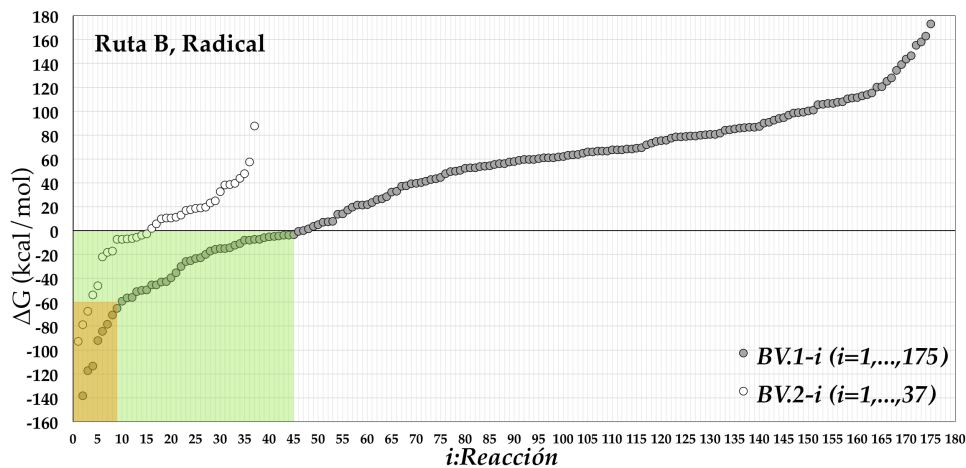


Figura 8.9: Energías libres de Gibbs ΔG , a $T = 10$ K y $P = 0.001$ atm, para las reacciones químicas que producen formamida en la ruta BV (a través de intermediario radical)

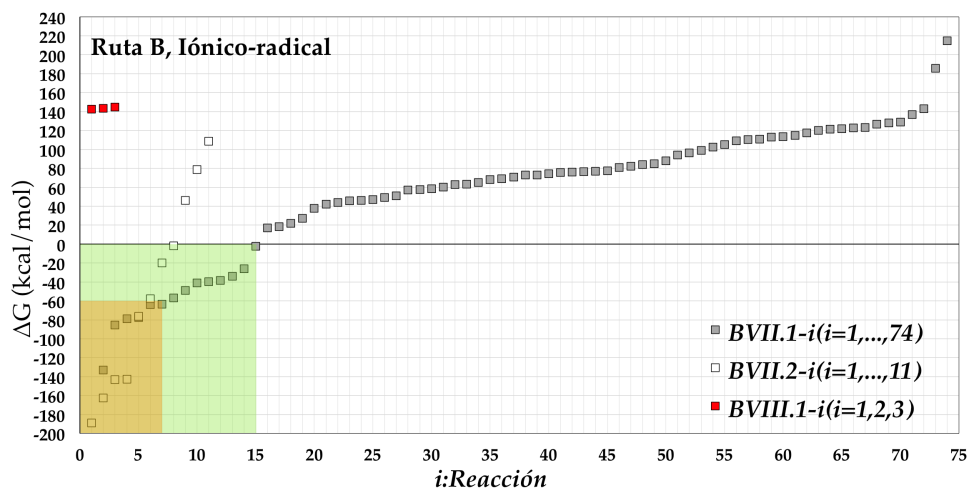


Figura 8.10: Energías libres de Gibbs ΔG , a $T = 10$ K y $P = 0.001$ atm, para las reacciones químicas que producen formamida en la ruta BVII y BVIII (a través de intermediario iónico-radical)

Tabla 8.7: Número de reacciones para la formación de formamida después de aplicar el criterio C2 y C3

| Ruta/Producto | Formamida | | | |
|------------------|----------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | $\Delta G < 0$ | | $\Delta G \leq 60$ | |
| A | 67 | | 17 | |
| B | $\Delta G < 0$ | $\Delta G \leq 60$ | $\Delta G < 0$ | $\Delta G \leq 60$ |
| | Bn.1 | Bn.2 | Bn.1 | Bn.2 |
| BI | 71 | 25 | 2 | 1 |
| BII | 0 | 0 | 0 | 0 |
| BIII | 27 | 8 | 11 | 8 |
| BIV | - | - | - | - |
| BV | 46 | 9 | 15 | 3 |
| BVI | - | - | - | - |
| BVII | 15 | 7 | 8 | 5 |
| BVIII | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Total ruta B | 159 | 49 | 36 | 17 |
| Total ruta A y B | 262 | | 83 | |

Reacciones con isómeros de menor energía (C4)

El siguiente criterio de selección consiste en excluir las rutas de reacción que involucran (tanto reactivos como productos) a especies que no son el isómero más bajo en energía. Los isómeros y su energía se muestran en la Tabla 8.8. La aplicación de criterio C4 llevó a la eliminación de 10 reacciones para la formación de metanol (quedando 72) y 10 para la formamida (quedando 73), las cuales se muestran en la Tabla 8.9.

Tabla 8.8: Isómeros en reactivos y/o productos

| Isómero | > en energía (kcal mol ⁻¹) | Isómero | < en energía (kcal mol ⁻¹) |
|-----------------------------------|---|---------------------------------|---|
| c-C ₃ H ₂ | 13.4 | l-C ₃ H ₂ | 0 |
| HNC | 13.4 | HCN | 0 |
| c-C ₂ H ₄ O | 27.1 | CH ₃ CHO | 0 |
| CH ₂ CHOH | 10.6 | CH ₃ CHO | 0 |
| HC ₂ NC | 26.2 | HC ₂ CN | 0 |
| l-H ₂ C ₄ | 45.4 | HC ₄ H | 0 |
| H ₂ C ₆ | 50.2 | HC ₆ H | 0 |
| HNC ₃ | 51.4 | HC ₃ N | 0 |
| l-C ₃ H• | 1.0 | c-C ₃ H• | 0 |
| CH ₃ NC | 23.7 | CH ₃ CN | 0 |

Tabla 8.9: Reacciones excluidas al aplicar el criterio C4 debido a los isómeros en reactivos y/o productos

| Metanol | Formamida |
|---|---|
| $\text{OH}^+ + \text{c-C}_3\text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+ + \text{C}_2$ | $\text{HNO} + \text{CH}_3\text{NC} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{HNC}$ |
| $\text{H}_2\text{O}^{\bullet+} + \text{CH}_2\text{CN}^{\bullet} \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+ + \text{HNC}$ | ${}^3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{NC} \longrightarrow \text{NH}_2\text{HO} + \text{CO}$ |
| $\text{OH}^+ + \text{c-C}_2\text{H}_4\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{CO}$ | $\text{OH}^+ + \text{HNC} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+$ |
| $\text{OH}^+ + \text{CH}_2\text{CHOH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{CO}$ | $\text{OH}^+ + \text{HNC}_3 \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{C}_2$ |
| $\text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{C}_3\text{N}^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HC}_2\text{NC}$ | $\text{OH}^+ + \text{HC}_2\text{NC} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{C}_2$ |
| $\text{C}_4\text{H}^- + \text{CH}_3\text{OH}_2^+ \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{C}_4$ | $\text{C}_3\text{N}^- + \text{NH}_3\text{CHO}^+ \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{HC}_2\text{NC}$ |
| $\text{C}_6\text{H}^- + \text{CH}_3\text{OH}_2^+ \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{C}_6$ | $\text{C}_3\text{N}^- + \text{NH}_3\text{CHO}^+ \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{HNC}_3$ |
| $\text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{C}_3\text{N}^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HNC}_3$ | $\text{C}_4\text{H}^- + \text{NH}_3\text{CHO}^+ \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + 1-\text{H}_2\text{C}_4$ |
| $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_4\text{H}^- \longrightarrow \text{CH}_2\text{OH}^{\bullet} + 1-\text{C}_3\text{H}^{\bullet}$ | $\text{C}_6\text{H}^- + \text{NH}_3\text{CHO}^+ \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{H}_2\text{C}_6$ |
| $\text{OH}^+ + \text{CH}_3\text{NC} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{\bullet+} + \text{CN}^{\bullet}$ | $\text{H}_2\text{O}^{\bullet+} + \text{HNC} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO}^{\bullet+}$ |

Reacciones vía radical y/o ion (C5)

La cinética es un aspecto importante a considerar en la química del MI. Este criterio se basa en la suposición de que las las reacciones que ocurren entre especies neutras generalmente tienen una barrera que vencer para lograr la obtención del producto. Por lo tanto, ya que sólo las reacciones sin barreras serían relevantes en este contexto, este criterio excluyó las reacciones en que ambos reactivos son neutros. La aplicación del criterio C5 llevó a la eliminación de 2 reacciones para el metanol y 8 para formamida, las cuales se muestran en la Tabla 8.10.

Tabla 8.10: Reacciones excluidas al aplicar el criterio C5. Reactivos donde ambos reactivos son neutros

| Metanol | Formamida |
|---|---|
| $\text{NH} + \text{NH}_2\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{N}_2$ | $\text{NH} + \text{H}_2\text{CO} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO}$ |
| $\text{HNO} + \text{H}_2\text{CHN} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{N}_2$ | $\text{NH} + \text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{H}_2$ |
| | $\text{HNO} + \text{H}_2\text{NCN} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{N}_2$ |
| | $\text{HNO} + \text{CH}_2\text{CO} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{CO}$ |
| | $\text{N}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{NH} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{N}_2$ |
| | $\text{HNO} + \text{CH}_3\text{NC} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{HCN}$ |
| | $\text{HNO} + \text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$ |
| | $\text{HCCN} + \text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{C}_2\text{H}_2$ |

Número máximo de pasos elementales (C6)

Para realizar los análisis cinéticos es imprescindible conocer los pasos elementales involucrados en cada proceso global. Para esto, se con-

sideró que cuanto menor es el número de pasos elementales involucrados en una ruta química, más probable es que la ruta tenga lugar en el **MI**. Sin embargo, no siempre es posible predecir el número de pasos elementales para una reacción química particular, a menos que su mecanismo sea completamente conocido. En este trabajo, debido al gran número de reacciones investigadas, se ha utilizado un enfoque alternativo. Este enfoque consiste en estimar el número máximo de pasos elementales necesarios **MNES**, considerando que dicho valor sería igual al número de enlaces que es necesario formar (FB) y romper (BB) para producir metanol/formamida a partir de cada posible par de reactivos. Por ejemplo, la reacción $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_4\text{H}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_3$, para producir metanol se requeriría romper 3 enlaces (uno C-C y dos O-H, $\text{BB} = 3$) y formar 3 enlaces (uno C-O y dos C-H, $\text{FB} = 3$); por lo tanto, en este caso, el **MNES** sería igual a 6. El criterio de selección aquí se estableció en $\text{MNES} \leq 3$. Este valor correspondería, por ejemplo, a las rutas B, con la formación de un intermediario (a través de un paso elemental), seguido por una transferencia de átomos.

El enfoque **MNES** se aplica a reacciones bimoleculares (que involucran especies iónicas y/o radicales) que producen uno o dos productos. En tales casos, el cambio entrópico sería muy pequeño para las reacciones que producen dos productos, y actuarían en la misma dirección que la entalpía para las reacciones que producen un producto. Por lo tanto, se espera que el valor **MNES** sea un buen indicador de la complejidad de las rutas químicas investigadas en este trabajo para la formación de metanol. Los valores de rompimiento de enlace (BB), formación de enlace (FB) y **MNES** para 72 y 65 reacciones para la producción de metanol y formamida respectivamente, se proporcionan en la Tabla **E.27** y **E.28** del apéndice **E**. Este criterio permitió excluir 34 reacciones que producen metanol y 40 que pro-

ducen formamida, quedando 38 y 25 respectivamente para la aplicación del criterio C7.

Rutas sin barrera (C7)

El criterio C7 implica conocer los mecanismos de reacción de cada paso elemental. En el caso de las rutas para la formación de metanol, se obtuvieron las rutas de mínima energía para 38 reacciones obtenidas en C6. En cuanto a las reacciones de producción de formamida, el estudio de las rutas de mínima energía se encuentran en las perspectivas de este trabajo.

La ejemplificación de la estrategia en este criterio se puede ver en la Figura 8.11 donde se muestra la ruta de mínima energía de cada paso elemental en las reacciones A4 y A6.

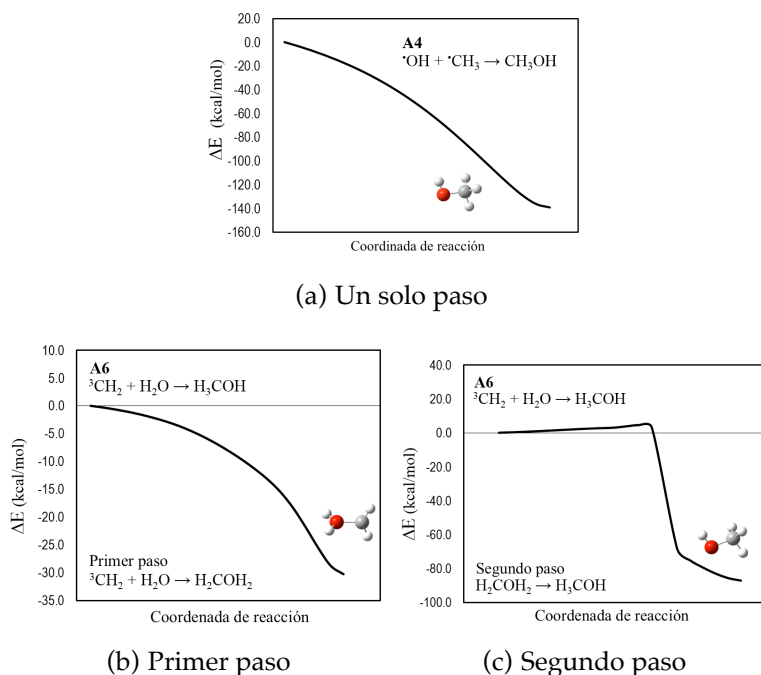


Figura 8.11: Ruta de mínima energía para las reacciones A4 y A6

Se encontró que la reacción A4 tuvo lugar en un paso elemental sin barrera. Por el contrario, la reacción A6 implicó dos pasos elementales, el primero (sin barrera) en el que se produce el intermediario H_2COH_2 , que en la segunda etapa (con barrera) se reorganiza en CH_3OH . Por lo tanto, entre las rutas A, solo A4 podría contribuir a la formación de metanol en el **MI**.

Las Figuras de las gráficas de mínima energía de cada reacción que corresponde a la ruta B para la formación de metanol se muestran en el apéndice **E**. Con respecto a las rutas BI (intermediario iónico, Figuras **E.16–E.19** del apéndice **E**), 7 reacciones ocurren en un solo paso elemental (BI.1-1, BI.1-17, BI.1-18, BI.1-25, BI.1-27, BI.1-29 y BI.2-1). Sin embargo, solo se encontró que BI.1-1 corresponde a un proceso sin barrera. Todas las demás reacciones de BI implican dos pasos elementales en los que al menos uno de ellos tiene barrera. Como resultado de que la reacción BI.2-i tiene una barrera, se descartó la posibilidad de que la ruta BI pueda contribuir a la formación de metanol en el **MI**. El hallazgo de que las reacciones de BI.2-i no son probables en el **MI** parece apoyar la hipótesis de que el intermediario producido por las rutas BI.1 ($^+\text{CH}_2\text{OH}$) se ha confirmado en el **MI** porque tiene una vida relativamente larga.

En el caso de las rutas BIII, las reacciones BIII.1-5, BIII.1-6, BIII.2-3 y BIII.2-4 ocurren en un solo paso sin barrera (Figura **E.20** del apéndice **E**). Por lo tanto, se espera que sean factibles en el **MI**. Ese es también el caso de la reacción BIII.1-4, aunque implica dos pasos elementales sin barreras. Por otro lado, BIII.2-1 y BIII.2-2 son reacciones elementales, pero implican una barrera, por lo que no se espera que contribuyan a la formación de metanol en el **MI**.

En cuanto a las rutas BV, se identificaron tres reacciones sin barrera BV.1-2, BV.2-1 y BV.2-2, todas las cuales ocurren solo un solo paso elemental (Figura E.22 y E.23 del apéndice E). Por lo tanto, son candidatos viables para formar metanol en el MI. Por el contrario, las reacciones BV.1-3 y BV.2-3 se excluyeron en este contexto. BV.1-3 implica dos pasos elementales, el segundo con barrera, mientras que BV.2-3 es una reacción elemental con barrera.

En el caso de la primera etapa de las rutas BVII, se identificaron tres reacciones como elementales (BVII.1-1, BVII.1-5 y BVII.1-7), donde BVII.1-1 corresponde a proceso sin barrera (Figura E.24 del apéndice E). Por lo tanto, esta es la única reacción que se propone para producir CH_3OH^+ en el MI. La segunda etapa de las rutas BVII (BVII.2-i) corresponden a reacciones de transferencia electrónica simple.

Las reacciones BVII.2i ($i = 1$ a 6) para el caso de producción de metanol y ($i = 1$ a 4) para el caso de producción de formamida, corresponden a procesos de transferencia electrónica simple, por lo que los análisis para ellos fueron diferentes que para todas las demás reacciones investigadas en este trabajo. La teoría de Marcus se utilizó para estimar las barreras de reacción. Los valores de ΔG para cada reacción, energías de reorganización (λ) y energías de Gibbs de activación (ΔG^\ddagger) se proporcionan en la Tabla E.29 y E.30 del apéndice E, para metanol y formamida respectivamente. Dado que las reacciones investigadas en este trabajo tienen lugar en la fase gas, la energía de reorganización implica solo un término, es decir, la energía de reorganización interna que surge en el proceso de transferencia electrónica simple.

Entre las reacciones con $\Delta G \leq -60 \text{ kcal mol}^{-1}$, solo se encontró que BVII.2-5 ocurre sin barrera. Este es un hallazgo lógico, considerando que las reacciones altamente exergónicas generalmente corresponden a la región invertida de la parábola de Marcus y tienen un valor ΔG que es mucho más bajo que $-\lambda$. El caso particular de la reacción BVII.2-5 es altamente exergónica, pero al mismo tiempo implica una gran energía de reorganización, con un valor absoluto similar al de ΔG . Teniendo en cuenta esta característica particular de las reacciones de transferencia electrónica simple, se incluyó en éste análisis una reacción con $\Delta G = -7.9 \text{ kcal mol}^{-1}$. Esto permitió encontrar otra reacción sin barrera para la segunda etapa de las rutas BVII (BVII.2-8). En el caso de la formamida, ninguna reacción que siga la ruta BVII.2-i podrá llegar a su producción (ver Tabla E.30).

Habiendo incluido todos los pasos en la metodología, como resultado de este trabajo se obtuvieron 12 rutas químicas para la formación de metanol que cumplen con los criterios establecidos. Los valores de ΔG y su valor correspondiente de MNES se proporcionan en la Tabla 8.11. Las reacciones corresponden a reacciones elementales sin barreras que involucran principalmente a especies iónicas o radicales como reactivos. Solo uno de ellos implica un reactivo neutro (CH_4 , reacción BII.1-4), ya que esta molécula neutra es no polar, se espera que la constante de velocidad de la reacción BII.1-4 tenga un valor de Langevin ($10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$). Por otra parte, para las reacciones radical-radical sin barrera (A4, BV.1-2, BV.2-1 y BV.2-2), se han propuesto que los ordenes de las constantes de velocidad sean aproximadamente $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Semejante para las reacciones de ion-ion (particularmente catión-anión BIII.2-3 y BIII.2-4). Las reacciones (BIII.1-5, BIII.1-6, BVII.1-1, BVII.2-5 y BVII.2-8) son radical-ion. En este caso, los ordenes de las constantes de velocidad pueden ser 10 a 100 veces tan grandes como el valor de Langevin a 10 K.

Tabla 8.11: Energía libre de Gibbs (ΔG , kcal mol⁻¹, a 10 K y 0.001 atm) y número máximo de pasos elementales (MNES) para las reacciones más probables identificadas para la formación de metanol

| Nombre | Reacción | ΔG | MNES |
|----------|--|------------|------|
| A4 | $\cdot\text{OH} + \cdot\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ | -91.1 | 1 |
| BIII.1-4 | $\text{OH}^+ + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+$ | -205.9 | 3 |
| BIII.1-5 | $\text{H}_2\text{O}^{\bullet+} + \cdot\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+$ | -129.1 | 1 |
| BIII.1-6 | ${}^3\text{CH}_2 + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+$ | -98.3 | 3 |
| BIII.2-3 | $\text{C}_3\text{N}^- + \text{CH}_3\text{OH}_2^+ \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HC}_3\text{N}$ | -170.1 | 2 |
| BIII.2-4 | $\text{C}_5\text{N}^- + \text{CH}_3\text{OH}_2^+ \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HC}_5\text{N}$ | -165.7 | 2 |
| BV.1-2 | $\cdot\text{OH} + {}^3\text{CH}_2 \longrightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH}$ | -105.6 | 1 |
| BV.2-1 | $\text{H}^{\bullet} + \cdot\text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ | -95.2 | 1 |
| BV.2-2 | $\text{HCO}^{\bullet} + \cdot\text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}$ | -80.9 | 2 |
| BVII.1-1 | $\text{OH}^+ + \cdot\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{\bullet+}$ | -105.6 | 1 |
| BVII.2-5 | $\text{H}_2\text{CN}^{\bullet} + \text{CH}_3\text{OH}^{\bullet+} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HCNH}^+$ | -82.5 | 2 |
| BVII.2-8 | $\cdot\text{CH} + \text{CH}_3\text{OH}^{\bullet+} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}^+$ | -7.9 | 0 |

La Figura 8.12 que se muestra a continuación describe 11 reacciones químicas que son posibles candidatos para contribuir a la formación de metanol en fase gas en el MI.

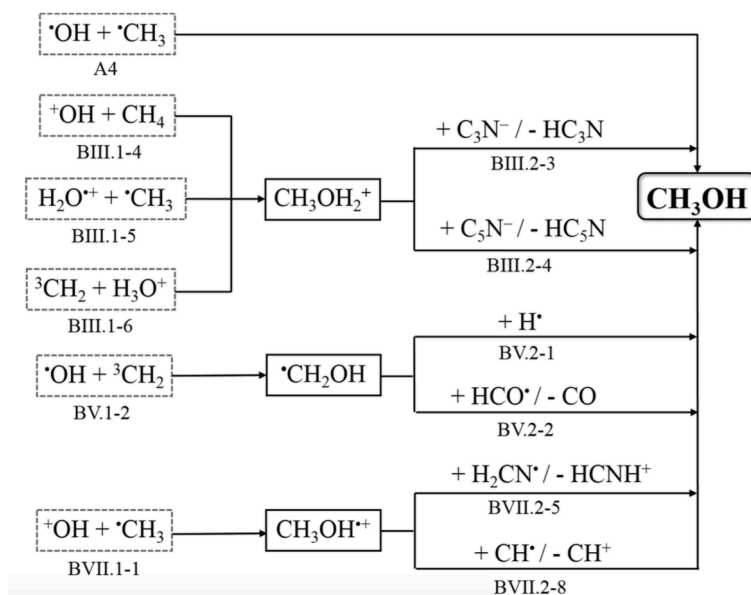


Figura 8.12: Diagrama resumen de los resultados obtenidos al aplicar los criterios de discriminación para la producción de metanol

En el caso de la formamida, como resultado de este trabajo se identificaron 20 rutas químicas que podrían contribuir a su producción en fase gas en el [MI](#), las cuales se muestran en la Tabla [8.12](#). Para hacer una recomendación definitiva todavía es necesario realizar el estudio detallado del mecanismo y la cinética de cada reacción.

Tabla 8.12: Energía libre de Gibbs (ΔG , kcal mol⁻¹, a 10 K y 0.001 atm) y número máximo de pasos elementales (MNES) para las reacciones más probables identificadas para la producción de formamida

| Nombre | Reacción | ΔG | MNES |
|----------|---|------------|------|
| A8 | $\text{HCO}^\bullet + \text{NH}_2^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO}$ | -98.7 | 1 |
| BI.1-6 | $\text{NH} + \text{HOC}^+ \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+$ | -196.3 | 3 |
| BI.1-7 | $\text{CO}^{\bullet+} + \text{NH}_2^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+$ | -176.3 | 1 |
| BI.1-9 | $\text{NH} + \text{HCO}^\ddagger \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+$ | -158.5 | 3 |
| BI.1-19 | $\text{H}_3^+ + \text{HNCO} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{H}_2$ | -71.8 | 3 |
| BI.1-20 | $\text{CO}^{\bullet+} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{H}^\bullet$ | -70.3 | 2 |
| BI.1-21 | $\text{HOC}^+ + \text{HNCO} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{CO}$ | -68.9 | 2 |
| BI.1-23 | $\text{HOC}^+ + \text{NH}_2^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{H}^\bullet$ | -63.7 | 2 |
| BI.2-1 | ${}^3\text{C}_5\text{H}^- + \text{NH}_2\text{CO}^+ \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{C}_5$ | -118.6 | 2 |
| BIII.1-5 | $\text{HOC}^+ + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+$ | -85 | 3 |
| BIII.2-1 | $\text{C}_4\text{H}^- + \text{NH}_3\text{CHO}^+ \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{HC}_4\text{H}$ | -181.7 | 2 |
| BIII.2-2 | $\text{C}_6\text{H}^- + \text{NH}_3\text{CHO}^+ \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{HC}_6\text{H}$ | -174.1 | 2 |
| BIII.2-3 | $\text{C}_3\text{N}^- + \text{NH}_3\text{CHO}^+ \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{HC}_3\text{N}$ | -167.7 | 2 |
| BIII.2-4 | $\text{C}_5\text{N}^- + \text{NH}_3\text{CHO}^+ \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{HC}_5\text{N}$ | -163.3 | 2 |
| BV.1-2 | $\text{NH} + \text{HCO}^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^\bullet$ | -138.4 | 3 |
| BV.2-1 | $\text{H}^\bullet + \text{NH}_2\text{CO}^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO}$ | -92.9 | 1 |
| BV.2-2 | $\text{HCO}^\bullet + \text{NH}_2\text{CO}^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{CO}$ | -78.7 | 2 |
| BV.2-3 | $\text{H}_2\text{CN}^\bullet + \text{NH}_2\text{CO}^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{HCN}$ | -67.6 | 2 |
| BVII.1-3 | $\text{CO}^{\bullet+} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO}^{\bullet+}$ | -85.5 | 3 |
| BVII.1-4 | $\text{HOC}^+ + \text{NH}_2^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO}^{\bullet+}$ | -78.9 | 2 |

Como resumen de la aplicación de los criterios de discriminación establecidos para determinar las reacciones químicas que tienen mayor posibilidad de formar metanol y formamida en el [MI](#), se han realizado las Figuras [8.13](#) y [8.14](#) que permiten una revisión rápida del número de reacciones que fueron descartadas en cada criterio.

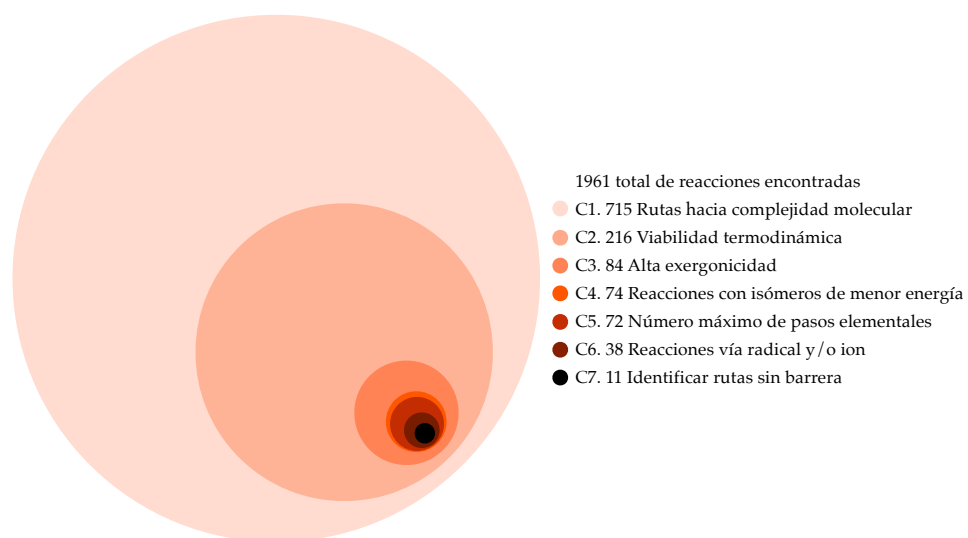


Figura 8.13: Diagrama resumen de los resultados obtenidos al aplicar los criterios de discriminación para la producción de metanol

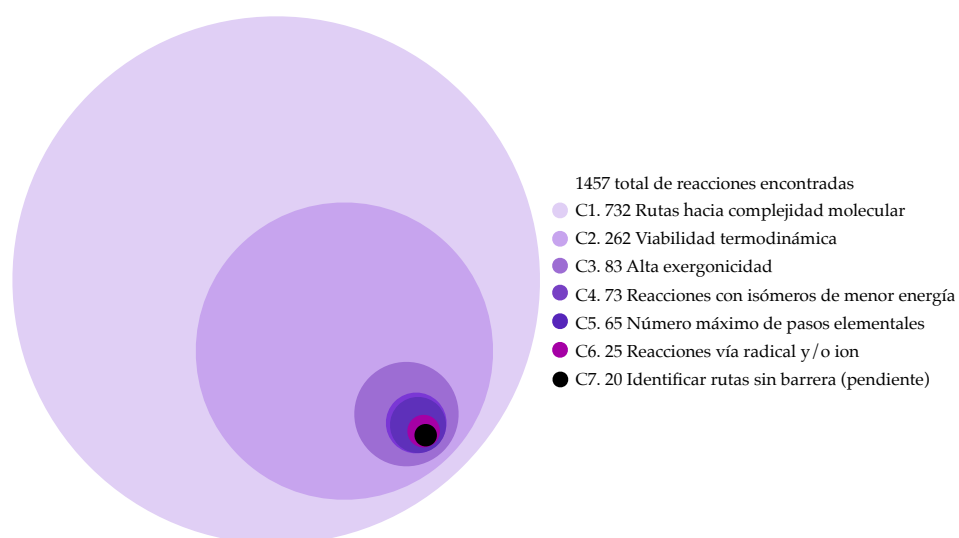


Figura 8.14: Diagrama resumen de los resultados obtenidos al aplicar los criterios de discriminación para la producción de formamida

9 | Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos en el presente trabajo, se determinó que el método compuesto CBS-QB3 es confiable para el estudio termodinámico de reacciones químicas que pueden ocurrir en el medio interestelar. Se determinó que al emplear este método se obtiene el menor error promedio en el cálculo de las propiedades termodinámicas frente al método compuesto G2, el método *ab initio* CCSD(T) y a diversas aproximaciones a los funcionales de la densidad B3LYP, BHandHLYP, BMK, LC-wPBE, M052X, M062, PBE, PBE0, TPSS, TPSSH, wB97X, wB97X-D.

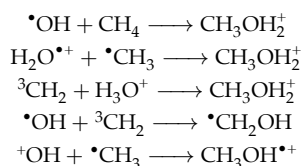
A partir de los esquemas de reacción propuestos se logró proponer las rutas y el tipo de reacciones químicas que producen metanol y formamida, así como sus intermediarios. Los intermediarios implican la transferencia de un átomo de hidrógeno, un protón, un hidruro o un electrón. Las reacciones incluyen como reactivos y/o subproductos a todas moléculas confirmadas en fase gas en el medio interestelar y compuestas por átomos más abundantes C, H, N y O.

Mediante el uso de la aplicación computacional STAR, desarrollada en este trabajo, se realizó la búsqueda sistemática de las reacciones químicas que producen metanol y formamida, obteniendo como resultado 1961 posibles rutas para la producción de metanol y 1457 para la producción de formamida. Para cada reacción se calcularon en STAR las variables termodinámicas ΔH_r y ΔG_r a cinco temperaturas (100, 80, 50, 20 y 10 K) y a tres presiones (0.1, 0.01 y 0.001 atm) para cada temperatura.

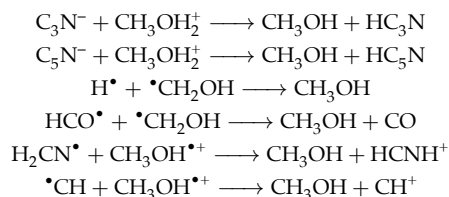
Los criterios que permitieron la discriminación de las reacciones que pueden ser viables en el medio interestelar son:

- C1) Considerar reacciones hacia complejidad molecular.
- C2) Excluir reacciones endergónicas.
- C3) Considerar únicamente reacciones altamente exergónicas $\Delta G \leq -60$.
- C4) Considerar las reacciones en las que participan los isómeros de menor energía.
- C5) Excluir las reacciones químicas en las que ambos reactivos son neutros.
- C6) Considerar únicamente a las reacciones con el número máximo de pasos elementales (MNES) ≤ 3 .
- C7) Considerar a las reacciones que ocurren sin barrera.

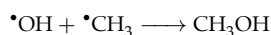
Para la formación intermediarios de metanol, la aplicación de los criterios permitió proponer cinco posibles reacciones químicas las cuales son (ruta Bn.1):



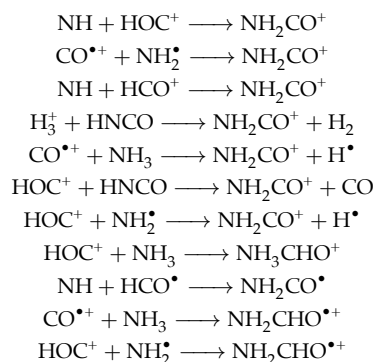
a partir de los intermediarios propuestos, son seis las posibles reacciones químicas que producen metanol (ruta Bn.2):



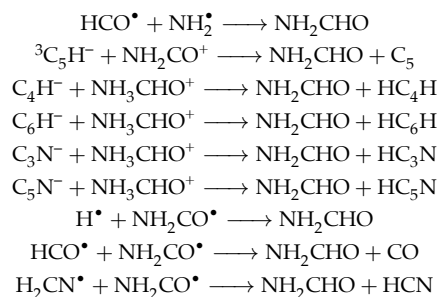
y una reacción en la que no participan intermediarios (ruta A):



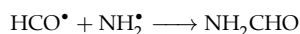
Para el caso de la formamida, la producción de sus intermediarios ocurre mediante once reacciones (ruta Bn.1):



a partir de los intermediarios propuestos, son nueve las posibles reacciones químicas que producen formamida (ruta Bn.2):



y una reacción en la que no participan intermediarios (ruta A):



De forma general, en este trabajo se estableció una metodología sistemática para encontrar reacciones químicas que tienen posibilidad de contribuir a la formación de especies químicas en el medio interestelar. Se espera que esta información ayude a obtener una mejor descripción de la dinámica que ocurre en las diversas regiones del medio interestelar.

10 | Perspectivas

Derivado de este estudio teórico se recomienda realizar un análisis detallado de cinética de las reacciones químicas para la producción de formamida, lo que implica obtener la coordenada de reacción de mínima energía de las 20 reacciones propuestas en este trabajo. Es importante también el estudio de posibles reacciones donde la formamida participe como un reactivo para la formación de moléculas más complejas.

En lo referente a la aplicación STAR, se debe considerar en el algoritmo de búsqueda de reacciones químicas, la posible existencia de más de un subproducto de reacción. También es importante la implementación de los criterios de selección planteados en este trabajo para determinar la viabilidad de las reacciones químicas en el medio interestelar.

En cuanto a los intermediarios propuestos en este trabajo, tanto para metanol como para formamida, conocer si dichos intermediarios pueden participar en la formación de una molécula distinta resulta relevante en la comprensión del proceso de formación de otras moléculas complejas.

Probar la posibilidad de formación de moléculas en un ambiente acuoso, ya que en regiones como las nubes oscuras la abundancia de H_2O es considerable en fase sólida, líquida o gas. Es importante también el estudio de reacciones químicas que incluyan la interfaz sólido-fase gas (granos de polvo) así como las que ocurren en estado excitado, para una mejor comprensión de la dinámica química de las regiones difusas en temperaturas mayores a 100K en el medio interestelar.

Bibliografía

- [1] E. Herbst and John T. Jr. Yates. Introduction: Astrochemistry. *American Chemical Society*, 113:8707--8709, December 2013.
- [2] P. Ehrenfreund, W. Irvine, L. Becker, J. Blank, J. R. Brucato, L. Colangeli, S. Derenne, D. Despois, A. Dutrey, H. Fraaije, A. Lazcano, T. Owen, F. Robert, and ISSI-Team. Astrophysical and astrochemical insights into the origin of life. *REPORTS ON PROGRESS IN PHYSICS*, 65:1427--1487, 2002.
- [3] C. Giri, F. Goesmann, C. Meinert, A. C. Evans, and U. J. Meierhenrich. Synthesis and chirality of amino acids under interstellar conditions. *Top. Curr. Chem.*, 333:41--82, 2013.
- [4] N. Watanabe and A. Kouchi. Ice surface reactions: A key to chemical evolution in space. *Progress in Surface Science*, 83:440--484, 2008.
- [5] E. Herbst and Ewine F. van Dishoeck. Complex organic interstellar molecules. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, 47:427--80, 2009.
- [6] Alberto Requena and José Zuñiga. *Epectroscopía*. Pearson Education, S.A., 2004.
- [7] V. Wakelam, I.W.M. Smith, E. Herbst, J. Troe, W. Geppert, H. Linnartz, K. Öberg, E. Roueff, M. Agúndez, P. Pernot, H.M. Cuppen, J.C. Loison, and D. Talbi. Reaction networks for interstellar chemical modelling: Improvements and challenges. *Space Sci. Rev.*, 156:13--72, 2010.
- [8] A. G. G. M. Tielens. The molecular universe. *Reviews of modern physics*, 85:1021--1081, 2013.
- [9] M. Agúndez and V. Wakelam. Chemistry of dark clouds: Databases, networks, and models. *Chem. Rev.*, 113:8710--8737, 2013.
- [10] E. Herbst. Three milieux for interstellar chemistry: gas, dust, and ice. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16:3344--3359, October 2014.
- [11] Y. J. Kuan, S. B. Charnley, H.C. Huang, Z. Kisiel, P. Ehrenfreund, W.L. Tseng, and C.H. Yan. Searches for interstellar molecules of potential prebiotic importance. *Advances in Space Research*, pages 31--39, 2004.
- [12] L. Majumdar, A. Das, S. K. Chakrabarti, and S. Chakrabarti. Hydro-chemical study of the evolution of interstellar pre-biotic molecules during the collapse of molecular clouds. *Res. Astron. Astrophys.*, 12:1613--1624, 2012.
- [13] A. Das, L. Majumdar, S. K. Chakrabarti, and S. Chakrabarti. Chemical evolution during the process of proto-star formation by considering a two dimensional hydrodynamic model. *New Astronomy*, 23(24):118-125, 2013.
- [14] M. Y. Dolomatov and N. A. Zhuravleva. Thermodynamic models of the distribution of life-related organic molecules in the interstellar medium. *Astrophys Space Sci*, 351:213--218, February 2014.

- [15] A.V. Emeline, V.A. Otroshchenko, V.K. Ryabchuk, and N. Serpone. Abiogenesis and photostimulated heterogeneous reactions in the interstellar medium and on primitive earth relevance to the genesis of life. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 3:203--224, 2003.
- [16] C. Vallance. *Fundamentals of Atmospheric Chemistry and Astrochemistry*. claire.vallance@chem.ox.ac.uk.
- [17] E. Bergin. Chemistry in the void. *Chemistry and Industry*, pages 659--662, October 2001.
- [18] W. D. Geppert, M. Hamberg, R. D. Thomas, F. O' sterdahl, F. Hellberg, V. Zhaunerchyk, A. Ehlerding, T. J. Millar, H. Roberts, J. Semaniak, M. af Ugglas, A. Kallberg, A. Simonsson, M. Kaminska, and M. Larsson. Dissociative recombination of protonated methanol. *The Royal Society of Chemistry, Faraday Discuss.*:177--190, May 2006.
- [19] Andrew M. Shaw. *Astrochemistry: from Astronomy to Astrobiology*. Cosmochemistry. John Wiley & Sons, Ltd, Southern Gate, Chichesters, 2006.
- [20] J. A. Nuth-III, S. B. Charnley, and N. M. Johnson. Chemical processes in the interstellar medium: Source of the gas and dust in the primitive solar nebula. *Meteorites and the Early Solar System II*, pages 147--167, 2014.
- [21] P. Theulé, F. Duvernay, G. Danger, F. Borget, J.B. Bossa, V. Vinogradoff, F. Mispelaer, and T. Chiavassa. Thermal reactions in interstellar ice: A step towards molecular complexity in the interstellar medium. *Advances in Space Research*, 52:1567--1579, 2013.
- [22] Robin Garrod, In Hee Park, Paola Caselli, and Eric. Herbst. Are gas-phase models of interstellar chemistry tenable? the case of methanol. *Faraday Discuss*, 133:51--62, 2006.
- [23] S. N. Shore. *Astrochemistry*. Indiana University South Bend, 2011.
- [24] D. A. Williams and S. Viti. Recent progress in astrochemistry. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C*, 98:87--120, 2002.
- [25] I. W. M. Smith, M. Gerin, M. J. Pilling, V. Wakelam, H. M. Cuppen, E. Herbst, L. Kaltenegger, P. Ball, C. S. Cockel, S. Nixon, and R. Pascal. *Astrochemistry and Astrobiology*. Springer, 2013.
- [26] M. J. Abplanalp, M. Förstela, and R. I. Kaiser. Exploiting single photon vacuum ultraviolet photoionization to unravel the synthesis of complex organic molecules in interstellar ices. *Chemical Physics Letters*, 644:79--98, November 2016.
- [27] C. Vastel, C. Ceccarelli, B. Lefloch, and R. Bachiller. The origin of complex organic molecules in prestellar cores. *The Astrophysical Journal Letters*, 795(L2):6pp, November 2014.
- [28] S. S. Prasad and S. P. Tarafdar. Uv radiation fiel inside dense clouds: its possible existence and chemical implications. *The Astrophysical Journal*, 267:603--609, April 1983.
- [29] H.J. Fraser and E.F. van Dishoeck. Surfreside: a novel experiment to study surface chemistry under interstellar and protostellar conditions. *Advances in Space Research*, 33:14--22, 2004.
- [30] M. D. Becker. Astrophysics and astrochemistry. Masters en sciences chimiques et en sciences géologiques, l'Université de Liège, 2013.
- [31] D. McElroy, C. Walsh, A. J. Markwick, M. A. Cordiner, K. Smith, and T. J. Millar. The umist database for astrochemistry 2012. *A & A*, 550(A36):1--13, 2013.

- [32] V. Wakelam, E. Herbst, J.-C. Loison, I. W. M. Smith, V. Chandrasekaran, B. Pavone, N. G. Adams, M.-C. Bacchus-Montabonel, A. Bergeat, K. Béroff, V. M. Bierbaum, M. Chabot, A. Dalgarno, E. F. van Dishoeck, A. Faure, W. D. Geppert, D. Gerlich, D. Galli, E. Hébrard, F. Hersant, K. M. Hickson, P. Honvault, S. J. Klippenstein, S. Le Picard, G. Nyman, P. Pernot, S. Schlemmer, F. Selsis, I. R. Sims, D. Talbi, J. Tennyson, J. Troe, R. Wester, and L. Wiesenfeld. A kinetic database for astrochemistry (kida). *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 199, 2012.
- [33] J. Lequeux and E. Roueff. Interstellar molecules. *Physics Reports (Review Section of Physics Letters)*, 200(5):241--249, 1991.
- [34] D. C. B. Whittet, A. M. Cook, E. Herbst, J. E. Chiar, and S. S. Shenoy. Observational constraints on methanol production in interstellar and preplanetary ices. *The Astrophysical Journal*, 742(28):1--10, November 2011.
- [35] N. Balucani. Elementary reactions and their role in gas-phase prebiotic chemistry. *Int. J. Mol. Sci.*, 10:2305--2335, 2009.
- [36] A. C. Hindmarsh. Odepack - a systematized collection of ode solvers double precision version.
- [37] D. Suárez. Goals and characteristics of computational chemistry and its application to carbon materials. *Bol. Grupo Español Carbón*, 25:23--28, September 2012.
- [38] G. Cuevas and F. Cortés. *Introducción a la química computacional*. Colec. Sección de obras de Ciencia y Tecnología; Ser. La Ciencia en el Nuevo Milenio. Fondo de Cultura Económica, 2003.
- [39] C. J. Cramer. *Essentials of Computational Chemistry, Theories and Models*, volume Second Edition. John Wiley & Sons, Ltd, 2004.
- [40] G. E. Scuseria and V. N. Staroverov. *Progress in the development of exchange-correlation functionals*, chapter 24, pages 669--724. *Theory and Applications of Computational Chemistry: The First Forty Years*. Elsevier, 2005.
- [41] John P. Perdew, Adrienn Ruzsinszky, Jianmin Tao, Viktor N. Staroverov, Gustavo E. Scuseria, and Gábor I. Csonka. Prescription for the design and selection of density functional approximations: More constraint satisfaction with fewer fits. *J. Chem. Phys.*, 123:062201, 2005.
- [42] A. Castro, R. Dreizler, E. Engel, C. Fiolhais, P. García-González, R. W. Godby, E. K. U. Gross, S. Kurth, M. Marques, F. Nogueira, and J. P. Perdew. *A Primer in Density Functional Theory*. Springer, Verlag Berlin, Heidelberg, 2003.
- [43] E. R. Davidson and D. Feller. Basis set selection for molecular calculations. *Chem. Rev.*, pages 681--696, 1986.
- [44] F. Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd, second edition edition, 2007.
- [45] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865--12, 1966.
- [46] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Erratum generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 78:1396--13, 1997.
- [47] C. Adamo and V. Barone. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The pbe0 model. *J. Chem. Phys.*, 110:6158, 1999.
- [48] O. A. Vydrov and G. E. Scuseria. Assessment of a long-range corrected hybrid functional. *J. Chem. Phys.*, 125:234109, 2006.

- [49] J. M. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, and G. E. Scuseria. Climbing the density-functional ladder: Nonempirical metageneralized gradient approximation designed for molecules and solids. *Phys. Rev. Lett.*, 91:146401, 2003.
- [50] V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao, and J. P. Perdew. Comparative assessment of a new nonempirical density functional: Molecules and hydrogen-bonded complexes. *Chem. Phys.*, 119:12129, 2003.
- [51] S. Grimme. Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation. *J. Chem. Phys.*, 124:034--108, 2006.
- [52] A. D. Boese and J. M. L. Martin. Development of density functionals for thermochemical kinetics. *J. Chem. Phys.*, 121(8):3405--3416, 2004.
- [53] A. D. Becke. Densityfunctional thermochemistry. iii. the role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*, 98:5648--5652, 1993.
- [54] P. J. Stephens, J. F. Devlin, C. F. Chabalowski, and M. J. Frisch. Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *J. Chem. Phys.*, 98:11623--11627, 1994.
- [55] J. D. Chai and M. Head-Gordon. Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals. *J. Chem. Phys.*, 128:084106.1--084106.15, 2008.
- [56] J. D. Chai and M. Head-Gordon. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10:6615--6620, 2008.
- [57] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N. J. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox. *Gaussian*. Gaussian, Inc., 2009.
- [58] A. Frisch, A.B. Nielsen, and A.J. Holder. *GaussianView, Users Manual*. Gaussian Inc, Pittsburgh PA, 2000.
- [59] D.P.P. Andrade, H.M. Boechat-Roberty, R. Martinez, M.G.P. Homem, E.F. da Silveira, and M.L.M. Rocco. Frozen methanol bombarded by energetic particles: Relevance to solid state astrochemistry. *Surface Science*, 603:1190--1196, 2009.
- [60] E. Dartois, W. Schutte, T. R. Geballe, K. Demyk, P. Ehrenfreund, and L. D'Hendecourt. Methanol: The second most abundant ice species towards the high-mass protostars RAFGL7009S and W 33A. *Astron. Astrophys.*, 342, 1999.
- [61] K. M. Pontoppidan, E. Dartois, E. F. Van Dishoeck, W. F. Thi, and L. D'Hendecourt. Detection of abundant solid methanol toward young low mass stars. *Astron. Astrophys.*, 404, 2003.
- [62] C. J. Bennett, S. H. Chen, B. J. Sun, A. H. H. Chang, and R. I. Kaiser. Mechanical studies on the irradiation of methanol in extraterrestrial ices. *The Astrophysical Journal*, 660:1588--1608, 2007.
- [63] H. S. Liszt, J. Pety, and R. Lucas. Limits on chemical complexity in diffuse clouds: Search for CH₃ and HC₃N absorption. *Astron. Astrophys.*, 486:493--496, 2008.

- [64] A. Luca, D. Voulot, and D. Gerlich. In low temperature reactions between stored ions and condensable gases: Formation of protonated methanol via radiative association. In *WDS'02 Proceedings of Contributed Papers*, volume PART II, pages 294--300, Prague, Šafránková, 2002. MATFYZPRESS.
- [65] P. A. Lawson, D. S. Osborne Jr., and N. G. Adams. Experimental electron-ion dissociative recombination rate constant and temperature dependence data for protonated methanol, ethanol, dimethyl ether and diethyl ether. *International Journal of Mass Spectrometry*, 373:22--26, 2014.
- [66] S. B. Charnley, M. E. Kress, A. G. G. M. Tielens, and T. J. Millar. Interstellar alcohols. *Astrophys Journal*, 448:232--239, 1995.
- [67] R. L. Hudson and M. H. Moore. Laboratory studies of the formation of methanol and other organic molecules by water+carbon monoxide radiolysis: Relevance to comets, icy satellites, and interstellar ices. *Icarus*, 140:451--461, 1999.
- [68] H. Hidaka, N. Watanabe, T. Shiraki, A. Nagaoka, and A. Kouchi. Conversion of H₂CO to CH₃OH by reactions of cold atomic hydrogen on ice surfaces below 20 k. *Astrophys. Journal*, 614:1124--1131., 2004.
- [69] D. E. Woon. Modeling gas-grain chemistry with quantum chemical cluster calculations. i. heterogeneous hydrogenation of CO and H₂CO on icy grain mantles. *Astrophys. Journal*, 569:541--548, 2002.
- [70] R. H. Rubin and G. W. Swenson Jr. Microwave detection of interstellar formamide. *The Astrophysical Journal*, 169:L39--L44, October 1971.
- [71] R. Saladino, G. Botta, S. Pino, G. Costanzo, and E. Di Mauro. Genetics first or metabolism first? the formamide clue. *Chem. Soc. Rev.*, 41(5526-5565), March 2012.
- [72] G. Costanzo, R. Saladino, C. Crestini, F. Ciciriello, and E. Di Mauro. Formamide as the main building block in the origin of nucleic acids. *BMC Evolutionary Biology*, 7(Suppl 2:SI):1--8pp, August 2007.
- [73] G. R. Adande, N. J. Woolf, and L. M. Ziurys. Observations of interstellar formamide: Availability of a prebiotic precursor in the galactic habitable zone. *Astrobiology*, 13(5):439--453, 2013.
- [74] D. T. Halfen, V. Ilyushin, and L. M. Ziurys. Formation of peptide bonds in space: A comprehensive study of formamide and acetamide in sgr b2(n). *The Astrophysical Journal*, 743(60):12pp, December 2011.
- [75] D. Quan and E. Herbst. Possible gas-phase syntheses for seven neutral molecules studied recently with the green bank telescope. *A & A*, 474:521--527, August 2007.
- [76] M. Krauss and P. S. Julienne. Dissociative recombination of e⁻ + CH⁺ ($\chi^1 \Sigma^+$). *The Astrophysical Journal*, 183:L139--L141, August 1973.
- [77] J. N. Bardsley and M. Biondi. *Adv. Atom, and Mol. Phys*, volume 6. Academic Press, New York, 1970.
- [78] R. T. Garrod, S. L. Widicus, and E. Herbst. Complex chemistry in star-forming regions: an expanded gas-grain warm-up chemical model. *The Astrophysical Journal*, 682:283--302, 2008.
- [79] Br. M. Jones, C. J. Bennett, and R. I. Kaiser. Mechanistical studies on the production of formamide H₂NCHO within interstellar ice analogs. *The Astrophysical Journal*, 734(78):12pp, June 2011.
- [80] E. Mendoza, B. Lefloch, A. López-Sepulcre, C. Ceccarelli, C. Codella, H. M. Boechat-Roberly, and R. Bachiller. Molecules with a peptide link in protostellar shocks: a comprehensive study of I1157. *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, pages 1--11, August 2014.
- [81] S. B. Charnley and S. D. Rodgers. Theoretical models of complex molecule formation on dust. *ASP Conference Series*, 420:29--34, 2009.

- [82] F. Vazart, D. Calderini, C. Puzzarini, D. Skouteris, and V. Barone. State-of-the-art thermochemical and kinetic computations for astrochemical complex organic molecules: Formamide formation in cold interstellar clouds as a case study. *J. Chem Theory Comput*, 2016.
- [83] Nist, October 2017.
- [84] Jr. Chase, M.W. Nist-janaf thermochemical tables. *J. Phys. Chem., Monograph 9*(Fourth Edition):1--1951, 1998.
- [85] Jr. J. A. Montgomery, M. J. Frisch, J. W. Ochterski, and G. A. Petersson. A complete basis set model chemistry. vi. use of density functional geometries and frequencies. *The Journal of Chemical Physics*, 110:2822, 1999.
- [86] M. K. Yim and J. C. Choe. Dimerization of hcn in the gas phase: A theoretical mechanistic study. *Chemical Physics Letters*, 538:24--28, 2012.
- [87] E. Herbst. The chemistry of interstellar space. *Chem. Soc. Rev.*, 30:168--176, March 2001.
- [88] Juan I. Casaubon and Graham Doggett. Variational principle for a particle in a box. *Journal of Chemical Education*, 77(9):1221--1224, 2000.

Apéndices

A | Conceptos de las reacciones químicas

Teoría del estado de transición

Existen reacciones químicas donde los reactivos chocan entre si y deben que superar una barrera de energía para la obtención de los productos, sólo las colisiones más energéticas tienen suficiente energía para superar la barrera de energía (ver Figura A.1 [23](#)).

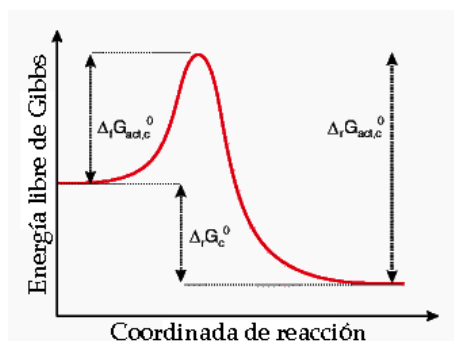
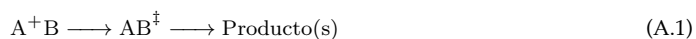


Figura A.1: Variación de la energía de libre de Gibbs a lo largo de la coordenada de reacción, mostrando la relación entre la energía de Gibbs estándar para una reacción y las energías de Gibbs de la activación para las reacciones directa e inversa.

La *Teoría del estado de transición* es un método para calcular la constante de velocidad para una reacción en la que tiene lugar barrera de energía potencial bien definida. La parte superior de la barrera de la Figura [A.1](#) se denomina *estado de transición* o *complejo activado*. La constante de velocidad para el esquema de reacción



donde AB^\ddagger es la especie en el estado de transición, esta dado por

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{q_{AB^\ddagger}}{q_A q_B} \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right) \quad (\text{A.2})$$

La energía E_0 es la diferencia entre las energías de punto cero de los reactivos y el estado de transición y q es la función de partición

$$q = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \quad (\text{A.3})$$

donde E_i es la energía del nivel i y g_i es la degeneración del i -ésimo nivel de energía. La suma es sobre todos los niveles de traslación, rotación, vibración y electrónico para A , B y AB^\ddagger . Las funciones de partición dependen de las energías, masas, momentos de inercia y frecuencias de vibración de las tres especies.

Las funciones de partición dependen del espacio de los niveles de energía - cuando el espacio es más pequeño, mayor es q a una temperatura particular. La entropía molar, S , de los reactivos y el estado de transición están también relacionadas con las funciones de partición, mientras que el cambio en la entalpía molar, ΔH , está relacionado con E_0 . Dado que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{(\Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger)}{RT}\right) \quad (\text{A.4})$$

Si E_0/k_B en la ecuación [A.2](#) es mucho mayor que la temperatura, entonces la barrera de la Figura [A.1](#) ($\Delta G_{f,act}$) disminuye, se dice entonces que el estado de transición está limitado y se puede calcular k usando la ecuación [A.2](#), sólo es necesario localizar la posición del máximo y las propiedades del estado de transición en ese lugar.

Ecuación de Langevin

En la física estadística, una ecuación de Langevin (Paul Langevin, 1908) es una ecuación diferencial estocástica que describe la evolución en el tiempo de un conjunto de los grados de libertad. Estos grados de libertad típicamente son variables (microscópicas) colectivas que cambian sólo lentamente en comparación con las otras variables (microscópicas) del sistema. Las variables rápidas (microscópicas) son responsables de la naturaleza estocástica de la ecuación de Langevin. En un contexto químico, la ecuación de Langevin expresa la constante de velocidad k , que es totalmente independiente de la temperatura. En las reacciones exotérmicas entre iones-molécula, los procesos tienden a no tener barreras energéticas de activación E_a . Las reacciones iones-molécula siguen muy a menudo una expresión muy simple para el coeficiente de velocidad establecido por Langevin [83-87](#)

$$A = 2\pi e(\alpha/\mu)^{1/2} \quad (\text{A.5})$$

donde e es la carga electrónica, α es la polarizabilidad del reactivo neutro y μ es la masa reducida de los reactivos. Esta ecuación se basa en la fuerte interacción de largo alcance de un ion-dipolo inducido. Se puede deducir por la simple suposición de que todas las colisiones que conducen a la captura son de naturaleza reactiva. Un valor típico para $k_{ion-mol}$ es $10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, que es 10-100 veces mayor que las constantes de velocidad típicos para reacciones neutro-neutro sin energía de activación E_a . La ecuación de Langevin se ha validada en experimentos desde la temperatura ambiente y $\sim 10 \text{ K}$. Además, las reacciones exotérmicas ion-molécula donde la especie neutra es polar, muestran un comportamiento aún más dramático: aumenta la constante de velocidad a medida que disminuye la temperatura, con una típica dependencia de $T^{-1/2}$. Al rededor de $\sim 10 \text{ K}$, la constante de velocidad para estas reacciones pueden ser tan grandes como $10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$

Teoría de Marcus

La dinámica de los procesos de transferencia electrónica ha sido ampliamente estudiada por la *teoría de Marcus* (Marcus 1964). Donde el modelo más simple es la reacción genérica de transferencia electrónica:



La teoría de Marcus predice que la constante de velocidad k para la transferencia electrónica es

$$k_{ET} = Z_{AB} e^{-(\Delta G_{AB}^0 + \lambda)^2 / 4\lambda RT} \quad (\text{A.7})$$

donde Z_{AB} es la frecuencia de colisión de los reactivos (típicamente en un rango de 10^9 a 10^{10} s^{-1} para reacciones en ambiente no viscosos a temperatura ambiente), ΔG_{AB}^0 es el cambio de energía libre de la transferencia electrónica, λ es llamado término de energía de reorganización, R es la constante universal de los gases y T es

la temperatura.

El término de energía de reorganización se deriva del hecho de que el disolvente no puede reorientarse en la misma escala de tiempo que tiene lugar la transferencia electrónica. Por lo tanto, en el instante de transferencia, la porción dieléctrica del campo de reacción del disolvente está orientada a la carga solvatada sobre las especies A y no B y en el curso de la transferencia electrónica sólo la parte óptica del campo de reacción del disolvente puede relajarse a el cambio en la posición de la carga. Para calcular las energías libres de solvatación de las diversas especies de equilibrio y de no equilibrio involucradas, se utiliza al ecuación

$$\lambda = (\Delta q)^2 \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0} \right) \left(\frac{1}{2r_A} + \frac{1}{2r_B} - \frac{1}{r_{AB}} \right) \quad (\text{A.8})$$

donde Δq es es la cantidad de carga transferida, ε_∞ es la constante dieléctrica rápida (alrededor de 2 para los disolventes típicos), ε_0 es la constante dieléctrica lenta (o mayor), r_A y r_B son los radios de las especies A y B , respectivamente y r_{AB} es la distancia entre A y B en la reacción. Algunas veces λ se denomina λ_0 porque sólo considera la "esfera externa", es decir, reorganización del solvente.

Una forma cualitativa de la ecuación [A.7](#) se puede ver considerando los diagramas de coordenadas de reacción de la Figura [A.2](#)⁸⁹, donde se considera dos superficies de energía potencial parabólica que corresponden a los dos lados de la ecuación [A.6](#). La coordenada de reacción puede considerarse, en casos particularmente simples, como una coordenada de disolvente generalizada. Por lo tanto, cuando el disolvente está configurado óptimamente para $A^- + B$, la energía de la curva para el estado $A + B^-$ es bastante alta.

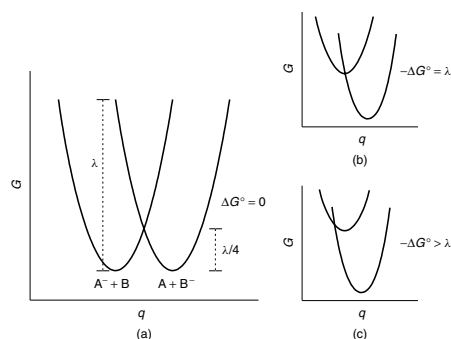


Figura A.2: Diagramas de transferencia electrónica en la teoría de Marcus. La intersección de las dos curvas ocurre a $\lambda/4$ por encima de los mínimos (barrera). Cuando ΔG es igual en magnitud a λ (b) la reacción no tiene barrera. Cuando ΔG es aún mayor (c), el cruce de las dos curvas está hacia la izquierda (región invertida) donde la velocidad disminuye con el aumento de la exergonicidad.

Si las energías libres de los lados izquierdo y derecho de la ecuación [A.6](#) son los mismos, la separación de las dos curvas en cualquiera de los dos mínimos es exactamente λ . La intersección de las dos curvas tenga lugar en $\lambda/4$ unidades de energía por encima de los dos mínimos iguales (caso (a) de la Figura [A.2](#)), entonces el denominador de la exponencial en la ecuación [A.7](#) si ΔG_{AB}^0 es cero, el argumento de la exponencial es $\lambda/4RT$ que es realmente la "barrera" para la reacción⁸⁹. Si ΔG_{AB}^0 es igual a λ en magnitud pero de signo opuesto, es decir, la exergonicidad de la transferencia electrónica cancela exactamente la energía de reorganización, que el argumento de la exponencial es cero y se predice que la velocidad está controlada por difusión (caso (b) de la Figura [A.2](#)), sin barrera⁸⁹. Sin embargo, si ΔG se hace aún mayor, entonces el argumento de la exponencial regresa a positivo, por lo que que la velocidad disminuye (caso (c) de la Figura [A.2](#)). Esto corresponde a la llamada *región invertida* de la teoría de Marcus. Es decir, cuando uno de los reactivos en una reacción de transferencia electrónica varía de manera que la reacción se vuelve más y más favorable en un sentido de energía libre, la velocidad alcanza un máximo y luego disminuye⁸⁹.

B | Conceptos de química cuántica

La química cuántica es la aplicación de los axiomas y métodos de la mecánica cuántica en sistemas químicos para estudiar y predecir las propiedades electrónicas de átomos y moléculas.

Energía de punto cero y frecuencias de vibración

La espectroscopía es el estudio de la interacción de la radiación electromagnética con átomos y moléculas cuando ocurren cambios o transiciones entre niveles de energía *cuantificados*. A través de la ecuación de Planck, la relación entre la frecuencia ν de la radiación y la energía del fotón correspondiente (E_ν), se puede determinar la separación de dos niveles de energía entre los que se produce una transición.

$$E_\nu = h\nu \quad (\text{B.1})$$

En el contexto del movimiento electrónico y nuclear, es necesario considerar los niveles de energía que están asociados con otros movimientos: rotación y vibración moleculares en las cuales los núcleos cambian sus posiciones relativas. La interpretación de los espectros moleculares se ve facilitada por el hecho de que los intervalos entre los niveles de energía asociados con diferentes tipos de movimiento son muy diferentes, por lo tanto, los espectros asociados a ellos se producen en diferentes frecuencias en el espectro electromagnético. En cada estado electrónico de una molécula posee su propio conjunto de niveles de energía vibratoria y, para cada uno de estos estados vibratoriales, habrá un conjunto de niveles de rotación. La energía potencial electrónica V de cada estado de una molécula depende de la geometría nuclear instantánea. Para moléculas diatómicas (AB), V depende de la separación internuclear (r_{AB}), y esta variación puede representarse mediante una curva de energía potencial como se muestra en la Figura B.1. Para las moléculas diatómicas, sólo hay una vibración molecular y dos rotaciones alrededor de ejes perpendiculares a través de su *centro de masa*. Para moléculas compuestas por más de dos átomos (N), V depende de todas las coordenadas que definen la geometría instantánea de la molécula. Si la molécula es no lineal, posee tres momentos de inercia, tres rotaciones de toda la molécula y $(3N - 6)$ vibraciones; si la moléculas es lineal tienen dos rotaciones equivalentes y $(3N - 5)$ vibraciones.

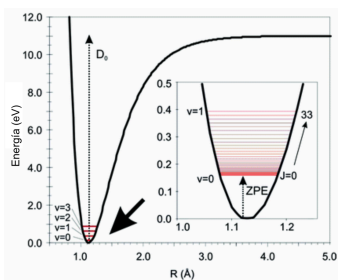


Figura B.1: Curva de energía potencial V de mínima energía de CO. Se muestra en acercamiento, el espacio de los niveles de vibración baja y la energía de rotación. v y J son los números cuánticos vibratorios y rotatorios. La energía de punto cero muestra el mínimo de la curva de energía potencial. D_0 es la energía de disociación.

La **Energía de punto cero (EPC)** o energía de estado fundamental es la energía más baja posible que puede tener un sistema cuántico. La optimización de geometría por sí sola, no permite conocer la naturaleza del punto estacionario alcanzado (mínimo local o punto silla). Con el propósito de identificar el tipo del punto estacionario, es necesario efectuar un cálculo de frecuencias sobre una estructura optimizada, dicho cálculo incluye espectros teóricos infrarrojo y Raman, modos de vibración asociados, energía de **EPC**, energía libre de Gibbs y otras propiedades termodinámicas de la molécula.

Los valores de las frecuencias pueden ser positivos o negativos. A las frecuencias negativas también se les llama frecuencias imaginarias. Por definición, una estructura tiene I frecuencias imaginarias, representada un punto de silla de orden I en la **SEF**. Las estructuras con cero frecuencias imaginarias representan mínimos locales.

Para describir los modos normales de vibración de las moléculas, se utiliza el modelo de la aproximación armónica. Dicho modelo se basa en una masa reducida μ Y una constante de resorte k de forma que su energía de vibración está dada por la expresión:

$$\varepsilon_{vib} = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{B.2})$$

La constante n , toma valores enteros a partir de cero. En consecuencia, el valor permitido más pequeño de la energía vibracional del sistema se conoce como la energía de punto cero o **EPC**. Es decir,

$$E_{ZPE} = \frac{h}{4\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{B.3})$$

Superficie de Energía Potencial

El primer paso para hacer que la teoría reproduzca el experimento es considerar no sólo una estructura (geometría molecular) para una molécula, sino todas las estructuras posibles. Es decir, caracterizar completamente la **SEF**. La **SEF** es una hipersuperficie definida por la energía potencial de un conjunto de átomos sobre todas las posibles disposiciones atómicas; el **SEF** tiene dimensiones de coordenadas $3N-6$, donde N es el número de átomos ≥ 3 (en el espacio cartesiano) ⁸⁹.

La **SEF** completa, está compuesta por puntos particularmente interesantes que incluyen *mínimos locales* y *puntos de silla*. Los mínimos locales corresponden a estructuras moleculares óptimas. Cada mínimo sobre la superficie de energía potencial, corresponde a un rotámero estructural, o bien, a un isómero conformacional de la molécula de estudio (la diferencia de energía entre dos isómeros conformacionales, se conoce como *energía molecular relativa*). Los puntos de silla (punto caracterizado por no tener pendiente en ninguna dirección, curvatura hacia abajo para una única coordenada y curvatura hacia arriba para todas las demás coordenadas) son las barreras de energía más bajas en los caminos que conectan los mínimos, y por lo tanto están relacionados con el concepto químico de un *estado de transición* ⁸⁹.

Tanto en los puntos mínimos como en los silla, la primera derivada de la energía total con respecto a las coordenadas nucleares se anula. Ésta última es la definición del gradiente de energía total de la molécula, y el hecho de que sea igual a cero, implica que las fuerzas de interacción entre los núcleos son también cero. Aquellos puntos de la superficie de energía potencial, donde se satisface la condición anterior, son los *puntos estacionarios*.

Desafortunadamente, las **SEF** completas para moléculas poliatómicas son muy difíciles de visualizar, ya que implican un gran número de dimensiones. Generalmente, se toman cortes a través de la **SEF** que incluyen sólo una coordenada (por ejemplo, una longitud de enlace) o tal vez dos coordenadas, y muestran las curvas o superficies de energía de dimensión reducida (Figura B.2 ⁸⁹). Por ello, se debe tener cuidado para describir la naturaleza de la sección reducida con respecto a las otras coordenadas. Por lo tanto, en el caso de una sola dimensión visualizada, la curva intenta ilustrar la trayectoria de energía mínima asociada con la variación de la coordenada visualizada ⁸⁹.

Cuando dos (o más) superficies de energía potencial que corresponden a diferentes estados electrónicos de un sistema químico están cercanas entre sí en energía, la función de onda electrónica se debe escribir como una combinación lineal de las diferentes funciones de onda *adiabáticas* ⁸⁹.

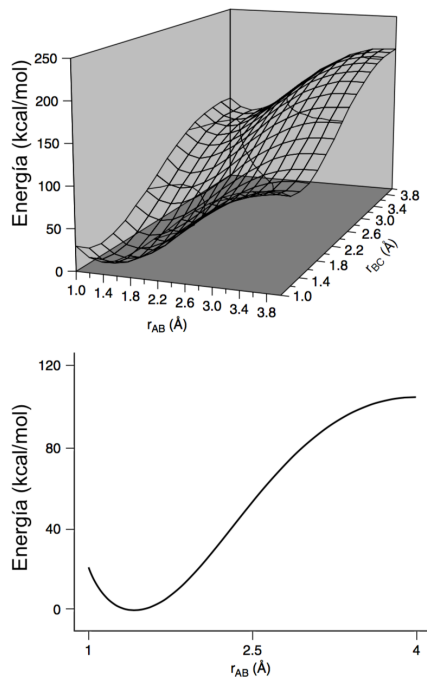


Figura B.2: Superficie de energía potencial para la molécula hipotética ABC que requiere cuatro dimensiones ($3N-6=3$ grados de libertad más una dimensión para la energía). El diagrama tridimensional (superior) representa un corte a través de la SEP completa que muestra la energía en función de dos dimensiones de coordenadas, las longitudes de enlace AB y BC, mientras toma un valor fijo para el ángulo ABC. Otra opción de esta superficie (inferior) ahora da la energía en función de una sola dimensión, la longitud del enlace AB, donde la longitud del enlace BC ahora es fijo.

Ecuación de Schrödinger

A partir de la función de onda de un sistema químico, se puede calcular el energía y cualquier o otra propiedad del sistema. El comportamiento de un sistema en condiciones estacionarias, está descrito por la ecuación de ecuación de Schrödinger independiente del tiempo [B.4](#)

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (\text{B.4})$$

donde \hat{H} es el *Hamiltoniano* del sistema y que corresponde a una única energía total E . Esta ecuación esta resuelta de forma analítica para el átomo de hidrogeno H compuesta por un núcleo y un electrón. Actualmente, el caso de moléculas con una mayor número de núcleos y un electrones, la ecuación [B.4](#) se resuelve mediante aproximaciones analíticas y numéricas que permitan obtener la estructura y energía de un sistema.

Para una molécula de M núcleos y N electrones, el *Hamiltoniano* en unidades atómicas es

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\vec{R}_{\alpha}}^2 + \sum_{\beta>\alpha}^M \sum_{\alpha>1}^M \frac{Z_{\alpha}eZ_{\beta}e}{R_{\alpha\beta}} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_{\vec{r}_i}^2 + \sum_{j>i}^N \sum_{j=1}^N \frac{ee}{r_{ij}} - \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_{\alpha}ee}{r_{i\alpha}} \quad (\text{B.5})$$

El primer término del lado derecho, es el operador de energía cinética de los núcleos (\hat{T}_n). El segundo denota al operador de la energía cinética de los electrones (\hat{T}_e). El tercero se refiere al operador de la interacción

núcleo-núcleo (\hat{V}_{nn}). El cuarto representa el operador de la interacción de los núcleos con los electrones (\hat{V}_{ne}). Y el quinto corresponde al operador de la interacción de los electrones entre sí (\hat{V}_{ee}). Reescrita en términos resumidos

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad (\text{B.6})$$

La función de onda [B.4](#) depende tanto de las coordenadas de los núcleos como de los electrones, por lo que la ecuación [B.5](#) es difícil de resolver a causa del término \hat{V}_{ne} , que acopla las coordenadas de los núcleos y los electrones entre sí. Una aproximación que permite separar el movimiento electrónico del nuclear es la conocida como *Aproximación de Born-Oppenheimer (ABO)*.

En la ecuación [B.8](#) es posible agrupar los términos que dependen de los electrones (\hat{T}_e , \hat{V}_{ee} y \hat{V}_{ne}) en un nuevo término conocido como Hamiltoniano electrónico \hat{H}_{el} entonces, se obtiene

$$\hat{H} = \hat{H}_{el} + \hat{V}_{nn} + \hat{T}_n \quad (\text{B.7})$$

Dónde el potencial núcleo-electrón (\hat{V}_{ne}), corresponde a una determinada posición de los núcleos por lo que sólo depende de las coordenadas de los electrones. Sin embargo, no se elimina del todo el acoplamiento de núcleos y electrones, pues el operador de energía cinética de los núcleos \hat{T}_n acopla a los estados electrónicos con los nucleares. La *aproximación de Born-Oppenheimer*, considera que los electrones del sistema se mueven mucho más rápido que los núcleos. Así, el problema se facilita simplificando el Hamiltoniano total como

$$\hat{H} = \hat{H}_{el} + \hat{V}_{nn} \quad (\text{B.8})$$

sí los núcleos permanecen fijos, el término \hat{V}_{nn} se convierte en una constante y \hat{T}_n se aproxima a cero. Entonces, el Hamiltoniano electrónico y la función de onda electrónica dependerán explícitamente de las coordenadas de los electrones y paramétricamente de las coordenadas de los núcleos. La energía total del sistema se expresa como

$$\hat{E} = \hat{E}_{el} + \hat{V}_{nn} \quad (\text{B.9})$$

La ecuación [B.9](#) representa la energía total de una molécula en el cero absoluto de temperatura. Con la aplicación de la ABO, la energía potencial U es una función de las coordenadas de los núcleos \vec{R}_α

$$U(\vec{R}_\alpha) = E_i(\vec{R}_\alpha) + \sum_{\beta > \alpha} \sum_{\alpha > 1} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{R_{\alpha\beta}} \quad (\text{B.10})$$

donde $U(\vec{R}_\alpha)$ se define como la superficie de energía potencial [SEEF](#).

El Hamiltoniano electrónico en unidades atómicas ($e = 1, \hbar = \frac{h}{\pi} = 1, m_e = 1, a_o = 1$), para una posición fija de los núcleos

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_{\vec{r}_\alpha}^2 - \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \sum_{j>i}^N \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{B.11})$$

donde el primer término de la derecha es la energía cinética, el segundo término es la atracción núcleo-electrón y el último término es la repulsión entre electrones.

C | Principales métodos de cálculo de la química computacional

El estudio de la estructura electrónica de las moléculas comienza a partir de la aproximación de Born-Oppenheimer donde se propone resolver la ecuación de Schrödinger que describe a los electrones:

$$\hat{H}\phi_{el} = E_{el}\phi_{el} \quad (C.1)$$

La función de onda electrónica Φ_{el} debe cumplir con el principio de antisimetría (a partir de lo cual puede ser propuesta como una función determinantal para que las coordenadas entre dos electrones sea antisimétrica) a partir de funciones monoeléctricas $U_i(q_i)$ también llamadas spin-orbital.

Método de Hartree-Fock

Hartree propuso $U_1(q_1)U_2(q_2)\cdots U_N(q_N)$ y considerar Φ_{el} como si fuese una función de variables separables. Para determinar el determinante completo, se debe conocer $\phi_i(r_i^z)$, y asumiendo que el número de electrones N es par

$$W = \sum_{i=1}^{N/2} H_i + \sum_{j=1}^{N/2} \sum_{i=1}^{N/2} (J_{ij} - K_{ij}) \quad (C.2)$$

donde H_i es

$$H_i = \int dr_1 \phi_i^*(r_1) \left[-\frac{1}{2} \nabla_{r_1}^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} \right] \phi_i(r_1) \quad (C.3)$$

y las integrales bielectrónicas

$$J_{ij} = \int dr_1 dr_2 \phi_i^*(r_1) \phi_j^*(r_2) \left[\frac{1}{r_{1,2}} \right] \phi_i(r_1) \phi_j(r_2) \quad (C.4)$$

que representa las repulsiones coulombicas entre electrones y

$$K_{ij} = \int dr_1 dr_2 \phi_i^*(r_1) \phi_j^*(r_2) \left[\frac{1}{r_{1,2}} \right] \phi_i(r_2) \phi_j(r_1) \quad (C.5)$$

que representa el intercambio electrónico. Cuando los índices i y j son iguales, el término $(J_{ij} - K_{ij})$ de la ecuación [C.2](#) es cancelado, por lo que a nivel del método Hartree, es cancelada la autointeracción electrónica, lo que se conoce con el nombre *Self interaction free*.

Dado que se desea conocer el valor esperado de la energía W con respecto a los orbitales e igualar su variación a cero ??, W se convierte en un funcional del conjunto de funciones $W[\{\phi_i\}]$. Dicho lo anterior en el método de Hartree se determina cuál es el mejor conjunto de funciones $\{\phi_i\}$.

Para encontrar el mejor $\{\phi_i\}$ se parte de la ecuación

$$\frac{\delta W [\{\phi_i\}] - \sum_i \sum_j \varepsilon_{ij} \int d\mathbf{r}_1 \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_j(\mathbf{r}_1)}{\delta \phi_i(\mathbf{r}_1)} \quad (\text{C.6})$$

donde W es invariante ante cualquier transformación unitaria. La ecuación [C.6](#) puede ser resuelta aplicando el operador de Fock \hat{F}

$$\hat{F} \phi_i(\mathbf{r}_1) = \varepsilon \phi_i(\mathbf{r}_1) \quad (\text{C.7})$$

y reescribiendo la ecuación completa

$$\hat{F} = -\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_1}^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} + \hat{j}(\mathbf{r}_1) + \hat{k} \mathbf{r}_1 \quad (\text{C.8})$$

donde el primer término de lado derecho es la energía cinética, el resto de los términos es la energía potencial promedio, el término \hat{j} denota la correlación y el término \hat{k} denota el intercambio electrónicos. Los operadores \hat{j} y \hat{k} se describen como sigue:

$$\hat{j} \phi_i(\mathbf{r}_1) = \sum_{m=1} \int d\mathbf{r}_2 \phi_m^*(\mathbf{r}_2) \phi_m(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \quad (\text{C.9})$$

$$\hat{k} \phi_i(\mathbf{r}_1) = \sum_{m=1} \int d\mathbf{r}_2 \phi_m^*(\mathbf{r}_2) \phi_m(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \phi_i^*(\mathbf{r}_2) \quad (\text{C.10})$$

Para resolver la ecuación [C.7](#), se comienza con un conjunto de orbitales de partida para obtener un primer valor de \hat{F} con el que se obtiene un nuevo conjunto de orbitales, y de manera recurrente hasta que el conjunto de orbitales sea constante. Este método se denomina *campo autoconsistente, SCF*.

En 1951, Roothaan propuso representar las funciones de los orbitales mediante la combinación lineal

$$\phi_i(\mathbf{r}_1) = \sum_{k=1}^L C_k^i \varphi_k(\mathbf{r}_1) \quad (\text{C.11})$$

donde las funciones de base φ_k son conocidas y $\{\varphi_k\}$ representa el conjunto de funciones de base. En función del tamaño de la base, cuando $L \rightarrow \infty$ se obtendrá una representación exacta de los orbitales. Este conjunto de funciones de base, al ser incorporadas en la ecuación [C.7](#) se obtiene

$$\sum_{l=1}^L C_k^i \hat{F} \varphi_k(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i \sum_{k=1}^L C_k^i \varphi_k(\mathbf{r}_1) \quad (\text{C.12})$$

multiplicando por $\varphi_k^*(\mathbf{r}_1)$ e integrando sobre todo el espacio

$$\sum_{l=1}^L C_k^i (\hat{F}_{kl} - \varepsilon_i S_{kl}) = 0 \quad (\text{C.13})$$

donde F_{kl} y S_{kl} son los elementos de la matriz de Fock y de traslape de orbitales respectivamente. Para obtener las soluciones no triviales, se cumple la condición

$$|\hat{F}_{kl} - \varepsilon_i S_{kl}| = 0 \quad (\text{C.14})$$

que se resuelve numéricamente mediante el algoritmo de la Figura [C.1](#) ⁸⁵

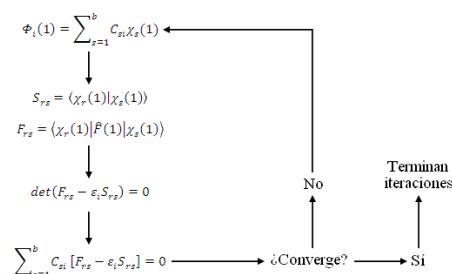


Figura C.1: Algoritmo del método campo autoconsistente de Hartree-Fock para determinar los orbitales que minimizan la energía total de una molécula con estructura fija

Métodos pos Hartree-Fock

El método **HF** considera las interacciones entre los electrones de manera promedio, cuando en realidad, se deben considerar las interacciones instantáneas entre ellos. En el método **HF** contiene una cantidad de correlación electrónica instantánea cuando la **HF** satisface la antisimetría requerida, ya que el término de la interacción entre electrones es cero cuando dos electrones con el mismo spin tienen las mismas coordenadas. Sin embargo, dado que es una cantidad promedio y no instantánea, no contempla el total de la *correlación electrónica*.

La correlación electrónica se refiere al movimiento de electrones con espines paralelos que se encuentran correlacionados, es decir, dos electrones no pueden ocupar el mismo espacio, a menos que tengan spin opuesto. Así, el movimiento de electrones con espines opuestos contribuye a disminuir la energía de interacción entre ellos.

En el método **HF** no es considerada la correlación entre aquellos de spin opuesto. Esto conduce a un valor sobreestimado de la energía electrónica exacta E_{el} , por lo que se define a la energía de correlación como

$$E_{corr} = E_{el} - H_{HF} \quad (C.15)$$

Los métodos posHartree-Fock se refieren a la incorporación de la correlación electrónica en la aproximación a la energía del sistema. Algunos de ellos son:

- Interacción de configuraciones
- Métodos perturbativos (Møller-Plesset)
- Cúmulos acoplados

Método de interacción de configuraciones

La interacción de configuraciones es uno de los métodos que permiten evaluar la energía de correlación electrónica. La idea básica del método, consiste en diagonalizar el hamiltoniano electrónico H_{el} en una base de N determinantes. En otras palabras, la función de onda electrónica exacta Ψ_{el} , se representa como una combinación lineal de N determinantes y, entonces, evaluar la integral variacional para H_{el} . Las funciones de onda multielectrónicas son las mismas (los orbitales son los mismos), lo que cambia es la ocupación (orbitales que están ocupados/vacíos).

Si el conjunto de funciones de base en los determinantes es lo suficientemente completa (que describe tanto estados excitados simples como de mayor orden), se obtendrá la energía mejor aproximada no sólo del estado fundamental, sino también de todos los estados excitados de la molécula.

La interacción de configuraciones incluye los siguientes determinantes

- Determinante del estado basal o fundamental Ψ_{HF} , que no incluye excitaciones electrónicas.
- Determinante de los estados mono excitados $\Phi_a^r(i)$, en el que un electrón que ocupaba el orbital de estado fundamental $\Phi_a(1)$ ha sido promovido al orbital virtual o desocupado $\Phi_r(1)$
- Determinante de los estados doblemente excitados $\Phi_{ab}^{rs}(i)$, en el que se promueven dos electrones de los orbitales de estado fundamental $\Phi_a(1)$ y $\Phi_b(2)$ a los orbitales virtuales $\Phi_r(1)$ y $\Phi_s(2)$, respectivamente.
- Determinante de los estados triplemente excitados $\Phi_{abc}^{rst}(i)$, en los cuales se promueve a tres electrones desde los orbitales de estado fundamental $\Phi_a(1)$, $\Phi_b(2)$ y $\Phi_c(3)$, hasta los orbitales virtuales $\Phi_r(1)$, $\Phi_s(2)$ y $\Phi_t(3)$, respectivamente.

De esta forma, sucesivamente hasta completar estados N veces excitados. La Figura C.2 muestra las posibles configuraciones electrónicas involucradas en el método interacción de configuraciones

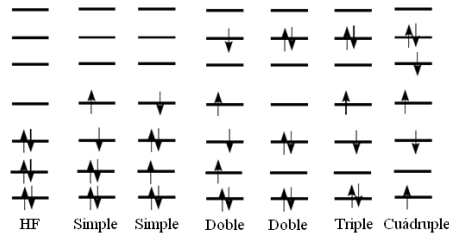


Figura C.2: Diagrama de posibles configuraciones electrónicas en el método interacción de configuraciones

La función de onda completa en el método interacción de configuraciones es

$$\Psi_{el}^{CI} = C\Psi_{HF} + \sum_{ar} C_a^r \Phi_a^r(i) + \sum_{a<b,r<s} C_{ab}^{rs} \Phi_{ab}^{rs}(i) + \dots + \quad (C.16)$$

Sin embargo, realizar un cálculo completo de interacción de configuraciones resulta computacionalmente imposible, debido al número total de configuraciones posibles. Es por eso que de forma general se hace un truncamiento de la serie de la ecuación C.16 a excitaciones simples, como en el método CIS (hasta el segundo término de la ecuación C.16), o a excitaciones dobles como en el método CISD (hasta el tercer término de la ecuación C.16).

Estas aproximaciones generan muy buenas estructuras moleculares, así como también valores precisos en los momentos dipolares y potenciales de ionización. Y por supuesto, incluyen alrededor del 93% de la energía de correlación.

Métodos Perturbativos

El método esta basado en la teoría de perturbaciones, la base del método es la división del Hamiltoniano exacto H_{exacto} en dos, un Hamiltoniano de orden cero H_0 más una perturbación λV siendo λ una constante

$$H_{exacto} = H_0 + \lambda V \quad (C.17)$$

H_0 es un hamiltoniano de referencia, cuya energía y función de onda es la que se obtiene utilizando el método HF

$$H_0 \Psi^{(0)} = E^{(0)} \Psi^{(0)} \quad (C.18)$$

$$E_0 = \langle \Psi^{(0)} | H_0 | \Psi^{(0)} \rangle \quad (C.19)$$

Se puede expresar tanto a la energía como a la función de onda exacta como una serie de potencias del parámetro λ , tomando como punto de partida los valores HF. Se considera al resto de la serie como una perturbación

$$\Psi = \Psi^{(0)} + \lambda\Psi^{(1)} + \lambda^2\Psi^{(2)} + \lambda^3\Psi^{(3)} + \dots + \quad (\text{C.20})$$

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} + \dots + \quad (\text{C.21})$$

Si se introducen las relaciones de las ecuaciones C.17, C.19 y C.21 en la ecuación C.18 se tiene la expresión

$$(H_0 + \lambda V)(\Psi^{(0)} + \lambda\Psi^{(1)} + \dots) = (E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots)(\Psi^{(0)} + \lambda\Psi^{(1)} + \lambda^2\Psi^{(2)} + \dots) \quad (\text{C.22})$$

Cuando se desarrollan todas las multiplicaciones y se agrupan los términos λ a la misma potencia, se obtienen las ecuaciones

$$H_0 | \Psi^{(0)} \rangle = E_0 | \Psi^{(0)} \rangle \quad (\text{C.23})$$

$$H_0 | \Psi^{(1)} \rangle + V | \Psi^{(0)} \rangle = E_0 | \Psi^{(1)} \rangle + E_1 | \Psi^{(0)} \rangle \quad (\text{C.24})$$

$$H_0 | \Psi^{(2)} \rangle + V | \Psi^{(1)} \rangle = E_0 | \Psi^{(2)} \rangle + E_1 | \Psi^{(1)} \rangle + E_2 | \Psi^{(0)} \rangle \quad (\text{C.25})$$

Al multiplicar las ecuaciones C.25 por $\langle \Psi^{(0)} |$ y considerar la condición de ortonormalidad ($\langle \Psi^n | \Psi^n \rangle = 1$ y $\langle \Psi^n | \Psi^{n+1} \rangle = 0$), además de la relación $\langle \Psi^n | H_0 | \Psi^n \rangle = E_0 \langle \Psi^n | \Psi^n \rangle$ de donde se despeja la energía de orden n y utilizando la ecuación C.21, se obtiene la energía total

$$E^0 = \langle \Psi^{(0)} | H_0 | \Psi^{(0)} \rangle \quad (\text{C.26})$$

$$E^1 = \langle \Psi^{(0)} | V | \Psi^{(0)} \rangle \quad (\text{C.27})$$

$$E^2 = \langle \Psi^{(0)} | V | \Psi^{(1)} \rangle \quad (\text{C.28})$$

$$E^3 = \langle \Psi^{(0)} | V | \Psi^{(2)} \rangle \quad (\text{C.29})$$

Cuando el operador H_0 es el operador de Fock \hat{F} el método que recibe el nombre de teoría de perturbaciones de Moller-Plesset. Cuando es una serie de potencias de segundo orden se le llama MP2. Cuando la serie de potencias es de cuarto orden, se conoce como MP4 y así sucesivamente.

Cúmulos acoplados

Este tipo de métodos tienen una base similar a los métodos interacción de configuraciones (se puede decir que es una forma "inteligente" de realizar un cálculo interacción de configuraciones), ya que utilizan la función de onda expandida en términos de las excitaciones de los electrones de los orbitales de HF ocupados a los orbitales vacíos. De manera que se puede expresar a la función de onda como

$$\Psi_{CC} = \Psi_0 + \sum_{\substack{i,a \\ j,b}} t_{i,j}^{a,b} \Psi_{i,j}^{a,b} + \sum_{\substack{i,a \\ j,b \\ k,c \\ l,d}} t_{i,j,k,l}^{a,b,c,d} \Psi_{i,j,k,l}^{a,b,c,d} + \dots + \quad (\text{C.30})$$

donde el primer término es la función de onda en estado basal o fundamental. el segundo término es la excitación de dos electrones (excitación doble) de los orbitales i y j a los orbitales a y b . El operador que realiza la excitación es $t_{i,j}^{a,b}$. El tercer término realiza una excitación cuádruple con un operador $t_{i,j,k,l}^{a,b,c,d} (T)^2$ que cambia cuatro electrones a orbitales vacíos. Estos operadores se aplican a la función de onda del estado basal o fundamental de la forma

$$\Psi_{CC} = e^{\hat{T}} \Psi_0 = \left(1 + \hat{T} + \frac{1}{2!} \hat{T}^2 + \frac{1}{3!} \hat{T}^3 + \dots + \right) \Psi_0 \quad (\text{C.31})$$

donde C es la suma de operadores de cúmulos $T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots$ Sin embargo, la utilización de método que comprende todas las excitaciones no es práctica, por lo que comúnmente se emplea una función truncada, además de que el cálculo resulta muy costoso y no es frecuente verlo aplicado en la optimización de geometrías moleculares.

Teoría de Funcionales de la Densidad

La Teoría de Funcionales de la Densidad [DF1](#) es un camino alternativo a resolver la ecuación de Schrödinger que permite obtener la estructura electrónica de átomos y moléculas, en términos de su densidad electrónica $\rho(\vec{r})$. En 1964, Hohenberg-Kohn enunciaron dos teoremas. El primer teorema indica que es posible describir la energía total de un sistema en términos de su densidad electrónica, ya que para una $\rho(\vec{r})$ existirá un solo potencial externo fijo $\sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}}$ (ecuación [B.11](#)) y viceversa; para un potencial externo fijo estará fija un solo \hat{H} ; y entonces fija una sola ψ donde dependerá solo de los electrones del sistema $\psi(N) = \psi(q_1, \dots, q_N)$. Se puede decir que la densidad electrónica contiene toda la información necesaria para describir al sistema. La densidad electrónica $\rho(\vec{r})$ está relacionada con la función de onda a partir de la siguiente expresión

$$\rho(\vec{r}) = N \int dq_2, \dots, dq_N dm_{s1} \psi^*(q_1, \dots, q_N) \psi(q_1, \dots, q_N) \quad (\text{C.32})$$

donde $\rho(\vec{r})$ indica la probabilidad de encontrar un electrón en el elemento de volumen $d^3\vec{r}$. Así, al integrar $\rho(\vec{r})$ en todo el espacio, se obtiene el total de electrones del sistema, es decir

$$N = \int \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{C.33})$$

De acuerdo con el primer teorema de Hohenberg-Kohn, la energía electrónica del estado fundamental de una molécula es el funcional de densidad $E[\rho(\vec{r})]$ que se compone por

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho] + \int d\vec{r} v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) \quad (\text{C.34})$$

donde $F[\rho]$ es conocido como el *funcional universal de Hohenberg-Kohn*

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] = T[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (\text{C.35})$$

donde $J[\rho]$ es el término de energía coulombica,

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} \quad (\text{C.36})$$

$T[\rho]$ es el término de energía cinética y $E_{xc}[\rho]$ es el término de *energía de intercambio y correlación*. Para los términos anteriores T y E_{xc} , actualmente se realizan estudios para mejorar su descripción explícita.

Dada una densidad de prueba $\tilde{\rho}(\vec{r}) \geq 0$ que satisface las condiciones de frontera que $\rho(\vec{r})$, entonces

$$E[\tilde{\rho}(\vec{r})] \geq E_0[\rho(\vec{r})] \quad (\text{C.37})$$

y la igualdad se cumple cuando $\tilde{\rho}(\vec{r}) = \rho(\vec{r})$. La ecuación [C.37](#) es el método variacional en el contexto de la densidad electrónica, que se conoce como el segundo teorema de Hohenberg-Kohn, y como consecuencia se debe satisfacer la condición de minimización del funcional de energía

$$\delta E[\rho(\vec{r})] = 0 \quad (\text{C.38})$$

A partir de las ecuaciones [C.34](#) y [C.38](#) la derivada variacional de E respecto a $\rho(\vec{r})$ se describe como

$$\frac{\delta \{E[\rho(\vec{r})] - \mu \int d\vec{r} \rho(\vec{r})\}}{\delta \rho(\vec{r})} = 0 \quad (\text{C.39})$$

Con la ecuación [C.39](#) se encuentra la de $\rho(\vec{r})$ que minimiza la energía para un potencial externo fijo v y μ es un potencial electrónico (potencial químico), es decir

$$\left(\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \right)_v - \mu = 0 \quad (\text{C.40})$$

$$\left(\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \right)_v = \mu \quad (\text{C.41})$$

μ representará la densidad electrónica del estado basal del sistema

$$\left(\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \right)_v = \mu = \frac{\delta F[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + v(\vec{r}) \quad (\text{C.42})$$

Kohn y Sham, denotaron por $v(\vec{r})$ al potencial efectivo generado por los núcleos fijos, y a través del cual, se mueven los electrones. En particular, para el electrón i la ecuación de movimiento es

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\vec{r}) \right] \phi_i^{KS}(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i^{KS}(\vec{r}) \quad (\text{C.43})$$

Se puede apreciar que la ecuación C.43 es muy similar a la C.7, sólo que ahora, el análogo al operador de Fock es el operador de Kohn-Sham

$$\hat{\theta}^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v(\vec{r}) \quad (\text{C.44})$$

El operador de Kohn-Sham depende únicamente de \vec{r} y no del índice i del electrón. Entonces, los orbitales de Kohn-Sham $\phi_i^{KS}(\vec{r})$, pueden ser inmediatamente utilizados para calcular la densidad electrónica total de un sistema:

$$\rho_i^{KS}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i^{KS}(\vec{r})|^2 \quad (\text{C.45})$$

La densidad electrónica $\rho(\vec{r})$ se utiliza a su vez para encontrar un nuevo valor de $v(\vec{r})$, lo cual da lugar a un método iterativo en DF1 (Figura C.3). La forma de $E_{xc}[\rho]$, dependerá del tipo de aproximación que se utilice para efectuar los cálculos.

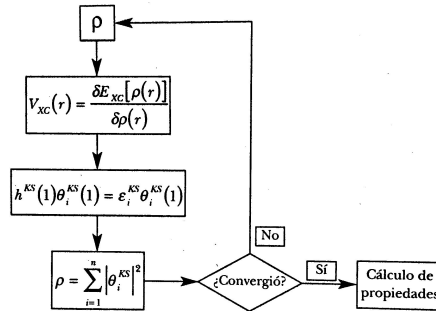


Figura C.3: Algoritmo del método funcional de la densidad para calcular la densidad electrónica ρ una molécula.

La escalera de Jacob

En la Figura C.4 se muestra la escalera de Jacob. La adición de componentes en los peldaños más altos, debería, en principio, hacer a las aproximaciones a los funcionales más confiables, sin embargo lo que realmente se garantiza al subir la escalera es que los cálculos se harán más costosos. Por lo tanto, también es importante mejorar los funcionales en los extremos inferiores de la escalera.

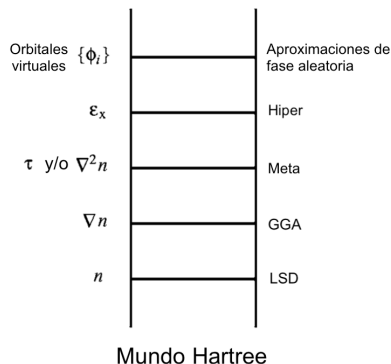


Figura C.4: Escalera de Jacob de las aproximaciones a la energía de intercambio y correlación.

Método compuesto G2

El método G2 está diseñado para dar un resultado próximo al que se obtendría en un cálculo QCISD(T) en mucho menos tiempo de cómputo.

El método compuesto G2 esta compuesto de siete cálculos:

1. La geometría de mínima energía se obtiene mediante una optimización MP2/6-31G (d) con todos los electrones incluidos en la perturbación.
2. El nivel más alto de la teoría es un cálculo de la interacción de configuración CI cuadrática con excitaciones individuales y dobles y una contribución de excitación triples (QCISD(T))/6-311G(d).
3. En el efecto de las funciones de polarización emplea un cálculo MP4/6-311G(2df,p).
4. En el efecto de las funciones difusas se emplea un cálculo MP4/6-311+G(d,p).
5. El mayor conjunto base es MP2/6-311+G(3df,2p).
6. Una optimización de la geometría de mínima energía HF/6-31G(d) y con la geometría obtenida:
7. Se realiza un cálculo de ZPVE de la frecuencia con 6-31G(d)

Conjunto de funciones de base

El principio variacional esta compuesto por un conjunto de funciones de base, que son utilizadas para aproximar la ecuación de Schrödinger. En un principio, para seleccionar el conjunto de funciones de base, se puede recurrir a un polinomio de grado r

$$\phi = a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_r x^r \quad (\text{C.46})$$

Sin embargo, la función ϕ sólo puede ser un modelo aceptable para la función de onda si es un problema de valores a la frontera y satisface las mismas condiciones que la función exacta (por ejemplo, el caso de la *partícula en una caja* donde $\phi(0) = 0$ y $\phi(l) = 0$). De esta manera, el conjunto de funciones de base pueden ser:

$$\phi = x(x-l)(c_1 + c_2(x-l) + c_3(x^2 + xl + l^2) + \dots + c_{r-1}G_{r-1}(x, l)) \quad (C.47)$$

por lo tanto

$$\phi = x(x-l)G_{r-1}(x, l) \quad (C.48)$$

Por otro lado, de acuerdo con la ecuación [C.11](#) una base es la representación de los orbitales moleculares ϕ_i como combinaciones lineales de funciones conocidas (que pueden ser orbitales atómicos) φ_k .

Existen dos tipos de orbitales atómicos generalmente empleados; el primero son los tipo Slater [OTS](#) y el segundo son tipo Gaussianos [OTG](#). Cada uno se describe por las expresiones

$$\chi_s^{STO}(r, \theta, \phi; n, l, m) = CY_{lm}(\theta, \phi)r^{n-1}exp(-\xi r) \quad (C.49)$$

$$\chi_s^{GTO}(X, Y, Z, l_x, l_y, l_z) = DX^{l_x}Y^{l_y}Z^{l_z}(-\tau(X^2 + Y^2 + Z^2)) \quad (C.50)$$

$$\chi_s^{GTO}(r, \theta, \phi; n, l, m) = DY^{lm}(\theta, \phi)r^{2n-2-l}exp(-\tau r^2) \quad (C.51)$$

Las variables (r, θ, ϕ) y (X, Y, Z) representan la posición del electrón 1 en los espacios esférico y cartesiano. Para las funciones [OTS](#) (n, l, m) son los *números cuánticos* principal, de momento angular y de momento magnético, respectivamente. Mientras que en las funciones [OTG](#) (l_x, l_y, l_z) son valores enteros no negativos que definen el orbital del electrón. En particular $Y_{lm}(\theta, \phi)$ son una familia de funciones conocidas como *armónicos esféricos*, cuyas formas dependen de los *números cuánticos* (l, m) . Los coeficientes ξ y τ se denominan exponentes orbitales, y finalmente, C y D son constantes de normalización.

Existe otro tipo de conjunto de funciones de base llamadas *bases de Pople*, las cuales se distinguen en función de las letras $k-nlmG(d,p)$. Se les denota así, porque utilizan k funciones [OTG](#) para representar a los orbitales de núcleo. Los índices nlm , indican tanto la cantidad de funciones [OTG](#) en las que se dividen los orbitales de valencia (funciones atómicas de tipo s y p), como la cantidad requerida para representarles. El símbolo G se refiere a funciones del tipo [OTG](#), y la notación (d, p) indica que se añaden funciones de polarización a los átomos pesados y a los hidrógenos.

Por ejemplo la base 6-311++ $G(d,p)$ se describe (en orden de nomenclatura) de la siguiente forma:

- 6 funciones [OTG](#) para representar a los orbitales del núcleo
- 3 funciones [OTG](#) para la parte interna de los orbitales de valencia
- 2 funciones [OTG](#) para la parte externa de los orbitales de valencia (de dos diferentes tamaños (-11-))
- + añade funciones difusas para los elementos H-Ca, Ga-Kr e I (útil para moléculas aniónicas)
- + añade un orbital difuso S a los átomos de hidrógeno
- función de polarización tipo d para los átomos con $Z > 2$
- función de polarización tipo p para los átomos de hidrógeno

La eficiencia del conjunto de funciones de base involucra tres consideraciones. El número de integrales de dos electrones aumenta como N^4 (tres coordenadas espaciales y una coordenada de spin) donde N es el número de funciones de base. Por ello, mantener el número total de funciones de base a un mínimo es computacionalmente atractivo. Las funciones deben tener una gran amplitud en regiones del espacio, donde la densidad de probabilidad electrónica (la función de onda) también es grande, y pequeñas amplitudes donde la densidad de probabilidad es pequeña.

Correcciones termodinámicas en el programa G09

El cálculo de todas las energías relativas, tanto energías de reacción (ΔH y ΔG) como **SEI**, incluyen las correcciones termodinámicas de acuerdo con la temperatura y presión explícitamente especificada en cada cálculo en el programa G09. Estas correcciones se obtienen a partir de las componentes de las funciones de partición translacional (q_t), electrónica (q_e), rotacional (multiplicidad de spin) (q_r) y vibracional q_v , cuyas expresiones (considerando gas ideal) son las siguientes:

$$q_t = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{k_B T}{P} \quad (\text{C.52})$$

$$q_r = \left(\frac{8\pi^2 I m k_B T}{\sigma h^2} \right) \text{ en especies lineales} \quad (\text{C.53})$$

$$q_r = \left(\frac{8\pi^2 (8\pi^3 I_A I_B I_C)^{1/2} (k_B T)^{3/2}}{\sigma h^3} \right) \text{ en especies no lineales} \quad (\text{C.54})$$

$$q_v = \prod_i q_{vi} = \prod_i \left(\frac{1}{1 - e^{-h\nu_i/k_B T}} \right) \quad (\text{C.55})$$

donde

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{K_F}{m_R} \right)^{1/2} \quad (\text{C.56})$$

el producto de la ecuación **C.56** es $3N - 6$ funciones q_{vi} , para sistemas no lineales y de $3N - 5$ para sistemas lineales, donde N es el número total de grados de libertad. Las correcciones de la entropía (S) son:

$$S_t = R \left(\ln(q_t) + \frac{5}{2} \right) \quad (\text{C.57})$$

$$S_e = R(\ln(q_e)) \quad (\text{C.58})$$

$$S_r = R(\ln(q_r) + 1) \text{ en especies lineales} \quad (\text{C.59})$$

$$S_r = R \left(\ln(q_r) + \frac{3}{2} \right) \text{ en especies no lineales} \quad (\text{C.60})$$

$$S_v = R \sum_i S_{vi} = R \sum_i \left(\frac{h\nu_i}{k_B T} \frac{1}{e^{\frac{h\nu_i}{k_B T}} - 1} - \ln(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{k_B T}}) \right) \quad (\text{C.61})$$

y de la energía térmica (E) se obtienen según las expresiones:

$$E_v = \frac{3}{2} RT \quad (\text{C.62})$$

$$E_e = 0 \quad (\text{C.63})$$

$$E_e = RT \text{ en especies lineales} \quad (\text{C.64})$$

$$E_r = \frac{3}{2} RT \text{ en especies no lineales} \quad (\text{C.65})$$

$$E_v = R \sum_i E_{vi} = R \sum_i \left(\frac{h\nu_i}{k_B T} \frac{1}{e^{(h\nu_i/k_B T)} - 1} + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{C.66})$$

las correcciones que se adicionan a la energía electrónica para obtener la entalpía H y la energía libre de Gibbs G son

$$H = E_{tot} + k_B T \quad (\text{C.67})$$

$$G = H - T S_{tot} \quad (\text{C.68})$$

donde

$$E_{tot} = E_t + E_e + E_r + E_v \quad (\text{C.69})$$

$$S_{tot} = S_t + S_e + S_r + S_v \quad (\text{C.70})$$

D | Desarrollo de la aplicación computacional STAR

STAR (*Searching Tool for Astrochemical Reaction*) es una la aplicación y una base de datos teóricos termodinámicos de reacciones bimoleculares en fase gas que tienen posibilidad de ocurrir en el **MI**. Con el fin de incluir en este estudio la mayor cantidad de reacciones posibles, la metodología de **STAR** consiste en crear combinaciones de las moléculas observadas en el ISM en fase gas que contienen a los átomos suficientes para dar origen a una molécula específica.

Requerimientos funcionales

- Acceder mediante una validación de usuario para realizar actividades de administración
- Que toda la información este siempre disponible, que sea editable, actualizable y de fácil consulta
- Guardar y editar las moléculas y su información asociada: fórmula química, tipo y número de átomos, carga y multiplicidad, método de cálculo teórico, si es o no un intermediario
- Guardar y editar los valores de energía electrónica (E), energía con corrección a punto cero **EPC**, entalpía (H) y energía libre de Gibbs (G)
- Guardar y editar métodos de cálculo teóricos y condiciones de temperatura y presión.
- Calcular todas las posibles combinaciones de todas las moléculas para encontrar una molécula específica
- Calcular la información termoquímica de cada posible reacción en kcal/mol y kJ/mol

Requerimientos no funcionales

- Desarrollo de una aplicación web, para acceder desde cualquier lugar del mundo
- Aplicación basada en tecnologías estandarizadas para su fácil publicación

Selección de las herramientas

Servidor de la base de datos

El manejador de base de datos MySQL proporciona un servicio eficaz y robusto (estable) para mantener y realizar procesos en las tablas que conforman la base de datos. La base de datos está compuesta por unas seis tablas que se han creado de la siguiente manera (ver Tabla **D.1**), véase también el *Diagrama de entidad-relación* que se muestra en la Figura **D.1**.

Tabla D.1: Tablas que conforman la base de datos de STAR

| Tabla | Nombre | Descripción |
|-------|----------------------|--|
| 1 | Moléculas | Registro de la información específica de cada especie: fórmula, no. de átomos, carga y multiplicidad, si es o no un intermediario, si puede o no ser un subproducto y se asigna una <i>Id</i> |
| 2 | Moléculas_átomos | Registro del tipo y no. de átomos de cada molécula y se relaciona mediante su <i>Id</i> a la Tabla 1 |
| 3 | Moléculas_cálculos | Registro de la información teórica de cada especie: energía electrónica (<i>E</i>), EPC , entalpía (<i>H</i>) y energía libre (<i>G</i>), correspondiente con el método de cálculo, la presión y la temperatura |
| 4 | Moléculas_reacciones | Registro de las reacciones resultado de la combinación de dos reactivos (R1 y R2) |
| 5 | Métodos | En esta tabla se encuentran los métodos de cálculo teóricos |
| 6 | Unidades | En esta tabla están los factores para la conversión de unidades (kcal/mol o kJ/mol) |

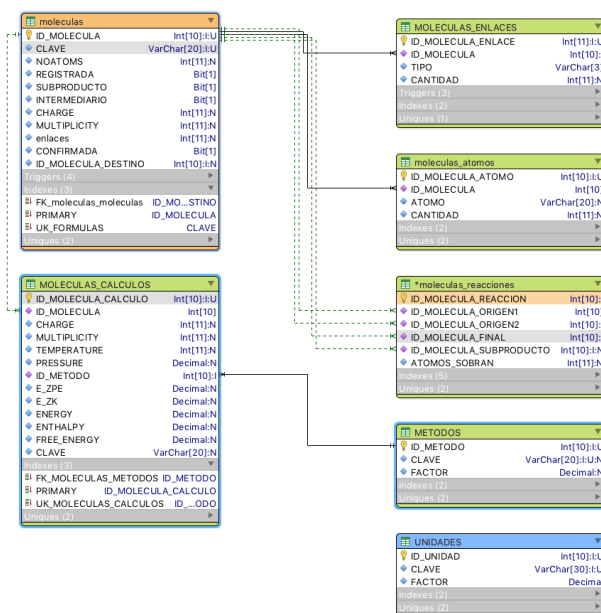


Figura D.1: Diagrama de entidad-relación de la base de datos de la aplicación STAR

Conector web (interfaz con la base de datos)

El conector web es una aplicación escrita en el lenguaje de programación php con la que es posible obtener y guardar datos en MySQL a través del servidor web Apache. Estas aplicaciones se encuentran instaladas en

el servidor y proporcionan una interfaz sólida, segura y robusta (estable) para realizar la conexión a la base de datos. Esta capa es la que realiza las funciones de preparar consultas, devolver los datos, así como recibir y actualizar los mismos.

Cliente web (interfaz con el usuario)

Esta capa es la aplicación del usuario. Se encuentra instalado en la computadora del cliente; generalmente se trata de un navegador web; éste es capaz de conectarse al servidor y ejecutar las funciones de JavaScript/jQuery. Con éstas, el navegador solicita y procesa los datos del servidor a través de la interfaz php / Apache. La interfaz del navegador con JavaScript/jQuery, programada con técnicas Ajax, proporciona una experiencia rápida y eficiente para el usuario. Las herramientas Bootstrap y jQueryUI proporcionan funciones y métodos que permiten crear para el usuario una interfaz simple, clara, dinámica, atractiva y unificada.

Los actores (usuarios) podrán acceder desde cualquier navegador web (por ejemplo: Firefox, Google Chrome, Safari) a la dirección web que les sea proporcionada. De acuerdo a sus atributos, los tipos de usuario se dividen en dos: i. Usuario Administrador. Tiene la facultad de cargar y modificar (agregar y editar) especies moleculares en la base de datos, así como los métodos de calculo, las condiciones de temperatura y presión, además de disponer de todo lo que hace un usuario de consulta. ii. Usuario de consulta. Puede calcular las reacciones de cualquier molécula, además de consultar el listado de las reacciones generadas apoyándose de filtros.

Diagrama general

La Figura D.2 muestra el diagrama general la aplicación STAR. La capa 1 consiste en la base de datos creada y administrada por MySQL®, que se encuentra en un servidor. La capa 2 son las aplicaciones que crean la conexión entre la capa 1 y la capa 3. La capa 3 son una serie de directivas en la secuencia de algoritmos y procedimientos ordenadas en la misma capa 3 y/o desde la capa 4 y siguen la dirección del flujo hasta la capa 1. La capa 4 es la interfaz con el usuario, las acciones que ejecute siguen la dirección del flujo según se requiera se puede detener en la capa 3 o llegar hasta la capa 1.

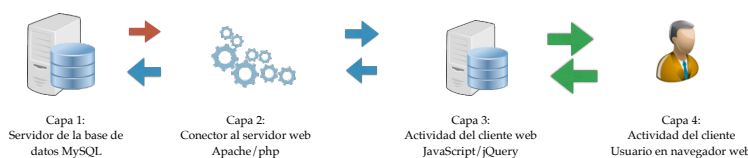


Figura D.2: Diagrama general de la estructura de STAR.

Características técnicas.

A partir de la nomenclatura siguiente

- Reactivo 1 (R1) – cantidad de átomos del reactivo 1 (especie i)
- Reactivo 2 (R2) – cantidad de átomos del reactivo 2 (especie $i + 1$)
- Producto (p) – cantidad de átomos de la especie buscada o deseada
- Subproducto (s) – cantidad de átomos del posible subproducto de la reacción
- Carga/multiplicidad 1 (c/m1) - Carga y multiplicidad del reactivo 1 (especie i)
- Carga/multiplicidad 2 (c/m2) - Carga y multiplicidad del reactivo 2 (especie $i + 1$)

- Carga/multiplicidad p (c/mp)– Carga y multiplicidad del producto p
- Carga/multiplicidad s (c/ms)– Carga y multiplicidad del producto s

se plantean las as restricciones para construir las reacciones que pueden dar origen a una molécula específica. son las siguientes:

1. La suma de los átomos de la molécula 1 (reactivo 1) y la molécula 2 (reactivo 2) debe ser por lo menos el mismo número de átomos de la especie que se busca

$$R1 + R2 = p + s \quad (D.1)$$

En caso de que sobren átomos como consecuencia de la suma de los átomos de los reactivos, pueden formar un subproducto sólo si al compararlos en la misma base de datos, existe una molécula con el mismo número y tipo de átomos. (Una reacción se considerará válida si y solo si se cumple la ecuación **D.1**) y s coincide con una molécula existente en la base de datos.

2. La carga y la multiplicidad se deben conservar en ambos lados de la reacción (reactivos y producto-subproducto)

$$(c/m1) + (c/m2) = (c/mp) + (c/ms) \quad (D.2)$$

3. Validación del método de cálculo, presión y temperatura. No se permite hacer reaccionar a dos reactivos cuyas temperaturas y presiones no sean iguales a la de la especie deseada.
4. Se pondrá por defecto, sin posibilidades de modificación, la presión y temperaturas correspondientes a los productos y la especie, en el método de cálculo seleccionado por el usuario.

En la Figura **D.3** se muestra el algoritmo que sigue **STAR** para construir las reacciones químicas.

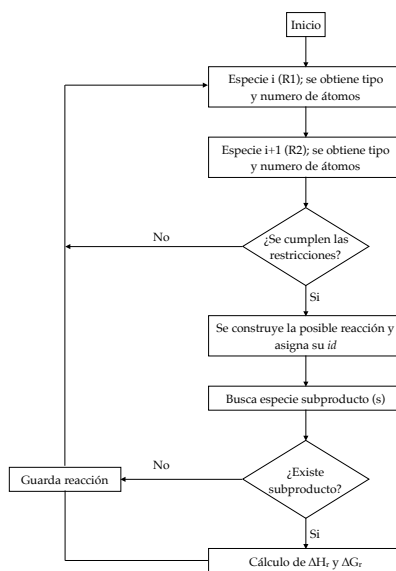


Figura D.3: Diagrama de flujo de la aplicación STAR.

Modelo del comportamiento del sistema

Actores

Los casos de uso general y actores de la aplicación STAR se muestran en la Figura [D.4](#)

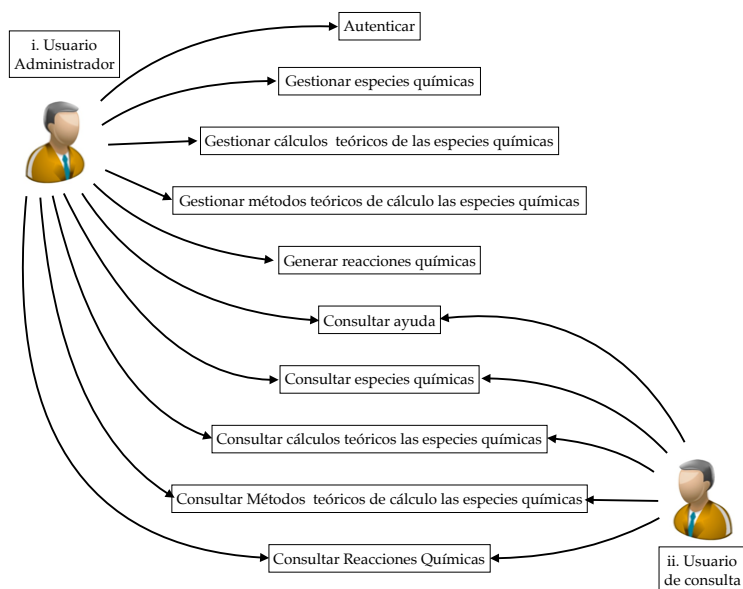


Figura D.4: Diagrama de actores de la aplicación STAR.

E | Detalle de resultados

Tabla E.1: Valores de ΔH_r para las reacciones "Tipo" R1, R2, R3 y R4 en kcal mol⁻¹. Para cada aproximación a los funcionales de la densidad evaluado en el [benchmark](#)

| DFA | R1 | R2 | R4 | R4 |
|---------------------|-------|-------|--------|--------|
| B2PLYP | -87.3 | -17.3 | -119.8 | -109.5 |
| B3LYP | -86.3 | -21.3 | -118.6 | -108.6 |
| BHandHLYP | -80.2 | -19.2 | -121.1 | -107.3 |
| BMK | -91.0 | -16.8 | -126.8 | -112.0 |
| LC-wPBE | -88.5 | -19.5 | -124.5 | -116.9 |
| M052X | -91.3 | -15.8 | -127.8 | -112.4 |
| M062X | -91.8 | -14.9 | -125.0 | -111.6 |
| PBE | -93.4 | -22.7 | -119.8 | -117.5 |
| PBE0 | -88.7 | -21.3 | -122.8 | -116.7 |
| TPSS | -86.9 | -24.8 | -114.6 | -110.9 |
| TPSSh | -85.5 | -24.4 | -116.2 | -111.2 |
| wB97X | -90.6 | -18.3 | -125.6 | -112.8 |
| wB97X-D | -90.3 | -19.0 | -124.6 | -112.3 |

Tabla E.2: Valores de ΔH_r para las reacciones "Tipo" R1, R2, R3 y R4 en kcal mol⁻¹. Para los métodos compuestos CBS-QB3, G2 y el método *ab initio* CCSD(T) evaluado en el [benchmark](#)

| Método | R1 | R2 | R3 | R4 |
|---------|-------|-------|--------|--------|
| CBS-QB3 | -93.2 | -15.6 | -122.2 | -108.1 |
| G2 | -94.3 | -14.6 | -123.5 | -106.5 |
| CCSD(T) | -85.4 | -11.7 | -117.1 | -105.2 |

Tabla E.3: % de error promedio para las reacciones "Tipo" R1, R2, R3 y R4. Para todos los métodos evaluados en el **benchmark**

| Método | %Error R1 | %Error R2 | %Error R3 | %Error R4 | %Error promedio |
|-----------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------------|
| CBS-QB3 | 0.03 | 1.82 | 1.29 | 10.02 | 3.3 |
| G2 | 1.29 | 4.66 | 2.41 | 8.41 | 4.2 |
| M062X | 1.45 | 2.29 | 3.68 | 13.54 | 5.2 |
| M052X | 1.97 | 3.09 | 5.98 | 14.37 | 6.4 |
| BMK | 2.32 | 9.62 | 5.13 | 13.92 | 7.7 |
| B2PLYP | 6.28 | 12.96 | 0.66 | 11.39 | 7.8 |
| wB97X | 2.69 | 19.56 | 4.18 | 14.83 | 10.3 |
| CCSD(T) | 8.26 | 23.47 | 2.88 | 7.07 | 10.4 |
| wB97X-D | 3.03 | 23.99 | 3.35 | 14.26 | 11.2 |
| BHandHLYP | 13.93 | 25.79 | 0.39 | 9.15 | 12.3 |
| LC-wPBE | 5.01 | 27.75 | 3.20 | 18.93 | 13.7 |
| B3LYP | 7.40 | 39.43 | 1.65 | 10.55 | 14.8 |
| PBE0 | 4.79 | 39.24 | 1.83 | 18.80 | 16.2 |
| PBE | 0.31 | 48.30 | 0.70 | 19.56 | 17.2 |
| TPSSh | 8.18 | 59.75 | 3.61 | 13.19 | 21.2 |
| TPSS | 6.71 | 62.53 | 4.97 | 12.90 | 21.8 |

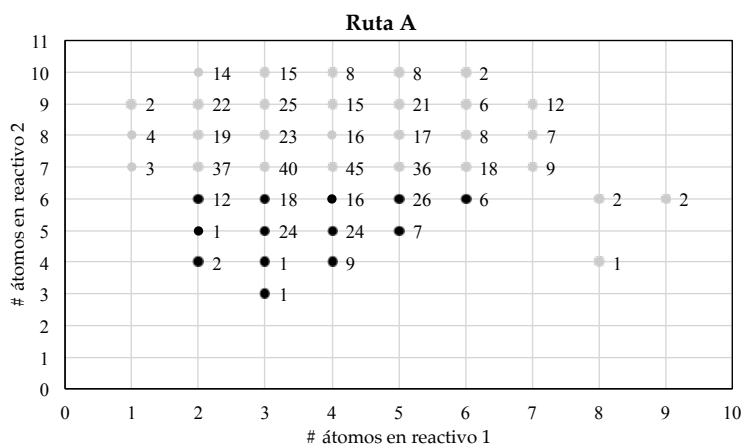


Figura E.1: Número total de reacciones obtenidas con la aplicación STAR para formación de metanol en la ruta A. Los puntos en gris, son las reacciones descartadas de acuerdo con el criterio de selección aplicado

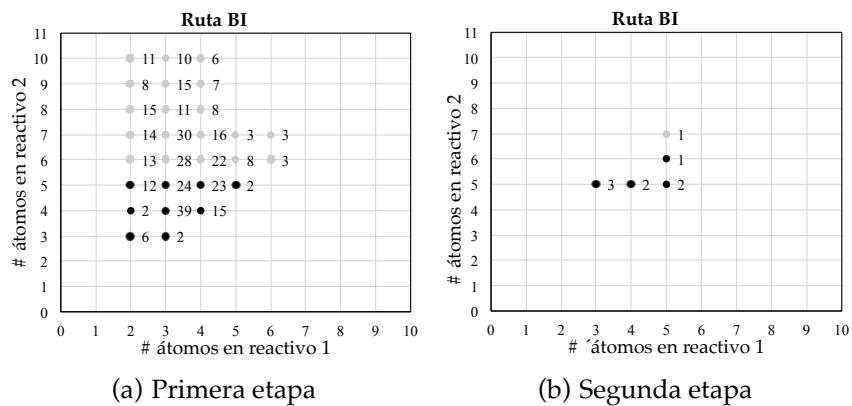


Figura E.2: Número total de reacciones obtenidas con la aplicación STAR para formación de metanol en la ruta BI. Los puntos en gris, son las reacciones descartadas de acuerdo con el criterio de selección aplicado

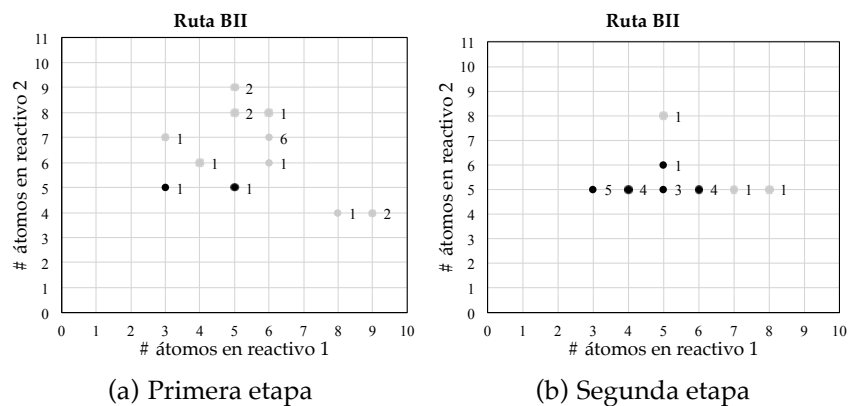


Figura E.3: Número total de reacciones obtenidas con la aplicación STAR para formación de metanol en la ruta BII. Los puntos en gris, son las reacciones descartadas de acuerdo con el criterio de selección aplicado

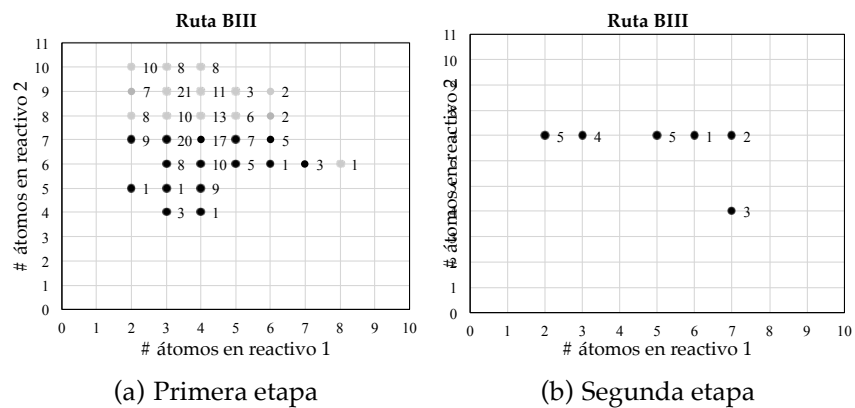


Figura E.4: Número total de reacciones obtenidas con la aplicación STAR para formación de metanol en la ruta BIII. Los puntos en gris, son las reacciones descartadas de acuerdo con el criterio de selección aplicado

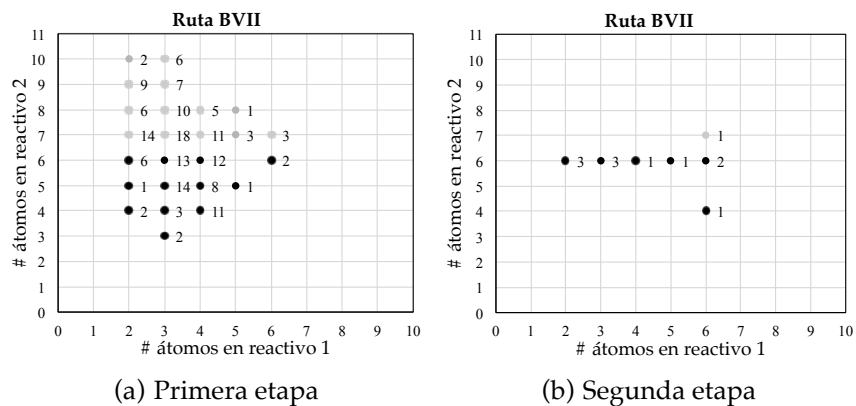


Figura E.7: Número total de reacciones obtenidas con la aplicación STAR para formación de metanol en la ruta BVII. Los puntos en gris, son las reacciones descartadas de acuerdo con el criterio de selección aplicado

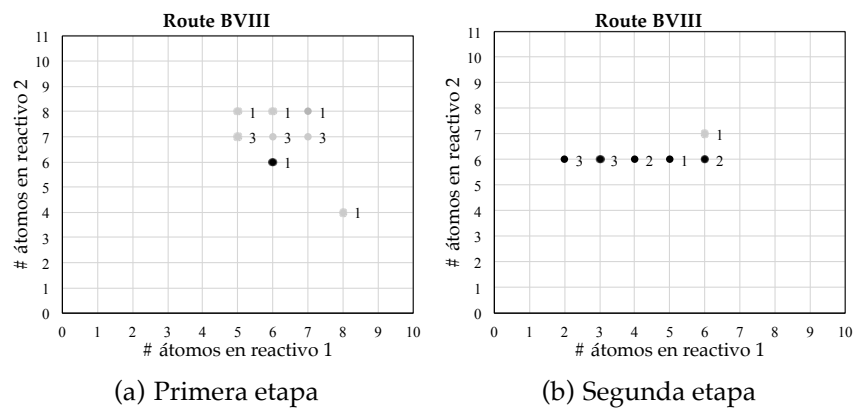


Figura E.8: Número total de reacciones obtenidas con la aplicación STAR para formación de metanol en la ruta BVIII. Los puntos en gris, son las reacciones descartadas de acuerdo con el criterio de selección aplicado

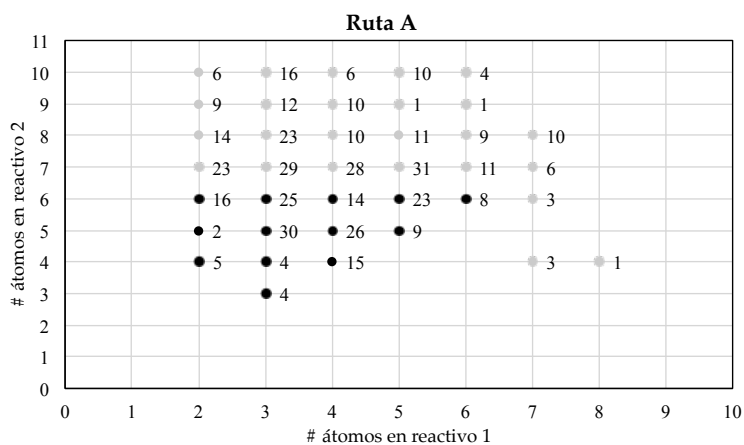


Figura E.9: Número total de reacciones obtenidas con la aplicación STAR para formación de formamida en la ruta A. Los puntos en gris, son las reacciones descartadas de acuerdo con el criterio de selección aplicado

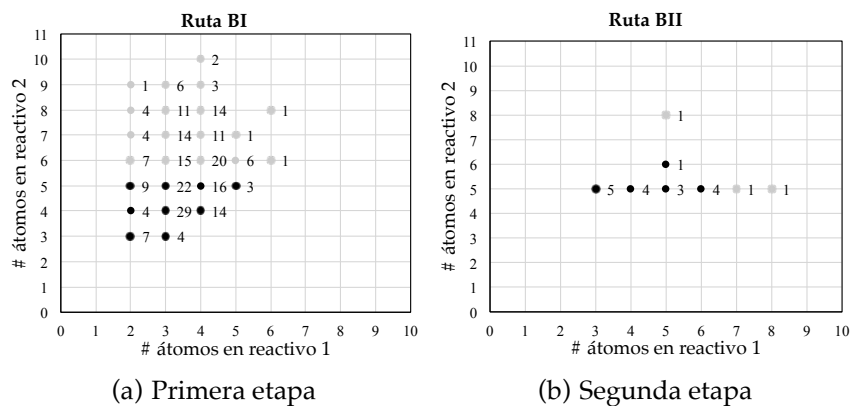


Figura E.10: Número total de reacciones obtenidas con la aplicación STAR para formación de formamida en la ruta BI. Los puntos en gris, son las reacciones descartadas de acuerdo con el criterio de selección aplicado

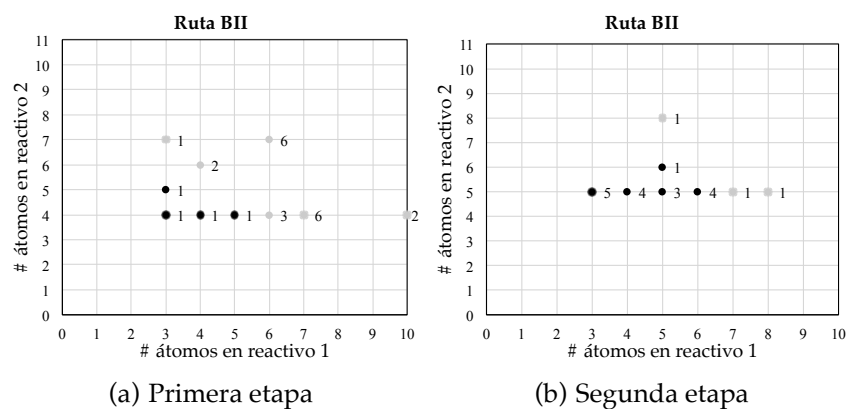


Figura E.11: Número total de reacciones obtenidas con la aplicación STAR para formación de formamida en la ruta BII. Los puntos en gris, son las reacciones descartadas de acuerdo con el criterio de selección aplicado

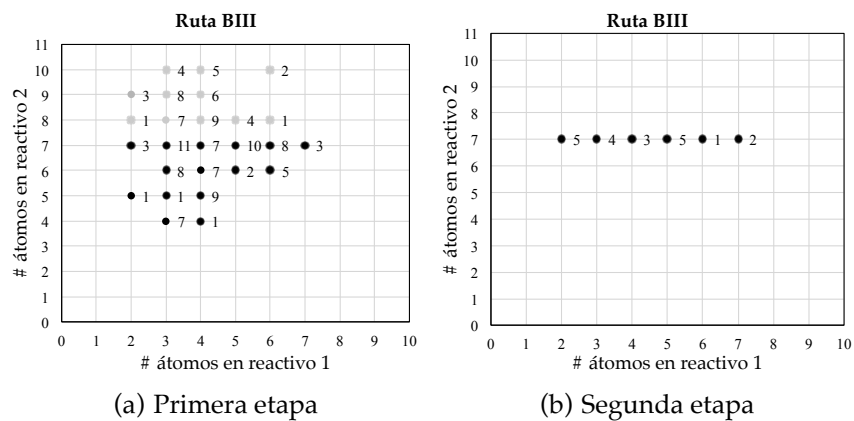


Figura E.12: Número total de reacciones obtenidas con la aplicación STAR para formación de formamida en la ruta BIII. Los puntos en gris, son las reacciones descartadas de acuerdo con el criterio de selección aplicado

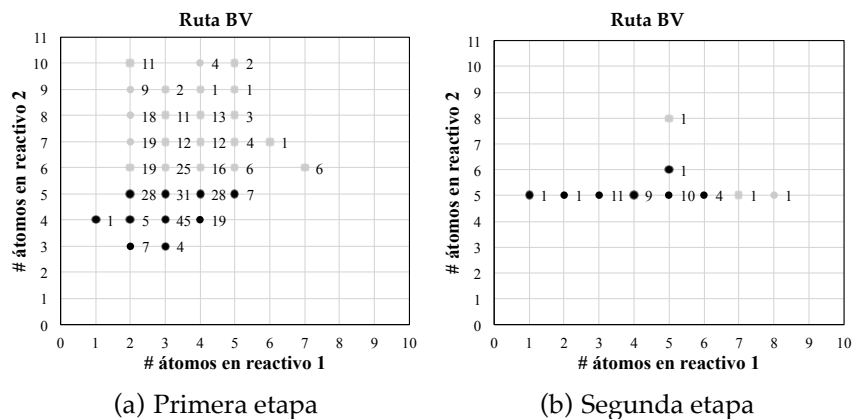


Figura E.13: Número total de reacciones obtenidas con la aplicación STAR para formación de formamida en la ruta BV. Los puntos en gris, son las reacciones descartadas de acuerdo con el criterio de selección aplicado

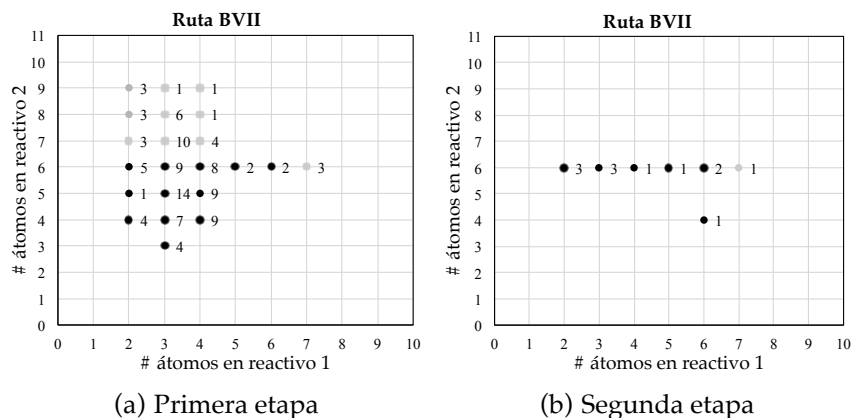


Figura E.14: Número total de reacciones obtenidas con la aplicación STAR para formación de formamida en la ruta BVII. Los puntos en gris, son las reacciones descartadas de acuerdo con el criterio de selección aplicado

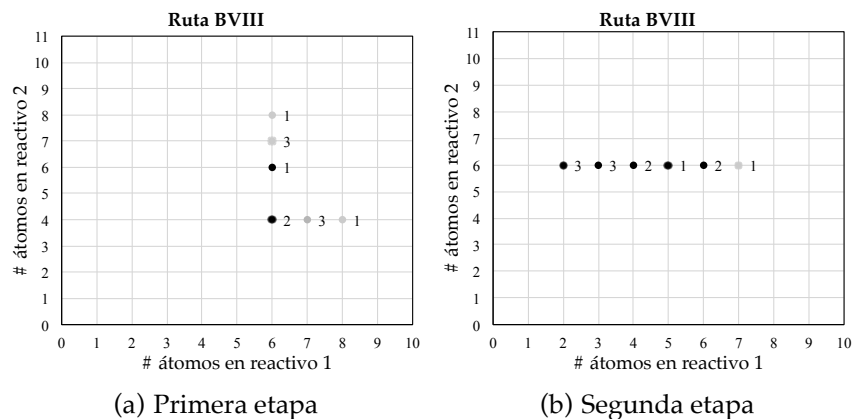


Figura E.15: Número total de reacciones obtenidas con la aplicación STAR para formación de formamida en la ruta BVIII. Los puntos en gris, son las reacciones descartadas de acuerdo con el criterio de selección aplicado

Tabla E.4: Reacciones químicas para la producción de metanol (Ruta A), después de aplicar el criterio C1

| Nombre | Reacción | ΔG° kcal mol ⁻¹ |
|--------|--|---|
| A1 | $\text{NH} + \text{NH}_2\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{N}_2$ | -128.7 |
| A2 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_4\text{H}^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_3$ | -104.2 |
| A3 | $\text{HNO} + \text{H}_2\text{CHN} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{N}_2$ | -94.3 |
| A4 | $\bullet\text{OH} + \bullet\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ | -91.1 |
| A5 | ${}^3\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}$ | -88.3 |
| A6 | ${}^3\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ | -83.0 |
| A7 | ${}^3\text{CH}_2 + \text{HCOOH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}$ | -78.2 |
| A8 | ${}^3\text{CH}_2 + \text{NH}_2\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HCN}$ | -65.3 |
| A9 | $\text{HNO} + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HCN}$ | -55.3 |
| A10 | ${}^3\text{CH}_2 + \text{NH}_2\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HNC}$ | -51.8 |
| A11 | $\text{N}_2\text{O} + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{N}_2$ | -48.7 |
| A12 | $1-\text{C}_3\text{H}_2 + \text{NH}_2\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HC}_3\text{N}$ | -46.1 |
| A13 | ${}^3\text{C}_5\text{H}^- + \text{NH}_2\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_5\text{N}^-$ | -43.3 |
| A14 | $\text{HNO} + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HNC}$ | -41.8 |
| A15 | $\text{OH}^+ + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{}^+\text{CH}$ | -39.2 |
| A16 | $\bullet\text{CH} + \text{NH}_2\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CN}^\bullet$ | -38.5 |
| A17 | $c-\text{C}_3\text{H}_2 + \text{NH}_2\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HC}_3\text{N}$ | -32.7 |
| A18 | $\text{H}_2\text{CO} + \text{HCOOH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}_2$ | -25.3 |
| A19 | $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{NCN} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{N}_2$ | -22.4 |
| A20 | $1-\text{C}_3\text{H}_2 + \text{NH}_2\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HC}_2\text{NC}$ | -20.0 |
| A21 | $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{CO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ | -18.5 |
| A22 | $\text{CH}_2\text{NH} + \text{HC}_2\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HC}_3\text{N}$ | -11.9 |
| A23 | $\text{H}_2\text{CO} + \text{CH}_2\text{NH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HCN}$ | -11.3 |
| A24 | $\text{HCOOH} + 1-\text{C}_3\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_3\text{O}$ | -10.4 |
| A25 | $\text{HNO} + \text{NH}_2\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{N}_2\text{O}$ | -9.0 |
| A26 | $\text{HNCO} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{N}_2$ | -8.3 |
| A27 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{NC} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HCNH}^+$ | -8.0 |
| A28 | $\text{CH}_2\text{NH} + \text{HCOOH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HNCO}$ | -7.7 |
| A29 | $c-\text{C}_3\text{H}_2 + \text{NH}_2\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HC}_2\text{NC}$ | -6.6 |

Tabla E.4: Continuación de la Tabla

| Nombre | Reacción | ΔG kcal mol ⁻¹ |
|--------|--|-----------------------------------|
| A30 | H ₂ O + CH ₂ CO → CH ₃ OH + CO | -5.5 |
| A31 | H ₂ CO + NH ₂ CHO → CH ₃ OH + HNCO | -4.6 |
| A32 | H ₂ O + CH ₃ NC → CH ₃ OH + HCN | -0.7 |
| A33 | l-C ₃ H• + NH ₂ CHO → CH ₃ OH + C ₃ N• | 0.4 |
| A34 | c-C ₃ H• + NH ₂ CHO → CH ₃ OH + C ₃ N• | 1.4 |
| A35 | H ₂ CO + CH ₂ NH → CH ₃ OH + HNC | 2.2 |
| A36 | C ₂ H ₄ + NH ₂ CHO → CH ₃ OH + CH ₃ CN | 2.2 |
| A37 | C ₅ H• + NH ₂ CHO → CH ₃ OH + C ₅ N• | 3.0 |
| A38 | c-C ₃ H ₂ + HCOOH → CH ₃ OH + C ₃ O | 3.0 |
| A39 | l-C ₃ H ₂ + NH ₂ CHO → CH ₃ OH + HNC ₃ | 5.1 |
| A40 | NH ₃ + CH ₂ CO → CH ₃ OH + HCN | 5.3 |
| A41 | •OH + CH ₃ NC → CH ₃ OH + •CN | 7.0 |
| A42 | CH ₂ NH + NH ₂ CHO → CH ₃ OH + H ₂ NCN | 8.5 |
| A43 | •OH + NH ₂ CHO → CH ₃ OH + NO• | 9.3 |
| A44 | CH ₂ CO + CH ₃ NC → CH ₃ OH + HC ₃ N | 11.2 |
| A45 | •OH + CH ₄ → CH ₃ OH + H• | 12.5 |
| A46 | H ₂ O + CH ₃ NC → CH ₃ OH + HNC | 12.8 |
| A47 | CH ₂ NH + HC ₂ CHO → CH ₃ OH + HC ₂ CN | 14.3 |
| A48 | H ₃ O ⁺ + CH ₃ CN → CH ₃ OH + HCNH ⁺ | 15.7 |
| A49 | H ₃ O ⁺ + CH ₂ CO → CH ₃ OH + HCO ⁺ | 17.1 |
| A50 | •CH ₃ + HCOOH → CH ₃ OH + HCO• | 17.2 |
| A51 | HCOOH + C ₂ H ₄ → CH ₃ OH + CH ₂ CO | 17.8 |
| A52 | C ₂ H ₄ + HC ₂ CHO → CH ₃ OH + HC ₄ H | 17.8 |
| A53 | c-C ₃ H ₂ + NH ₂ CHO → CH ₃ OH + HNC ₃ | 18.6 |
| A54 | NH ₃ + CH ₂ CO → CH ₃ OH + HNC | 18.8 |
| A55 | •NH ₂ + HCOOH → CH ₃ OH + NO• | 18.9 |
| A56 | •CH ₃ + NH ₂ CHO → CH ₃ OH + H ₂ CN• | 19.1 |
| A57 | H ₂ CO + C ₂ H ₄ → CH ₃ OH + C ₂ H ₂ | 21.0 |
| A58 | CH ₂ + HC ₂ CHO → CH ₃ OH + C ₃ | 22.5 |
| A59 | H ₂ O + CH ₃ CN → CH ₃ OH + HCN | 23.0 |
| A60 | NO• + C ₂ H ₄ → CH ₃ OH + •CN | 23.6 |
| A61 | H ₃ O ⁺ + H ₂ NCN → CH ₃ OH + N ₂ H | 24.0 |
| A62 | •NH ₂ + CH ₂ CO → CH ₃ OH + •CN | 24.7 |
| A63 | HOCO ⁺ + CH ₄ → CH ₃ OH + HCO ⁺ | 24.8 |
| A64 | C ₂ O + C ₂ H ₄ → CH ₃ OH + C ₃ | 25.5 |
| A65 | C ₂ H ₄ + NH ₂ CHO → CH ₃ OH + CH ₃ NC | 25.9 |
| A66 | H ₂ O + CH ₄ → CH ₃ OH + H ₂ | 26.1 |
| A67 | H ₂ O + •CH ₃ → CH ₃ OH + H• | 26.7 |
| A68 | HCO• + CH ₂ NH → CH ₃ OH + •CN | 26.7 |
| A69 | H ₂ O ⁺ + CH ₂ CO → CH ₃ OH + CO ⁺ | 27.0 |
| A70 | H ₂ CO + HC ₂ CHO → CH ₃ OH + C ₃ O | 27.0 |
| A71 | H ₂ CN• + H ₂ CO → CH ₃ OH + CN• | 28.0 |
| A72 | HNCO + CH ₄ → CH ₃ OH + HCN | 29.9 |
| A73 | OH• + CH ₃ CN → CH ₃ OH + CN• | 30.6 |
| A74 | CH ₄ + HCOOH → CH ₃ OH + H ₂ CO | 33.5 |
| A75 | CH ₂ CO + CH ₃ CN → CH ₃ OH + HC ₃ N | 34.8 |
| A76 | H ₂ O + CH ₃ CN → CH ₃ OH + HNC | 36.5 |
| A77 | CH ₄ + NH ₂ CHO → CH ₃ OH + CH ₂ NH | 36.6 |
| A78 | CH ₄ + CH ₂ CO → CH ₃ OH + C ₂ H ₂ | 36.7 |
| A79 | CH ₂ CO + CH ₃ NC → CH ₃ OH + HC ₂ CN | 37.3 |
| A80 | CO ₂ + CH ₄ → CH ₃ OH + CO | 37.7 |
| A81 | H ₂ CN• + HC ₂ CHO → CH ₃ OH + C ₃ N• | 38.7 |
| A82 | CH ₂ NH + HC ₂ CHO → CH ₃ OH + HNC ₃ | 39.4 |
| A83 | H ₂ CO + l-C ₃ H ₂ → CH ₃ OH + C ₃ | 42.2 |

Tabla E.4: Continuación de la Tabla

| Nombre | Reacción | ΔG kcal mol ⁻¹ |
|--------|--|-----------------------------------|
| A84 | $l-C_3H_2 + HC_2CHO \longrightarrow CH_3OH + C_5$ | 42.9 |
| A85 | $HNCO + CH_4 \longrightarrow CH_3OH + HNC$ | 43.4 |
| A86 | $H_2O + l-H_2C_4 \longrightarrow CH_3OH + C_3$ | 49.8 |
| A87 | $\bullet CH_3 + HNCO \longrightarrow CH_3OH + \bullet CN$ | 51.7 |
| A88 | $H_2O + CH_2CN\bullet \longrightarrow CH_3OH + \bullet CN$ | 53.8 |
| A89 | $H_3O^+ + CH_2CO \longrightarrow CH_3OH + HOC^+$ | 54.9 |
| A90 | $H_2CO + c-C_3H_2 \longrightarrow CH_3OH + C_3$ | 55.6 |
| A91 | $c-C_3H_2 + HC_2CHO \longrightarrow CH_3OH + C_5$ | 56.3 |
| A92 | $\bullet CH_3 + HC_2CHO \longrightarrow CH_3OH + c-C_3H\bullet$ | 56.4 |
| A93 | $C_2O + CH_4 \longrightarrow CH_3OH + C_2$ | 56.6 |
| A94 | $CH_4 + HC_2CHO \longrightarrow CH_3OH + c-C_3H_2$ | 57.5 |
| A95 | $\bullet CH_3 + HC_2CHO \longrightarrow CH_3OH + l-C_3H\bullet$ | 57.5 |
| A96 | $NH_3 + HC_2CHO \longrightarrow CH_3OH + HCCN$ | 57.8 |
| A97 | $CH_2CO + CH_3CN \longrightarrow CH_3OH + HC_2NC$ | 61.0 |
| A98 | $CH_2CO + CH_3NC \longrightarrow CH_3OH + HNC_3$ | 62.4 |
| A99 | $HOCO^+ + CH_4 \longrightarrow CH_3OH + HOC^+$ | 62.6 |
| A100 | $CH_2CO + l-H_2C_4 \longrightarrow CH_3OH + C_5$ | 62.9 |
| A101 | $C_2H_4 + HC_2CHO \longrightarrow CH_3OH + l-H_2C_4$ | 63.2 |
| A102 | $H_2CO + CH_3NC \longrightarrow CH_3OH + HCCN$ | 64.2 |
| A103 | $\bullet CH_3 + CH_2CO \longrightarrow CH_3OH + \bullet C_2H$ | 64.2 |
| A104 | $HCO\bullet + C_2H_4 \longrightarrow CH_3OH + \bullet C_2H$ | 64.7 |
| A105 | ${}^3CH_2 + CH_2CO \longrightarrow CH_3OH + C_2$ | 65.9 |
| A106 | $C_2H_2 + NH_2CHO \longrightarrow CH_3OH + HCCN$ | 69.1 |
| A107 | $CH_2CO + CH_2NH \longrightarrow CH_3OH + HCCN$ | 69.2 |
| A108 | $CH_2CO + C_2H_4 \longrightarrow CH_3OH + c-C_3H_2$ | 69.8 |
| A109 | $CH_4 + HC_2CHO \longrightarrow CH_3OH + l-C_3H_2$ | 70.9 |
| A110 | $HNO + CH_4 \longrightarrow CH_3OH + NH$ | 71.0 |
| A111 | $\bullet OH + C_2H_4 \longrightarrow CH_3OH + \bullet CH$ | 71.3 |
| A112 | $\bullet CH_3 + HOCO^+ \longrightarrow CH_3OH + CO^+$ | 71.6 |
| A113 | $H_2O + l-C_3H_2 \longrightarrow CH_3OH + C_2$ | 73.2 |
| A114 | $CH_2CN\bullet + CH_2CO \longrightarrow CH_3OH + C_3N\bullet$ | 77.0 |
| A115 | $NH_3 + HCOOH \longrightarrow CH_3OH + HNO$ | 78.3 |
| A116 | $H_2O + NH_2CHO \longrightarrow CH_3OH + HNO$ | 80.5 |
| A117 | $CH_2CO + \bar{C}_2H_4 \longrightarrow CH_3OH + l-C_3H_2$ | 83.2 |
| A118 | $H_3^+ + CH_2CO \longrightarrow CH_3OH + {}^+CH$ | 85.4 |
| A119 | $\bullet CH_3 + \bar{H}_2CO \longrightarrow CH_3OH + \bullet CH$ | 85.6 |
| A120 | $C_3O + CH_4 \longrightarrow CH_3OH + C_3$ | 86.0 |
| A121 | $CH_2CO + CH_3CN \longrightarrow CH_3OH + HNC_3$ | 86.1 |
| A122 | $H_2O + c-C_3H_2 \longrightarrow CH_3OH + C_2$ | 86.7 |
| A123 | $H_2O + HC_2CHO \longrightarrow CH_3OH + C_2O$ | 87.5 |
| A124 | $H_2CO + CH_3CN \longrightarrow CH_3OH + HCCN$ | 87.9 |
| A125 | $H_3O^+ + CH_4 \longrightarrow CH_3OH + H_3^+$ | 89.3 |
| A126 | $H_2O + C_2H_4 \longrightarrow CH_3OH + CH_2$ | 90.5 |
| A127 | $H_2CO + CH_4 \longrightarrow CH_3OH + CH_2$ | 90.6 |
| A128 | $HNCO + C_2H_4 \longrightarrow CH_3OH + HCCN$ | 94.7 |
| A129 | $H_2O + HC_4H \longrightarrow CH_3OH + C_3$ | 95.2 |
| A130 | $C_2H_2 + HCOOH \longrightarrow CH_3OH + C_2O$ | 96.6 |
| A131 | $H_2CO + CH_2CO \longrightarrow CH_3OH + C_2O$ | 99.9 |
| A132 | $H_2O + HCOOH \longrightarrow CH_3OH + {}^3O_2$ | 100.6 |
| A133 | $HCO\bullet + CH_4 \longrightarrow CH_3OH + \bullet CH$ | 101.8 |
| A134 | $C_2H_2 + CH_2CO \longrightarrow CH_3OH + C_3$ | 104.4 |
| A135 | $CH_2CO + HC_4H \longrightarrow CH_3OH + C_5$ | 108.3 |
| A136 | $H_2O + CH_2NH \longrightarrow CH_3OH + NH$ | 114.9 |
| A137 | $H_2CO + NH_3 \longrightarrow CH_3OH + NH$ | 115.9 |

Tabla E.4: Continuación de la Tabla

| Nombre | Reacción | ΔG kcal mol ⁻¹ |
|--------|---|-----------------------------------|
| A138 | $H_2 + HC_2CHO \longrightarrow CH_3OH + C_2$ | 118.0 |
| A139 | $HOC^+ + CH_4 \longrightarrow CH_3OH + ^+CH$ | 119.8 |
| A140 | $C_2H_2 + H_2CO \longrightarrow CH_3OH + C_2$ | 119.8 |
| A141 | $H_2 + NH_2CHO \longrightarrow CH_3OH + NH$ | 125.4 |
| A142 | $C_2H_2 + H_3O^+ \longrightarrow CH_3OH + ^+CH$ | 138.0 |
| A143 | $H_3^+ + HCOOH \longrightarrow CH_3OH + ^+OH$ | 142.4 |
| A144 | $CO_2 + C_2H_4 \longrightarrow CH_3OH + C_2O$ | 143.0 |
| A145 | $HCO^+ + CH_4 \longrightarrow CH_3OH + ^+CH$ | 157.6 |
| A146 | $CO + C_2H_4 \longrightarrow CH_3OH + C_2$ | 161.9 |
| A147 | $H_2CO + H_3O^+ \longrightarrow CH_3OH + OH^+$ | 198.2 |

Tabla E.5: Reacciones para la producción de metanol (BI.1-i) después de aplicar el criterio C1

| Nombre | Reacción | ΔG |
|---------|--|------------|
| BI.1-1 | $OH^+ + ^3CH_2 \longrightarrow H_2COH^+$ | -286.6 |
| BI.1-2 | $OH^+ + H_2NCN \longrightarrow H_2COH^+ + N_2$ | -225.92 |
| BI.1-3 | $OH^+ + CH_2CO \longrightarrow H_2COH^+ + CO$ | -209.01 |
| BI.1-4 | $^+CH + H_2O^{\bullet+} \longrightarrow H_2COH^+$ | -204.73 |
| BI.1-5 | $OH^+ + CH_4 \longrightarrow H_2COH^+ + H_2$ | -177.49 |
| BI.1-6 | $OH^+ + ^+CH_3 \longrightarrow H_2COH^+ + H^{\bullet}$ | -176.9 |
| BI.1-7 | $CH^+ + H_2O \longrightarrow H_2COH^+$ | -156.88 |
| BI.1-8 | $CH^+ + HCOOH \longrightarrow H_2COH^+ + CO$ | -152.07 |
| BI.1-9 | $OH^+ + CH_2CN^{\bullet} \longrightarrow H_2COH^+ + CN^{\bullet}$ | -149.72 |
| BI.1-10 | $OH^+ + 1-C_3H_2 \longrightarrow H_2COH^+ + C_2$ | -130.33 |
| BI.1-11 | $OH^+ + c-C_3H_2 \longrightarrow H_2COH^+ + C_2$ | -116.9 |
| BI.1-12 | $C_2O + H_3O^{\dagger} \longrightarrow H_2COH^+ + CO$ | -110.67 |
| BI.1-13 | $^3CH_2 + H_2O^{\bullet+} \longrightarrow H_2COH^+ + H^{\bullet}$ | -106.17 |
| BI.1-14 | $OH^+ + HCOOH \longrightarrow H_2COH^+ + ^3O_2$ | -102.96 |
| BI.1-15 | $H_2O^{\bullet+} + \bullet CH_3 \longrightarrow H_2COH^+ + H_2$ | -100.67 |
| BI.1-16 | $H_2O^{\bullet+} + CH_2CN^{\bullet} \longrightarrow H_2COH^+ + HCN$ | -94.69 |
| BI.1-17 | $^3CH_2 + HOCO^+ \longrightarrow H_2COH^+ + CO$ | -93.68 |
| BI.1-18 | $OH^{\dagger} + CH_2NH \longrightarrow H_2COH^+ + NH$ | -88.69 |
| BI.1-19 | $H_2O^{\bullet+} + HCCN \longrightarrow H_2COH^+ + CN^{\bullet}$ | -85.31 |
| BI.1-20 | $H_2O^{\bullet+} + CH_2CN^{\bullet} \longrightarrow H_2COH^+ + HNC$ | -81.17 |
| BI.1-21 | $HNO + HCNH^+ \longrightarrow H_2COH^+ + N_2$ | -81.07 |
| BI.1-22 | $H_3O^+ + HCCN \longrightarrow H_2COH^+ + HCN$ | -70.22 |
| BI.1-23 | $HOC^+ + HCOOH \longrightarrow H_2COH^+ + CO_2$ | -69.97 |
| BI.1-24 | $CH_2 + H_3O^+ \longrightarrow H_2COH^+ + H_2$ | -69.89 |
| BI.1-25 | $H_3^+ + H_2CO \longrightarrow H_2COH^+ + H_2$ | -68.58 |
| BI.1-26 | $CO + H_3^{\dagger} \longrightarrow H_2COH^+$ | -66.00 |
| BI.1-27 | $HOC^+ + H_2CO \longrightarrow H_2COH^+ + CO$ | -65.71 |
| BI.1-28 | $^+CH + H_3O^{\dagger} \longrightarrow H_2COH^+ + H^{\bullet}$ | -64.24 |
| BI.1-29 | $H_2 + HOC^+ \longrightarrow H_2COH^+$ | -63.13 |
| BI.1-30 | $H_2O^{\bullet+} + 1-C_3H_2 \longrightarrow H_2COH^+ + C_2H^{\bullet}$ | -61.31 |
| BI.1-31 | $H_3^{\dagger} + HCOOH \longrightarrow H_2COH^+ + H_2O$ | -61.19 |
| BI.1-32 | $H_2O^{\bullet+} + C_4H^{\bullet} \longrightarrow H_2COH^+ + C_3$ | -59.2 |
| BI.1-33 | $H_3O^+ + HCCN \longrightarrow H_2COH^+ + HNC$ | -56.7 |
| BI.1-34 | $HOC^+ + CH_2NH \longrightarrow H_2COH^+ + HCN$ | -55.94 |
| BI.1-35 | $H_3O^+ + 1-C_3H_2 \longrightarrow H_2COH^+ + C_2H_2$ | -51.95 |

Tabla E.5: Continuación de la Tabla

| Nombre | Reacción | ΔG kcal mol ⁻¹ |
|---------|--|-----------------------------------|
| BI.1-36 | $H_3^+ + HCO^\bullet \longrightarrow H_2COH^+ + H^\bullet$ | -51.78 |
| BI.1-37 | $N_2H^+ + H_2CO \longrightarrow H_2COH^+ + N_2$ | -51.68 |
| BI.1-38 | $H_2O^{*+} + c-C_3H_2 \longrightarrow H_2COH^+ + C_2H^\bullet$ | -47.89 |
| BI.1-39 | $CO^{*+} + CH_2NH \longrightarrow H_2COH^+ + CN^\bullet$ | -43.11 |
| BI.1-40 | $H_2O^{*+} + CH_2CO \longrightarrow H_2COH^+ + HCO^\bullet$ | -42.81 |
| BI.1-41 | $HOC^+ + CH_2NH \longrightarrow H_2COH^+ + HNC$ | -42.42 |
| BI.1-42 | $H_2O^{*+} + CH_2NH \longrightarrow H_2COH^+ + \bullet NH_2$ | -40.87 |
| BI.1-43 | $H_2CO + HOCO^+ \longrightarrow H_2COH^+ + CO_2$ | -40.79 |
| BI.1-44 | $H_2O^{*+} + l-C_3H^\bullet \longrightarrow H_2COH^+ + C_2$ | -40.1 |
| BI.1-45 | $H_2O^{*+} + c-C_3H^\bullet \longrightarrow H_2COH^+ + C_2$ | -39.05 |
| BI.1-46 | $H_3O^+ + c-C_3H_2 \longrightarrow H_2COH^+ + C_2H_2$ | -38.52 |
| BI.1-47 | $HCO^+ + HCOOH \longrightarrow H_2COH^+ + CO_2$ | -32.14 |
| BI.1-48 | $H_2O^{*+} + H_2CO \longrightarrow H_2COH^+ + \bullet OH$ | -28.1 |
| BI.1-49 | $HCO^+ + H_2CO \longrightarrow H_2COH^+ + CO$ | -27.87 |
| BI.1-50 | $HOCO^+ + l-C_3H_2 \longrightarrow H_2COH^+ + C_3O$ | -25.83 |
| BI.1-51 | $H_2 + HCO^+ \longrightarrow H_2COH^+$ | -25.29 |
| BI.1-52 | $HOCO^+ + CH_2NH \longrightarrow H_2COH^+ + HNCO$ | -23.17 |
| BI.1-53 | $HCO^+ + CH_2NH \longrightarrow H_2COH^+ + HCN$ | -18.1 |
| BI.1-54 | $HOC^+ + H_2CN^\bullet \longrightarrow H_2COH^+ + CN^\bullet$ | -16.67 |
| BI.1-55 | $H_2O^{*+} + HNCO \longrightarrow H_2COH^+ + NO^\bullet$ | -14.22 |
| BI.1-56 | $HOCO^+ + c-C_3H_2 \longrightarrow H_2COH^+ + C_3O$ | -12.4 |
| BI.1-57 | $H_3O^+ + l-C_3H^\bullet \longrightarrow H_2COH^+ + C_2H^\bullet$ | -11.02 |
| BI.1-58 | $c-C_3H^\bullet + H_3O^+ \longrightarrow H_2COH^+ + C_2H^\bullet$ | -9.97 |
| BI.1-59 | $CH^+ + CH_2CO \longrightarrow H_2COH^+ + C_2$ | -7.94 |
| BI.1-60 | $H_3O^+ + CH_2NH \longrightarrow H_2COH^+ + NH_3$ | -6.35 |
| BI.1-61 | $H_2CO + H_3O^+ \longrightarrow H_2COH^+ + H_2O$ | -5.35 |
| BI.1-62 | $HCO^+ + CH_2NH \longrightarrow H_2COH^+ + HNC$ | -4.58 |
| BI.1-63 | $HOC^+ + l-C_3H_2 \longrightarrow H_2COH^+ + C_3$ | -2.43 |
| BI.1-64 | $\bullet CH_3 + HOCO^+ \longrightarrow H_2COH^+ + HCO^\bullet$ | 1.81 |
| BI.1-65 | $H_2CO + HCNH^+ \longrightarrow H_2COH^+ + HCN$ | 1.93 |
| BI.1-66 | $\bullet NH_2 + HOCO^+ \longrightarrow H_2COH^+ + NO^\bullet$ | 3.48 |
| BI.1-67 | $HCNH^+ + HCOOH \longrightarrow H_2COH^+ + HNCO$ | 5.51 |
| BI.1-68 | $H_3O^+ + C_4H^\bullet \longrightarrow H_2COH^+ + c-C_3H^\bullet$ | 5.53 |
| BI.1-69 | $H_2O^{*+} + H_2CN^\bullet \longrightarrow H_2COH^+ + NH$ | 5.61 |
| BI.1-70 | $H_3O^+ + C_4H^\bullet \longrightarrow H_2COH^+ + l-C_3H^\bullet$ | 6.57 |
| BI.1-71 | $H_3O^+ + CH_2CO \longrightarrow H_2COH^+ + H_2CO$ | 10.27 |
| BI.1-72 | $HOC^+ + c-C_3H_2 \longrightarrow H_2COH^+ + C_3$ | 11.0 |
| BI.1-73 | $H_3^+ + CH_2CO \longrightarrow H_2COH^+ + CH_2$ | 11.58 |
| BI.1-74 | $H_3O^+ + HNCC_3 \longrightarrow H_2COH^+ + HCCN$ | 12.01 |
| BI.1-75 | $H_2CN^\bullet + H_3O^+ \longrightarrow H_2COH^+ + \bullet NH_2$ | 13.49 |
| BI.1-76 | $H_2CO + HCNH^+ \longrightarrow H_2COH^+ + HNC$ | 15.45 |
| BI.1-77 | $HOCO^+ + CH_4 \longrightarrow H_2COH^+ + H_2CO$ | 18.01 |
| BI.1-78 | $H_3O^+ + CH_2CN^\bullet \longrightarrow H_2COH^+ + H_2CN^\bullet$ | 20.53 |
| BI.1-79 | $HCO^+ + H_2CN^\bullet \longrightarrow H_2COH^+ + CN^\bullet$ | 21.17 |
| BI.1-80 | $H_2O^{*+} + C_2H_2 \longrightarrow H_2COH^+ + \bullet CH$ | 22.27 |
| BI.1-81 | $H_3^+ + C_3O \longrightarrow H_2COH^+ + C_2$ | 22.42 |
| BI.1-82 | $HCO^\bullet + H_3O^+ \longrightarrow H_2COH^+ + \bullet OH$ | 24.98 |
| BI.1-83 | $C_3 + H_3O^+ \longrightarrow H_2COH^+ + C_2$ | 25.68 |
| BI.1-84 | $N_2H^+ + HCOOH \longrightarrow H_2COH^+ + N_2O$ | 30.46 |
| BI.1-85 | $C_2H^\bullet + H_3O^+ \longrightarrow H_2COH^+ + \bullet CH$ | 31.63 |
| BI.1-86 | $CO^{*+} + CH_4 \longrightarrow H_2COH^+ + \bullet CH$ | 31.96 |
| BI.1-87 | $HCO^+ + l-C_3H_2 \longrightarrow H_2COH^+ + C_3$ | 35.41 |
| BI.1-88 | $H_3O^+ + HC_2NC \longrightarrow H_2COH^+ + HCCN$ | 37.14 |
| BI.1-89 | $HCO^\bullet + HCNH^+ \longrightarrow H_2COH^+ + CN^\bullet$ | 39.92 |

Tabla E.5: Continuación de la Tabla

| Nombre | Reacción | ΔG kcal mol ⁻¹ |
|----------|---|-----------------------------------|
| BI.1-90 | $\text{HOC}^+ + \bullet\text{CH}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+ + \bullet\text{CH}$ | 40.92 |
| BI.1-91 | $\text{HOC}^+ + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+ + {}^3\text{CH}_2$ | 45.98 |
| BI.1-92 | $\text{HCO}^+ + c\text{-C}_3\text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+ + \text{C}_3$ | 48.83 |
| BI.1-93 | $\text{C}_3\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+ + \text{C}_2\text{O}$ | 55.07 |
| BI.1-94 | $\text{HOC}^+ + \text{CH}_2\text{CO} \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+ + \text{C}_2\text{O}$ | 55.23 |
| BI.1-95 | $\text{H}_3^+ + \text{HNCO} \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+ + \text{NH}$ | 61.4 |
| BI.1-96 | $\text{HOCO}^+ + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+ + \text{HNO}$ | 62.89 |
| BI.1-97 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HC}_3\text{N} \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+ + \text{HCCN}$ | 63.29 |
| BI.1-98 | $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+ + \text{CH}_2$ | 64.2 |
| BI.1-99 | $\text{HOC}^+ + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+ + \text{NH}$ | 71.24 |
| BI.1-100 | $\text{HOC}^+ + \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+ + \text{C}_2$ | 75.2 |
| BI.1-101 | $\text{HCO}^+ + \bullet\text{CH}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+ + \bullet\text{CH}$ | 78.76 |
| BI.1-102 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HNCO} \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+ + \text{HNO}$ | 79.71 |
| BI.1-103 | $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{HOCO}^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+ + \text{C}_2\text{O}$ | 81.19 |
| BI.1-104 | $\text{HCNH}^+ + \text{CH}_2\text{CO} \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+ + \text{HCCN}$ | 82.42 |
| BI.1-105 | $\text{HCO}^+ + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+ + {}^3\text{CH}_2$ | 83.81 |
| BI.1-106 | $\text{H}_2\text{O} + \text{HOCO}^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+ + {}^3\text{O}_2$ | 85.16 |
| BI.1-107 | $\text{HCO}^+ + \text{CH}_2\text{CO} \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+ + \text{C}_2\text{O}$ | 93.07 |
| BI.1-108 | $\text{HNC} + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+ + \text{NH}$ | 107.31 |
| BI.1-109 | $\text{HCO}^+ + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+ + \text{NH}$ | 109.08 |
| BI.1-110 | $\text{HCO}^+ + \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+ + \text{C}_2$ | 113.03 |
| BI.1-111 | $\text{CO}_2 + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+ + {}^3\text{O}_2$ | 120.59 |
| BI.1-112 | $\text{HCN} + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+ + \text{NH}$ | 120.83 |
| BI.1-113 | $\text{H}_3^+ + \text{HOCO}^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+ + \text{OH}^+$ | 126.92 |
| BI.1-114 | $\text{HCCN} + \text{CH}_2\text{CO} \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+ + \text{C}_3\text{N}^-$ | 127.03 |
| BI.1-115 | $\text{H}_2\text{O} + \text{HCNH}^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+ + \text{NH}$ | 128.11 |
| BI.1-116 | $\text{H}_2\text{CO} + \text{HNC}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+ + \text{C}_3\text{N}^-$ | 128.78 |
| BI.1-117 | $\text{HNCO} + l\text{-C}_3\text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+ + \text{C}_3\text{N}^-$ | 138.49 |
| BI.1-118 | $\text{C}_3\text{O} + \text{CH}_2\text{NH} \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+ + \text{C}_3\text{N}^-$ | 141.15 |
| BI.1-119 | $\text{HNCO} + c\text{-C}_3\text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+ + \text{C}_3\text{N}^-$ | 151.92 |
| BI.1-120 | $\text{HOC}^+ + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+ + \text{OH}^+$ | 153.58 |
| BI.1-121 | $\text{H}_2\text{CO} + \text{HC}_2\text{NC} \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+ + \text{C}_3\text{N}^-$ | 153.9 |
| BI.1-122 | $\text{CH}_2\text{CO} + l\text{-C}_3\text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+ + \text{C}_4\text{H}^-$ | 156.7 |
| BI.1-123 | $c\text{-C}_3\text{H}_2 + \text{CH}_2\text{CO} \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+ + \text{C}_4\text{H}^-$ | 170.12 |
| BI.1-124 | $\text{H}_2\text{CO} + \text{HC}_3\text{N} \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+ + \text{C}_3\text{N}^-$ | 180.05 |
| BI.1-125 | $\text{HCO}^+ + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+ + \text{OH}^+$ | 191.41 |

Tabla E.6: Reacciones químicas para la producción de metanol (ruta BI.2-i) después de aplicar el criterio C1

| Nombre | Reacción | ΔG kcal mol ⁻¹ |
|--------|---|-----------------------------------|
| BI.2-1 | $\text{H}_2\text{COH}^+ + {}^3\text{C}_5\text{H}^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_5$ | -126.36 |
| BI.2-2 | $\text{CH}_2\text{NH} + \text{H}_2\text{COH}^+ \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HCNH}^+$ | -13.24 |
| BI.2-3 | $\text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{COH}^+ \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HCO}^+$ | 6.8 |
| BI.2-4 | $\text{H}_2\text{COH}^+ + \text{HCOOH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HOCO}^+$ | 15.44 |
| BI.2-5 | $\text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{COH}^+ \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HOC}^+$ | 44.63 |
| BI.2-6 | $\text{HCO}^\bullet + \text{H}_2\text{COH}^+ \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}^{\bullet+}$ | 69.79 |
| BI.2-7 | $3\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{COH}^+ \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}^+$ | 73.84 |
| BI.2-8 | $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{COH}^+ \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{OH}^+$ | 203.56 |

Tabla E.7: Reacciones para la producción de metanol (ruta BII.1-i) después de aplicar el criterio C1

| Nombre | Reacción | ΔG kcal mol ⁻¹ |
|---------|--|-----------------------------------|
| BII.1-1 | $\text{H}_2\text{O} + \text{C}_4\text{H}^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{O}^- + \text{C}_3$ | 114.67 |
| BII.1-2 | $\text{C}_4\text{H}^- + \text{CH}_2\text{CO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{O}^- + \text{C}_5$ | 127.75 |

Tabla E.8: Reacciones para la producción de metanol (ruta BIII.1-i) después de aplicar el criterio C1

| Nombre | Reacción | ΔG kcal mol ⁻¹ |
|-----------|--|-----------------------------------|
| BIII.1-1 | $\text{OH}^+ + \text{c-C}_2\text{H}_4\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{CO}$ | -239.21 |
| BIII.1-2 | $\text{OH}^+ + \text{CH}_2\text{CHOH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{CO}$ | -222.70 |
| BIII.1-3 | $\text{OH}^+ + \text{CH}_3\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{CO}$ | -212.13 |
| BIII.1-4 | $\text{OH}^+ + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+$ | -205.93 |
| BIII.1-5 | $\text{H}_2\text{O}^{\bullet+} + \bullet\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+$ | -129.11 |
| BIII.1-6 | ${}^3\text{CH}_2 + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+$ | -98.33 |
| BIII.1-7 | $\text{H}_3^+ + \text{H}_2\text{CO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+$ | -97.02 |
| BIII.1-8 | $\text{OH}^+ + \text{CH}_3\text{NH}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{NH}$ | -93.98 |
| BIII.1-9 | $\text{OH}^+ + \text{CH}_3\text{CCH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{C}_2$ | -73.71 |
| BIII.1-10 | $\text{H}_2\text{O}^{\bullet+} + \text{c-C}_2\text{H}_4\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{HCO}^\bullet$ | -73.00 |
| BIII.1-11 | $\text{HOC}^+ + \text{CH}_3\text{NH}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{HCN}$ | -61.23 |
| BIII.1-12 | $\text{H}_2\text{O}^{\bullet+} + \text{CH}_2\text{CHOH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{HCO}^\bullet$ | -56.50 |
| BIII.1-13 | $\text{CO}^{\bullet+} + \text{CH}_3\text{NH}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{CN}^\bullet$ | -48.41 |
| BIII.1-14 | $\text{HOC}^+ + \text{CH}_3\text{NH}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{HNC}$ | -47.71 |
| BIII.1-15 | $\text{H}_2\text{O}^{\bullet+} + \text{CH}_3\text{NH}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \bullet\text{NH}_2$ | -46.16 |
| BIII.1-16 | $\text{H}_2\text{O}^{\bullet+} + \text{CH}_3\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{HCO}^\bullet$ | -45.92 |
| BIII.1-17 | $\text{CH}^+ + \text{c-C}_2\text{H}_4\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{C}_2$ | -38.13 |
| BIII.1-18 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{NCN} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{N}_2$ | -37.65 |
| BIII.1-19 | $\text{H}_2\text{O}^{\bullet+} + \text{CH}_3\text{NC} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{CN}^\bullet$ | -31.07 |
| BIII.1-20 | $\text{H}_2\text{O}^{\bullet+} + \text{NH}_2\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{NO}^\bullet$ | -28.74 |
| BIII.1-21 | $\text{HOCO}^+ + \text{CH}_3\text{NH}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{HNCO}$ | -28.46 |
| BIII.1-22 | $\text{H}_2\text{O}^{\bullet+} + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{H}^\bullet$ | -25.51 |
| BIII.1-23 | $\text{HCO}^+ + \text{CH}_3\text{NH}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{HCN}$ | -23.40 |
| BIII.1-24 | $\text{CH}^+ + \text{CH}_2\text{CHOH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{C}_2$ | -21.63 |
| BIII.1-25 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_2\text{CO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{CO}$ | -20.75 |
| BIII.1-26 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{c-C}_2\text{H}_4\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{H}_2\text{CO}$ | -19.92 |
| BIII.1-27 | $\text{H}_3^+ + \text{c-C}_2\text{H}_4\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{CH}_2$ | -18.61 |
| BIII.1-28 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{NC} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{HCN}$ | -15.97 |

Tabla E.8: Continuación de la Tabla

| Nombre | Reacción | ΔG kcal mol ⁻¹ |
|-----------|---|-----------------------------------|
| BIII.1-29 | $\text{HOCO}^+ + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{CO}$ | -13.01 |
| BIII.1-30 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{NH}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{NH}_3$ | -11.64 |
| BIII.1-31 | $\text{CH}^+ + \text{CH}_3\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{C}_2$ | -11.05 |
| BIII.1-32 | $\text{HCO}^+ + \text{CH}_3\text{NH}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{HNC}$ | -9.88 |
| BIII.1-33 | $\text{H}_2\text{O}^{\bullet+} + \text{CH}_3\text{CN} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{CN}^\bullet$ | -7.40 |
| BIII.1-34 | $\text{H}_2\text{O}^{\bullet+} + \text{CH}_3\text{CCH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{C}_2\text{H}^\bullet$ | -4.70 |
| BIII.1-35 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_2\text{CHOH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{H}_2\text{CO}$ | -3.42 |
| BIII.1-36 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{NC} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{HNC}$ | -2.45 |
| BIII.1-37 | $\text{H}_3^+ + \text{CH}_2\text{CHOH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + {}^3\text{CH}_2$ | -2.11 |
| BIII.1-38 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{CCH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{C}_2\text{H}_2$ | 4.66 |
| BIII.1-39 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{H}_2\text{CO}$ | 7.16 |
| BIII.1-40 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{CN} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{HCN}$ | 7.69 |
| BIII.1-41 | $\text{H}_3^+ + \text{CH}_3\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + {}^3\text{CH}_2$ | 8.47 |
| BIII.1-42 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{H}_2$ | 10.78 |
| BIII.1-43 | ${}^\bullet\text{CH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{H}^\bullet$ | 11.37 |
| BIII.1-44 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{CN} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{HNC}$ | 21.21 |
| BIII.1-45 | $\text{HOC}^+ + \text{c-C}_2\text{H}_4\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{C}_2\text{O}$ | 25.04 |
| BIII.1-46 | $\text{HOCO}^+ + \text{CH}_3\text{CCH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{C}_3\text{O}$ | 30.79 |
| BIII.1-47 | $\text{H}_2\text{O}^{\bullet+} + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{CH}^\bullet$ | 33.31 |
| BIII.1-48 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{l-H}_2\text{C}_4 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{C}_3$ | 34.52 |
| BIII.1-49 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_2\text{CN}^\bullet \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{CN}^\bullet$ | 38.55 |
| BIII.1-50 | $\text{H}_3^+ + \text{HC}_2\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{C}_2$ | 39.52 |
| BIII.1-51 | $\text{HOC}^+ + \text{CH}_2\text{CHOH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{C}_2\text{O}$ | 41.54 |
| BIII.1-52 | $\text{H}_3^+ + \text{NH}_2\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{NH}$ | 46.88 |
| BIII.1-53 | $\text{HOC}^+ + \text{CH}_3\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{C}_2\text{O}$ | 52.12 |
| BIII.1-54 | $\text{HCNH}^+ + \text{c-C}_2\text{H}_4\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{HCCN}$ | 52.23 |
| BIII.1-55 | $\text{HOC}^+ + \text{CH}_3\text{CCH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{C}_3$ | 54.18 |
| BIII.1-56 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{l-C}_3\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{C}_2$ | 57.94 |
| BIII.1-57 | $\text{HCO}^+ + \text{c-C}_2\text{H}_4\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{C}_2\text{O}$ | 62.87 |
| BIII.1-58 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_2\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{HNO}$ | 65.19 |
| BIII.1-59 | $\text{HCNH}^+ + \text{CH}_2\text{CHOH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{HCCN}$ | 68.73 |
| BIII.1-60 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{c-C}_3\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{C}_2$ | 71.37 |
| BIII.1-61 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HC}_2\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{C}_2\text{O}$ | 72.17 |
| BIII.1-62 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + {}^3\text{CH}_2$ | 75.24 |
| BIII.1-63 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_2\text{CHCN} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{HCCN}$ | 75.88 |
| BIII.1-64 | $\text{HCNH}^+ + \text{CH}_3\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{HCCN}$ | 79.31 |
| BIII.1-65 | $\text{HCO}^+ + \text{CH}_2\text{CHOH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{C}_2\text{O}$ | 79.38 |
| BIII.1-66 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HC}_4\text{H} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{C}_3$ | 79.91 |
| BIII.1-67 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCOOH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + {}^3\text{O}_2$ | 85.31 |
| BIII.1-68 | $\text{HOC}^+ + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{C}_2$ | 86.24 |
| BIII.1-69 | $\text{HCO}^+ + \text{CH}_3\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{C}_2\text{O}$ | 89.95 |
| BIII.1-70 | $\text{HCO}^+ + \text{CH}_3\text{CCH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{C}_3$ | 92.02 |
| BIII.1-71 | $\text{HOCO}^+ + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{C}_2\text{O}$ | 92.23 |
| BIII.1-72 | $\text{HCCN} + \text{c-C}_2\text{H}_4\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{C}_3\text{N}^-$ | 96.84 |
| BIII.1-73 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_2\text{NH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{NH}$ | 99.58 |
| BIII.1-74 | $\text{HCCN} + \text{CH}_2\text{CHOH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{C}_3\text{N}^-$ | 113.34 |
| BIII.1-75 | $\text{HCCN} + \text{CH}_3\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{C}_3\text{N}^-$ | 123.92 |
| BIII.1-76 | $\text{l-C}_3\text{H}_2 + \text{NH}_2\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{C}_3\text{N}^-$ | 123.97 |
| BIII.1-77 | $\text{HCO}^+ + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{C}_2$ | 124.07 |
| BIII.1-78 | $\text{l-C}_3\text{H}_2 + \text{c-C}_2\text{H}_4\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{C}_4\text{H}^-$ | 126.51 |
| BIII.1-79 | $\text{C}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{NH}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{C}_3\text{N}^-$ | 135.86 |
| BIII.1-80 | $\text{c-C}_3\text{H}_2 + \text{NH}_2\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{C}_3\text{N}^-$ | 137.40 |
| BIII.1-81 | $\text{c-C}_3\text{H}_2 + \text{c-C}_2\text{H}_4\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{C}_4\text{H}^-$ | 139.93 |

Tabla E.8: Continuación de la Tabla

| Nombre | Reacción | ΔG kcal mol ⁻¹ |
|------------|--|-----------------------------------|
| BIII.1-82 | $1-C_3H_2 + CH_2CHOH \longrightarrow CH_3OH_2^+ + C_4H^-$ | 143.01 |
| BIII.1-83 | $1-C_3H_2 + CH_3CHO \longrightarrow CH_3OH_2^+ + C_4H^-$ | 153.59 |
| BIII.1-84 | $c-C_3H_2 + CH_2CHOH \longrightarrow CH_3OH_2^+ + C_4H^-$ | 156.43 |
| BIII.1-85 | $CH_2NH + HC_2CHO \longrightarrow CH_3OH_2^+ + C_3N^-$ | 158.25 |
| BIII.1-86 | $1-H_2C_4 + c-C_2H_4O \longrightarrow CH_3OH_2^+ + {}^3C_5H^-$ | 159.06 |
| BIII.1-87 | $c-C_3H_2 + CH_3CHO \longrightarrow CH_3OH_2^+ + C_4H^-$ | 167.01 |
| BIII.1-88 | $1-H_2C_4 + CH_2CHOH \longrightarrow CH_3OH_2^+ + {}^3C_5H^-$ | 175.56 |
| BIII.1-89 | $CH_2CO + CH_3NC \longrightarrow CH_3OH_2^+ + C_3N^-$ | 181.28 |
| BIII.1-90 | $HC_2CHO + CH_2CHCN \longrightarrow CH_3OH_2^+ + C_5N^-$ | 184.71 |
| BIII.1-91 | $1-H_2C_4 + CH_3CHO \longrightarrow CH_3OH_2^+ + {}^3C_5H^-$ | 186.14 |
| BIII.1-92 | $H_2CO + CH_2CHCN \longrightarrow CH_3OH_2^+ + C_3N^-$ | 192.64 |
| BIII.1-93 | $HNCO + CH_3CCH \longrightarrow CH_3OH_2^+ + C_3N^-$ | 195.10 |
| BIII.1-94 | $C_2H_4 + HC_2CHO \longrightarrow CH_3OH_2^+ + C_4H^-$ | 201.93 |
| BIII.1-95 | $c-C_2H_4O + HC_4H \longrightarrow CH_3OH_2^+ + 3 {}^3C_5H^-$ | 204.45 |
| BIII.1-96 | $CH_2CO + CH_3CN \longrightarrow CH_3OH_2^+ + C_3N^-$ | 204.95 |
| BIII.1-97 | $CH_2CO + CH_3CCH \longrightarrow CH_3OH_2^+ + C_4H^-$ | 213.31 |
| BIII.1-98 | $CH_2CHOH + HC_4H \longrightarrow CH_3OH_2^+ + {}^3C_5H^-$ | 220.96 |
| BIII.1-99 | $HC_2CHO + CH_3CCH \longrightarrow CH_3OH_2^+ + {}^3C_5H^-$ | 225.86 |
| BIII.1-100 | $CH_3CHO + HC_4H \longrightarrow CH_3OH_2^+ + {}^3C_5H^-$ | 231.53 |

Tabla E.9: Reacciones para la producción de metanol (ruta BIII.2-i) después de aplicar el criterio C1

| Nombre | Reacción | ΔG kcal mol ⁻¹ |
|-----------|--|-----------------------------------|
| BIII.2-1 | $C_4H^- + CH_3OH_2^+ \longrightarrow CH_3OH + HC_4H$ | -184.14 |
| BIII.2-2 | $C_6H^- + CH_3OH_2^+ \longrightarrow CH_3OH + HC_6H$ | -176.57 |
| BIII.2-3 | $CH_3OH_2^+ + C_3N^- \longrightarrow CH_3OH + HC_3N$ | -170.11 |
| BIII.2-4 | $C_5N^- + CH_3OH_2^+ \longrightarrow CH_3OH + HC_5N$ | -165.68 |
| BIII.2-5 | $CH_3OH_2^+ + C_3N^- \longrightarrow CH_3OH + HC_2NC$ | -143.96 |
| BIII.2-6 | $C_4H^- + CH_3OH_2^+ \longrightarrow CH_3OH + 1-H_2C_4$ | -138.74 |
| BIII.2-7 | $C_6H^- + CH_3OH_2^+ \longrightarrow CH_3OH + H_2C_6$ | -126.50 |
| BIII.2-8 | $CH_3OH_2^+ + C_3N^- \longrightarrow CH_3OH + HNC_3$ | -118.84 |
| BIII.2-9 | $HNC_3 + CH_3OH_2^+ \longrightarrow CH_3OH + HC_3NH^+$ | -50.97 |
| BIII.2-10 | $HC_2NC + CH_3OH_2^+ \longrightarrow CH_3OH + HC_3NH^+$ | -25.84 |
| BIII.2-11 | $HNC + CH_3OH_2^+ \longrightarrow CH_3OH + HCNH^+$ | -5.51 |
| BIII.2-12 | $HC_3N + CH_3OH_2^+ \longrightarrow CH_3OH + HC_3NH^+$ | 0.31 |
| BIII.2-13 | $HCN + CH_3OH_2^+ \longrightarrow CH_3OH + HCNH^+$ | 8.01 |
| BIII.2-14 | $H_2O + CH_3OH_2^+ \longrightarrow CH_3OH + H_3O^+$ | 15.29 |
| BIII.2-15 | $CO + CH_3OH_2^+ \longrightarrow CH_3OH + HCO^+$ | 37.81 |
| BIII.2-16 | $\bullet OH + CH_3OH_2^+ \longrightarrow CH_3OH + H_2O^{\bullet+}$ | 38.04 |
| BIII.2-17 | $CO_2 + CH_3OH_2^+ \longrightarrow CH_3OH + HOCO^+$ | 50.73 |
| BIII.2-18 | $N_2 + CH_3OH_2^+ \longrightarrow CH_3OH + N_2H^+$ | 61.62 |
| BIII.2-19 | $CO + CH_3OH_2^+ \longrightarrow CH_3OH + HOC^+$ | 75.65 |
| BIII.2-20 | $H_2 + CH_3OH_2^+ \longrightarrow CH_3OH + H_3^+$ | 78.52 |

Tabla E.10: Reacciones para la producción de metanol (ruta BIV.1-i) después de aplicar el criterio C1

| Nombre | Reacción | ΔG kcal mol ⁻¹ |
|---------|---|-----------------------------------|
| BIV.1-1 | $C_4H^- + c-C_2H_4O \longrightarrow CH_3OH_2 + C_5$ | 187.71 |
| BIV.1-2 | $C_4H^- + CH_2CHOH \longrightarrow CH_3OH_2 + C_5$ | 204.21 |
| BIV.1-3 | $C_4H^- + CH_3CHO \longrightarrow CH_3OH_2 + C_5$ | 214.79 |

Tabla E.11: Reacciones para la producción de metanol (ruta BV.1-i) después de aplicar el criterio C1

| Nombre | Reacción | ΔG kcal mol ⁻¹ |
|---------|--|-----------------------------------|
| BV.1-1 | $H_2O^{*+} + C_4H^- \longrightarrow \cdot CH_2OH + C_3$ | -149.54 |
| BV.1-2 | $\cdot OH + {}^3CH_2 \longrightarrow \cdot CH_2OH$ | -105.61 |
| BV.1-3 | $\cdot CH + H_2O \longrightarrow \cdot CH_2OH$ | -86.43 |
| BV.1-4 | $HNO + \dot{H}_2CN \longrightarrow \cdot CH_2OH + N_2$ | -85.27 |
| BV.1-5 | $H_3O^+ + C_4H^- \longrightarrow \cdot CH_2OH + c-C_3H^*$ | -84.82 |
| BV.1-6 | $H_3O^+ + C_4H^- \longrightarrow \cdot CH_2OH + l-C_3H^*$ | -83.77 |
| BV.1-7 | $\cdot CH + HCOOH \longrightarrow \cdot CH_2OH + CO$ | -81.62 |
| BV.1-8 | $OH^+ + CH_2CO \longrightarrow \cdot CH_2OH + CO^{*+}$ | -58.27 |
| BV.1-9 | $N_2O + \cdot CH_3 \longrightarrow \cdot CH_2OH + N_2$ | -57.13 |
| BV.1-10 | $NO \cdot + CH_2NH \longrightarrow \cdot CH_2OH + N_2$ | -45.70 |
| BV.1-11 | $OH \cdot + H_2NCN \longrightarrow \cdot CH_2OH + N_2$ | -44.94 |
| BV.1-12 | $H_2O^{*+} + CH_2CO \longrightarrow \cdot CH_2OH + HCO^+$ | -28.25 |
| BV.1-13 | $\cdot OH + CH_2\dot{C}O \longrightarrow \cdot CH_2OH + CO$ | -28.03 |
| BV.1-14 | $H \cdot + H_2CO \longrightarrow \cdot CH_2OH$ | -27.54 |
| BV.1-15 | $H_2O^{*+} + H_2NCN \longrightarrow \cdot CH_2OH + N_2H^+$ | -21.36 |
| BV.1-16 | $\cdot NH_2 + HNCO \longrightarrow \cdot CH_2OH + N_2$ | -19.05 |
| BV.1-17 | $NH + HCOOH \longrightarrow \cdot CH_2OH + NO \cdot$ | -18.51 |
| BV.1-18 | $HCO \cdot + HCOOH \longrightarrow \cdot CH_2OH + CO_2$ | -17.58 |
| BV.1-19 | $HCO \cdot + H_2CO \longrightarrow \cdot CH_2OH + CO$ | -13.32 |
| BV.1-20 | $NH + CH_2\dot{C}O \longrightarrow \cdot CH_2OH + \cdot CN$ | -12.70 |
| BV.1-21 | $H_2 + HCO \cdot \longrightarrow \cdot CH_2OH$ | -10.74 |
| BV.1-22 | $\cdot NH_2 + CH_2CO \longrightarrow \cdot CH_2OH + HCN$ | -5.49 |
| BV.1-23 | $l-C_3H^* + HCOOH \longrightarrow \cdot CH_2OH + C_3O$ | -5.41 |
| BV.1-24 | $c-C_3H^* + HCOOH \longrightarrow \cdot CH_2OH + C_3O$ | -4.36 |
| BV.1-25 | ${}^3O_2 + CH_2NH \longrightarrow \cdot CH_2OH + NO \cdot$ | -4.25 |
| BV.1-26 | $HCO \cdot + CH_2NH \longrightarrow \cdot CH_2OH + HCN$ | -3.55 |
| BV.1-27 | $H_2CN \cdot + H_2CO \longrightarrow \cdot CH_2OH + HCN$ | -2.27 |
| BV.1-28 | $CH^+ + HCOOH \longrightarrow \cdot CH_2OH + CO_2^+$ | -1.33 |
| BV.1-29 | $H_2CN \cdot + HCOOH \longrightarrow \cdot CH_2OH + HNCO$ | 1.32 |
| BV.1-30 | ${}^3CH_2 + HCOOH \longrightarrow \cdot CH_2OH + HCO \cdot$ | 2.71 |
| BV.1-31 | $C_2O + NH_3 \longrightarrow \cdot CH_2OH + CN \cdot$ | 3.31 |
| BV.1-32 | $\cdot OH + CH_4 \longrightarrow \cdot CH_2OH + H_2$ | 3.49 |
| BV.1-33 | $\cdot OH + \cdot CH_3 \longrightarrow \cdot CH_2OH + H \cdot$ | 4.09 |
| BV.1-34 | $\cdot NH_2 + CH_2CO \longrightarrow \cdot CH_2OH + HNC$ | 8.03 |
| BV.1-35 | $H_2O^{*+} + CH_2CO \longrightarrow \cdot CH_2OH + HOC^+$ | 9.58 |
| BV.1-36 | $HCO \cdot + CH_2NH \longrightarrow \cdot CH_2OH + HNC$ | 9.97 |
| BV.1-37 | $H_2CN \cdot + H_2CO \longrightarrow \cdot CH_2OH + HNC$ | 11.25 |
| BV.1-38 | ${}^3CH_2 + H_2O \longrightarrow \cdot CH_2OH + H \cdot$ | 12.13 |
| BV.1-39 | $H_3O^+ + CH_2CN \cdot \longrightarrow \cdot CH_2OH + HCNH^+$ | 16.33 |
| BV.1-40 | $\cdot CH_3 + HOCO^+ \longrightarrow \cdot CH_2OH + HCO^+$ | 16.36 |
| BV.1-41 | $H_2O + \cdot CH_3 \longrightarrow \cdot CH_2OH + H_2$ | 17.63 |
| BV.1-42 | $HNO + H_2CO \longrightarrow \cdot CH_2OH + NO \cdot$ | 19.02 |
| BV.1-43 | $\cdot CH_3 + HNCO \longrightarrow \cdot CH_2OH + HCN$ | 21.42 |

Tabla E.11: Continuación de la Tabla

| Nombre | Reacción | ΔG kcal mol ⁻¹ |
|---------|--|-----------------------------------|
| BV.1-44 | $\text{HNO} + \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{CN}\cdot$ | 21.61 |
| BV.1-45 | ${}^3\text{O}_2 + \text{CH}_4 \longrightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH} + \cdot\text{OH}$ | 23.05 |
| BV.1-46 | $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{CN}\cdot \longrightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{HCN}$ | 23.61 |
| BV.1-47 | $\cdot\text{CH}_3 + \text{HCOOH} \longrightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{CO}$ | 25.01 |
| BV.1-48 | $\cdot\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{CO} \longrightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_2$ | 28.24 |
| BV.1-49 | $\text{CO}_2 + \cdot\text{CH}_3 \longrightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{CO}$ | 29.27 |
| BV.1-50 | $\cdot\text{OH} + \cdot\text{CH}_2\text{CN} \longrightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{CN}\cdot$ | 31.26 |
| BV.1-51 | $\text{H}_2\text{O} + \text{HCCN} \longrightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{CN}\cdot$ | 32.99 |
| BV.1-52 | $\text{HNO} + \text{CH}_4 \longrightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH} + \cdot\text{NH}_2$ | 33.55 |
| BV.1-53 | $\cdot\text{CH}_3 + \text{HNCO} \longrightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{HNC}$ | 34.94 |
| BV.1-54 | $\text{CH}_2\text{CN}\cdot + \text{CH}_2\text{CO} \longrightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{HC}_3\text{N}$ | 35.46 |
| BV.1-55 | $\text{HCO}\cdot + \text{H}_2\text{CN}\cdot \longrightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{CN}\cdot$ | 35.72 |
| BV.1-56 | $\text{CH}_2 + \text{HNCO} \longrightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{CN}\cdot$ | 37.11 |
| BV.1-57 | $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{CN}\cdot \longrightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{HNC}$ | 37.13 |
| BV.1-58 | $\text{C}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{CO}^{\cdot+}$ | 40.07 |
| BV.1-59 | $\text{C}_2\text{O} + \text{CH}_4 \longrightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{C}_2\text{H}\cdot$ | 40.40 |
| BV.1-60 | $\text{H}_2\text{O}^{\cdot+} + \text{CH}_4 \longrightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_3^+$ | 43.98 |
| BV.1-61 | $\text{H}_2\text{CO} + \text{l-C}_3\text{H}\cdot \longrightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{C}_3$ | 47.18 |
| BV.1-62 | $\text{C}_2\text{O} + \cdot\text{CH}_3 \longrightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{C}_2$ | 48.20 |
| BV.1-63 | $\text{c-C}_3\text{H}\cdot + \text{H}_2\text{CO} \longrightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{C}_3$ | 48.22 |
| BV.1-64 | $\text{CH}_2\text{CO} + \text{CH}_2\text{NH} \longrightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_2\text{CN}\cdot$ | 48.33 |
| BV.1-65 | $\text{CH}_2 + \text{CH}_2\text{CO} \longrightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{C}_2\text{H}\cdot$ | 49.66 |
| BV.1-66 | $\text{HCO}\cdot + \text{l-C}_3\text{H}_2 \longrightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{C}_3$ | 49.96 |
| BV.1-67 | $\cdot\text{OH} + \text{l-C}_3\text{H}_2 \longrightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{C}_2$ | 50.66 |
| BV.1-68 | $\cdot\text{CH}_3 + \text{HOCO}^+ \longrightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{HOC}^+$ | 54.20 |
| BV.1-69 | $\text{HCCN} + \text{CH}_2\text{CO} \longrightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{C}_3\text{N}\cdot$ | 56.13 |
| BV.1-70 | $\text{H}_2\text{O} + \text{l-C}_3\text{H}_2 \longrightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{C}_2\text{H}\cdot$ | 56.99 |
| BV.1-71 | $\text{CH}_2 + \text{HOCO}^{\cdot+} \longrightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{CO}^{\cdot+}$ | 57.06 |
| BV.1-72 | $\text{H}_3^+ + \text{HCOOH} \longrightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}^{\cdot+}$ | 57.11 |
| BV.1-73 | $\text{H}_2\text{CO} + \text{HNC}_3 \longrightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{C}_3\text{N}\cdot$ | 57.87 |
| BV.1-74 | $\text{H}_2\text{CO} + \text{CH}_2\text{NH} \longrightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{CN}\cdot$ | 58.59 |
| BV.1-75 | $\text{H}_2\text{O} + \text{C}_4\text{H}\cdot \longrightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{C}_3$ | 59.10 |
| BV.1-76 | $\text{C}_2\text{H}\cdot + \text{HCOOH} \longrightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{C}_2\text{O}$ | 60.68 |
| BV.1-77 | $\text{H}_2\text{CO} + \text{l-C}_3\text{H}_2 \longrightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{c-C}_3\text{H}\cdot$ | 61.61 |
| BV.1-78 | $\text{CH}_2\text{CN}\cdot + \text{CH}_2\text{CO} \longrightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{HC}_2\text{NC}$ | 61.61 |
| BV.1-79 | $\cdot\text{CH} + \text{CH}_2\text{CO} \longrightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{C}_2$ | 62.51 |
| BV.1-80 | $\text{HNO} + \cdot\text{CH}_3 \longrightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{NH}$ | 62.55 |
| BV.1-81 | $\text{H}_2\text{CO} + \text{l-C}_3\text{H}_2 \longrightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{l-C}_3\text{H}\cdot$ | 62.66 |
| BV.1-82 | $\text{HCO}\cdot + \text{c-C}_3\text{H}_2 \longrightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{C}_3$ | 63.39 |
| BV.1-83 | $\cdot\text{OH} + \text{c-C}_3\text{H}_2 \longrightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{C}_2$ | 64.08 |
| BV.1-84 | $\text{CH}_2\text{CO} + \text{l-C}_3\text{H}_2 \longrightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{C}_4\text{H}\cdot$ | 66.36 |
| BV.1-85 | $\cdot\text{NH}_2 + \text{HCOOH} \longrightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{HNO}$ | 67.54 |
| BV.1-86 | $\text{HNCO} + \text{l-C}_3\text{H}_2 \longrightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{C}_3\text{N}\cdot$ | 67.59 |
| BV.1-87 | $\text{C}_2\text{H}\cdot + \text{CH}_2\text{CO} \longrightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{C}_3$ | 68.47 |
| BV.1-88 | $\text{C}_3\text{O} + \text{CH}_2\text{NH} \longrightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{C}_3\text{N}\cdot$ | 70.25 |
| BV.1-89 | $\text{H}_2\text{O} + \text{c-C}_3\text{H}_2 \longrightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{C}_2\text{H}\cdot$ | 70.41 |
| BV.1-90 | ${}^3\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{CO} \longrightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH} + \cdot\text{CH}$ | 71.02 |
| BV.1-91 | $\text{C}_4\text{H}\cdot + \text{CH}_2\text{CO} \longrightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{C}_5$ | 72.19 |
| BV.1-92 | $\text{H}_2\text{CO} + \text{c-C}_3\text{H}_2 \longrightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{c-C}_3\text{H}\cdot$ | 75.03 |
| BV.1-93 | $\text{NH}_3 + \text{CH}_2\text{CO} \longrightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{CN}\cdot$ | 75.21 |
| BV.1-94 | $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{CO} \longrightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{HCO}\cdot$ | 75.49 |
| BV.1-95 | $\text{H}_2\text{CO} + \text{CH}_4 \longrightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH} + \cdot\text{CH}_3$ | 76.07 |
| BV.1-96 | $\text{H}_2\text{CO} + \text{c-C}_3\text{H}_2 \longrightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{l-C}_3\text{H}\cdot$ | 76.08 |
| BV.1-97 | $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{CO} \longrightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}\cdot$ | 76.67 |

Tabla E.11: Continuación de la Tabla

| Nombre | Reacción | ΔG kcal mol ⁻¹ |
|----------|--|-----------------------------------|
| BV.1-98 | $H_2O + CH_2NH \longrightarrow \cdot CH_2OH + \cdot NH_2$ | 77.43 |
| BV.1-99 | $C_3O + \cdot CH_3 \longrightarrow \cdot CH_2OH + C_3$ | 77.60 |
| BV.1-100 | $\cdot OH + HCOOH \longrightarrow \cdot CH_2OH + \cdot O_2$ | 78.03 |
| BV.1-101 | $H_2O + l-C_3H \cdot \longrightarrow \cdot CH_2OH + C_2$ | 78.20 |
| BV.1-102 | $H_2CN \cdot + CH_2CO \longrightarrow \cdot CH_2OH + HCCN$ | 78.23 |
| BV.1-103 | $H_2CO + NH_3 \longrightarrow \cdot CH_2OH + \cdot NH_2$ | 78.43 |
| BV.1-104 | $H_2O + c-C_3H \cdot \longrightarrow \cdot CH_2OH + C_2$ | 79.25 |
| BV.1-105 | $c-C_3H_2 + CH_2CO \longrightarrow \cdot CH_2OH + C_4H \cdot$ | 79.78 |
| BV.1-106 | $\cdot CH_3 + H_3O^+ \longrightarrow \cdot CH_2OH + H_3$ | 80.85 |
| BV.1-107 | $HNCO + c-C_3H_2 \longrightarrow \cdot CH_2OH + C_3N \cdot$ | 81.01 |
| BV.1-108 | $\cdot CH_3 + H_2CO \longrightarrow \cdot CH_2OH + \cdot CH_2$ | 82.17 |
| BV.1-109 | $H_2CO + HC_2NC \longrightarrow \cdot CH_2OH + C_3N \cdot$ | 83.00 |
| BV.1-110 | $C_2H \cdot + H_2CO \longrightarrow \cdot CH_2OH + C_2$ | 83.88 |
| BV.1-111 | $HNC + H_2CO \longrightarrow \cdot CH_2OH + CN \cdot$ | 84.34 |
| BV.1-112 | $HOC^+ + H_2CO \longrightarrow \cdot CH_2OH + CO^{+\cdot}$ | 85.03 |
| BV.1-113 | $CH_3CN \cdot + CH_2CO \longrightarrow \cdot CH_2OH + HNC_3$ | 86.74 |
| BV.1-114 | $H_2CO + CH_2CN \cdot \longrightarrow \cdot CH_2OH + HCCN$ | 88.48 |
| BV.1-115 | $H_2O + H_2CO \longrightarrow \cdot CH_2OH + OH \cdot$ | 90.21 |
| BV.1-116 | $\cdot OH + CH_2NH \longrightarrow \cdot CH_2OH + NH$ | 92.30 |
| BV.1-117 | $H_2O^{+\cdot} + C_2H_2 \longrightarrow \cdot CH_2OH + \cdot CH$ | 92.72 |
| BV.1-118 | $HCO \cdot + \cdot CH_3 \longrightarrow \cdot CH_2OH + \cdot CH$ | 93.31 |
| BV.1-119 | $H_2 + HCOOH \longrightarrow \cdot CH_2OH + \cdot OH$ | 97.59 |
| BV.1-120 | $HCN + H_2CO \longrightarrow \cdot CH_2OH + CN \cdot$ | 97.86 |
| BV.1-121 | $HCO \cdot + CH_4 \longrightarrow \cdot CH_2OH + CH_2$ | 98.37 |
| BV.1-122 | $HNCO + CH_4 \longrightarrow \cdot CH_2OH + H_2CN \cdot$ | 99.76 |
| BV.1-123 | $C_2H \cdot + H_3O^+ \longrightarrow \cdot CH_2OH + \cdot CH$ | 102.08 |
| BV.1-124 | $CO^{+\cdot} + CH_4 \longrightarrow \cdot CH_2OH + \cdot CH$ | 102.41 |
| BV.1-125 | $C_2H_2 + H_2CO \longrightarrow \cdot CH_2OH + C_2H \cdot$ | 103.59 |
| BV.1-126 | $H_2O + HNCO \longrightarrow \cdot CH_2OH + NO \cdot$ | 104.08 |
| BV.1-127 | $\cdot NH_2 + H_2CO \longrightarrow \cdot CH_2OH + NH$ | 105.07 |
| BV.1-128 | $C_3O + CH_4 \longrightarrow \cdot CH_2OH + c-C_3H \cdot$ | 105.44 |
| BV.1-129 | $C_3O + CH_4 \longrightarrow \cdot CH_2OH + l-C_3H \cdot$ | 106.49 |
| BV.1-130 | $HCO \cdot + CH_2CO \longrightarrow \cdot CH_2OH + C_2O$ | 107.62 |
| BV.1-131 | $CO + CH_2NH \longrightarrow \cdot CH_2OH + CN \cdot$ | 107.63 |
| BV.1-132 | $H_2CO + HC_3N \longrightarrow \cdot CH_2OH + C_3N \cdot$ | 109.15 |
| BV.1-133 | $HOC^+ + \cdot CH_3 \longrightarrow \cdot CH_2OH + \cdot CH$ | 111.37 |
| BV.1-134 | $H_2CO + H_3O^+ \longrightarrow \cdot CH_2OH + H_3O^{+\cdot}$ | 112.95 |
| BV.1-135 | $CO_2 + CH_4 \longrightarrow \cdot CH_2OH + HCO \cdot$ | 118.66 |
| BV.1-136 | $NO \cdot + CH_4 \longrightarrow \cdot CH_2OH + NH$ | 119.60 |
| BV.1-137 | $CO_2 + NH_3 \longrightarrow \cdot CH_2OH + NO \cdot$ | 122.70 |
| BV.1-138 | $HCO^+ + H_2CO \longrightarrow \cdot CH_2OH + CO^{+\cdot}$ | 122.87 |
| BV.1-139 | $HCO \cdot + NH_3 \longrightarrow \cdot CH_2OH + NH$ | 123.63 |
| BV.1-140 | $C_2H_2 + CH_2CO \longrightarrow \cdot CH_2OH + c-C_3H \cdot$ | 123.83 |
| BV.1-141 | $H_2O + H_2CN \cdot \longrightarrow \cdot CH_2OH + NH$ | 123.91 |
| BV.1-142 | $C_2H_2 + CH_2CO \longrightarrow \cdot CH_2OH + l-C_3H \cdot$ | 124.88 |
| BV.1-143 | $HCO \cdot + C_2H_2 \longrightarrow \cdot CH_2OH + C_2$ | 127.59 |
| BV.1-144 | $H_2O + C_2H_2 \longrightarrow \cdot CH_2OH + \cdot CH$ | 140.57 |
| BV.1-145 | $HCO^+ + \cdot CH_3 \longrightarrow \cdot CH_2OH + \cdot CH$ | 149.21 |
| BV.1-146 | $H_2 + CH_2CO \longrightarrow \cdot CH_2OH + CH \cdot$ | 151.18 |
| BV.1-147 | $H_2O^{+\cdot} + H_2CO \longrightarrow \cdot CH_2OH + \cdot OH$ | 152.89 |
| BV.1-148 | $CO + CH_4 \longrightarrow \cdot CH_2OH + \cdot CH$ | 182.70 |
| BV.1-149 | $HCO \cdot + H_3O^+ \longrightarrow \cdot CH_2OH + \cdot OH$ | 205.97 |

Tabla E.12: Reacciones para la producción de metanol (ruta BV.2-i) después de aplicar el criterio C1

| Nombre | Reacción | ΔG kcal mol ⁻¹ |
|---------|---|-----------------------------------|
| BV.2-1 | $H^{\bullet} + \bullet CH_2OH \longrightarrow CH_3OH$ | -95.17 |
| BV.2-2 | $HCO^{\bullet} + \bullet CH_2OH \longrightarrow CH_3OH + CO$ | -80.95 |
| BV.2-3 | $H_2CN^{\bullet} + \bullet CH_2OH \longrightarrow CH_3OH + HCN$ | -69.90 |
| BV.2-4 | $H_2CN^{\bullet} + \bullet CH_2OH \longrightarrow CH_3OH + HNC$ | -56.38 |
| BV.2-5 | $HNO + \bullet CH_2OH \longrightarrow CH_3OH + NO^{\bullet}$ | -48.61 |
| BV.2-6 | $\bullet CH_2OH + \bullet CH_3NC \longrightarrow CH_3OH + CH_2CN^{\bullet}$ | -24.29 |
| BV.2-7 | $l-C_3H^{\bullet} + \bullet CH_2OH \longrightarrow CH_3OH + C_3$ | -20.46 |
| BV.2-8 | $c-C_3H^{\bullet} + \bullet CH_2OH \longrightarrow CH_3OH + C_3$ | -19.41 |
| BV.2-9 | $\bullet CH_2OH + HNC_3 \longrightarrow CH_3OH + C_3N^{\bullet}$ | -9.76 |
| BV.2-10 | $\bullet CH_2OH + C_5H^{\bullet} \longrightarrow CH_3OH + C_5$ | -9.75 |
| BV.2-11 | $\bullet CH_2OH + l-H_2C_4 \longrightarrow CH_3OH + C_4H^{\bullet}$ | -9.29 |
| BV.2-12 | $\bullet CH_2OH + CH_2NH \longrightarrow CH_3OH + H_2CN^{\bullet}$ | -9.04 |
| BV.2-13 | $H_2CO + \bullet CH_2OH \longrightarrow CH_3OH + HCO^{\bullet}$ | -7.76 |
| BV.2-14 | $\bullet CH_2OH + l-C_3H_2 \longrightarrow CH_3OH + c-C_3H^{\bullet}$ | -6.02 |
| BV.2-15 | $\bullet CH_2OH + l-C_3H_2 \longrightarrow CH_3OH + l-C_3H^{\bullet}$ | -4.97 |
| BV.2-16 | $\bullet CH_2OH + CH_3CN \longrightarrow CH_3OH + CH_2CN^{\bullet}$ | -0.63 |
| BV.2-17 | ${}^3CH_2 + \bullet CH_2OH \longrightarrow CH_3OH + \bullet CH$ | 3.39 |
| BV.2-18 | $c-C_3H_2 + \bullet CH_2OH \longrightarrow CH_3OH + c-C_3H^{\bullet}$ | 7.40 |
| BV.2-19 | $\bullet CH_2OH + CH_4 \longrightarrow CH_3OH + \bullet CH_3$ | 8.44 |
| BV.2-20 | $c-C_3H_2 + \bullet CH_2OH \longrightarrow CH_3OH + l-C_3H^{\bullet}$ | 8.45 |
| BV.2-21 | $H_2 + \bullet CH_2OH \longrightarrow CH_3OH + H^{\bullet}$ | 9.04 |
| BV.2-22 | $NH_3 + \bullet CH_2OH \longrightarrow CH_3OH + \bullet NH_2$ | 10.80 |
| BV.2-23 | $\bullet CH_3 + \bullet CH_2OH \longrightarrow CH_3OH + CH_2$ | 14.54 |
| BV.2-24 | $\bullet CH_2OH + \bullet HCNC \longrightarrow CH_3OH + C_3N^{\bullet}$ | 15.37 |
| BV.2-25 | $C_2H^{\bullet} + \bullet CH_2OH \longrightarrow CH_3OH + C_2$ | 16.24 |
| BV.2-26 | $HNC + \bullet CH_2OH \longrightarrow CH_3OH + CN^{\bullet}$ | 16.71 |
| BV.2-27 | $HOC^+ + \bullet CH_2OH \longrightarrow CH_3OH + CO^{\bullet+}$ | 17.40 |
| BV.2-28 | $CH_2CN^{\bullet} + \bullet CH_2OH \longrightarrow CH_3OH + HCCN$ | 20.85 |
| BV.2-29 | $H_2O + \bullet CH_2OH \longrightarrow CH_3OH + \bullet OH$ | 22.58 |
| BV.2-30 | $HCN + \bullet CH_2OH \longrightarrow CH_3OH + CN^{\bullet}$ | 30.23 |
| BV.2-31 | $C_2H_2 + \bullet CH_2OH \longrightarrow CH_3OH + C_2H^{\bullet}$ | 35.95 |
| BV.2-32 | $\bullet CH_2OH + HC_4H \longrightarrow CH_3OH + C_4H^{\bullet}$ | 36.10 |
| BV.2-33 | $\bullet NH_2 + \bullet CH_2OH \longrightarrow CH_3OH + NH$ | 37.44 |
| BV.2-34 | $\bullet CH_2OH + \bullet HC_3N \longrightarrow CH_3OH + C_3N^{\bullet}$ | 41.52 |
| BV.2-35 | $H_3O^{\dagger} + \bullet CH_2OH \longrightarrow CH_3OH + H_2O^{\bullet+}$ | 45.32 |
| BV.2-36 | $HCO^+ + \bullet CH_2OH \longrightarrow CH_3OH + CO^{\bullet+}$ | 55.24 |
| BV.2-37 | $H_2O^{\bullet+} + \bullet CH_2OH \longrightarrow CH_3OH + OH^{\dagger}$ | 85.26 |

Tabla E.13: Reacciones químicas para la producción de metanol (ruta BVII.1-i) después de aplicar el criterio C1

| Nombre | Reacción | ΔG kcal mol ⁻¹ |
|----------|---|-----------------------------------|
| BVII.1-1 | $OH^+ + \bullet CH_3 \longrightarrow CH_3OH^{\bullet+}$ | -193.73 |
| BVII.1-2 | ${}^3CH_2 + H_2O^{\bullet+} \longrightarrow CH_3OH^{\bullet+}$ | -123.00 |
| BVII.1-3 | $OH^+ + CH_3NC \longrightarrow CH_3OH^{\bullet+} + CN^{\bullet}$ | -95.68 |
| BVII.1-4 | $OH^+ + NH_2CHO \longrightarrow CH_3OH^{\bullet+} + NO^{\bullet}$ | -93.35 |

Tabla E.13: Continuación de la Tabla

| Nombre | Reacción | ΔG kcal mol ⁻¹ |
|-----------|--|-----------------------------------|
| BVII.1-5 | $\text{OH}^+ + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{\bullet+} + \text{H}^\bullet$ | -90.12 |
| BVII.1-6 | $^\bullet\text{CH} + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{\bullet+}$ | -81.07 |
| BVII.1-7 | $\text{OH}^+ + \text{CH}_3\text{CN} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{\bullet+} + \text{CN}^\bullet$ | -72.01 |
| BVII.1-8 | $\text{H}_3^+ + \text{HCO}^\bullet \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{\bullet+}$ | -68.61 |
| BVII.1-9 | $\text{H}_2\text{O}^{\bullet+} + \text{H}_2\text{NCN} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{\bullet+} + \text{N}_2$ | -62.33 |
| BVII.1-10 | $\text{H}_2\text{O}^{\bullet+} + \text{CH}_2\text{CO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{\bullet+} + \text{CO}$ | -45.42 |
| BVII.1-11 | $\text{H}_2\text{O}^{\bullet+} + \text{CH}_3\text{NC} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{\bullet+} + \text{HCN}$ | -40.65 |
| BVII.1-12 | $\text{OH}^+ + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{\bullet+} + ^\bullet\text{CH}$ | -31.30 |
| BVII.1-13 | $\text{CH}^+ + \text{NH}_2\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{\bullet+} + \text{CN}^\bullet$ | -30.59 |
| BVII.1-14 | $\text{H}_2\text{O}^{\bullet+} + \text{CH}_3\text{NC} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{\bullet+} + \text{HNC}$ | -27.13 |
| BVII.1-15 | $\text{H}_2\text{O}^{\bullet+} + \text{CH}_3\text{CN} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{\bullet+} + \text{HCN}$ | -16.98 |
| BVII.1-16 | $\text{H}_2\text{O}^{\bullet+} + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{\bullet+} + \text{H}_2$ | -13.90 |
| BVII.1-17 | $\text{H}_2\text{O}^{\bullet+} + ^\bullet\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{\bullet+} + \text{H}^\bullet$ | -13.30 |
| BVII.1-18 | $\text{H}_2\text{O}^{\bullet+} + \text{CH}_3\text{CN} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{\bullet+} + \text{HNC}$ | -3.46 |
| BVII.1-19 | $^\bullet\text{CH}_3 + \text{HOCO}^+ \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{\bullet+} + \text{CO}$ | -0.81 |
| BVII.1-20 | $\text{H}_2\text{O}^{\bullet+} + \text{l-H}_2\text{C}_4 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{\bullet+} + \text{C}_3$ | 9.84 |
| BVII.1-21 | $\text{H}_2\text{O}^{\bullet+} + \text{CH}_2\text{CN}^\bullet \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{\bullet+} + \text{CN}^\bullet$ | 13.87 |
| BVII.1-22 | $^3\text{CH}_2 + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{\bullet+} + \text{H}^\bullet$ | 17.48 |
| BVII.1-23 | $\text{H}_3^+ + \text{H}_2\text{CO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{\bullet+} + \text{H}^\bullet$ | 18.80 |
| BVII.1-24 | $^\bullet\text{CH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{\bullet+} + \text{H}_2$ | 22.98 |
| BVII.1-25 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_2\text{CN}^\bullet \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{\bullet+} + \text{HCN}$ | 28.96 |
| BVII.1-26 | $\text{H}_3^+ + \text{NH}_2\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{\bullet+} + ^\bullet\text{NH}_2$ | 30.09 |
| BVII.1-27 | $\text{H}_2\text{O}^{\bullet+} + \text{l-C}_3\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{\bullet+} + \text{C}_2$ | 33.27 |
| BVII.1-28 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCCN} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{\bullet+} + \text{CN}^\bullet$ | 38.34 |
| BVII.1-29 | $\text{H}_3^+ + \text{HCOOH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{\bullet+} + ^\bullet\text{OH}$ | 39.72 |
| BVII.1-30 | $\text{H}_2\text{O}^{\bullet+} + \text{NH}_2\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{\bullet+} + \text{HNO}$ | 40.52 |
| BVII.1-31 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_2\text{CN}^\bullet \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{\bullet+} + \text{HNC}$ | 42.49 |
| BVII.1-32 | $\text{H}_3^+ + \text{HC}_2\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{\bullet+} + \text{C}_2\text{H}^\bullet$ | 43.92 |
| BVII.1-33 | $\text{H}_2\text{O}^{\bullet+} + \text{c-C}_3\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{\bullet+} + \text{C}_2$ | 46.69 |
| BVII.1-34 | $\text{H}_2\text{O}^{\bullet+} + \text{HC}_2\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{\bullet+} + \text{C}_2\text{O}$ | 47.50 |
| BVII.1-35 | $\text{H}_2\text{O}^{\bullet+} + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{\bullet+} + ^3\text{CH}_2$ | 50.57 |
| BVII.1-36 | $\text{HOC}^+ + \text{CH}_2\text{NH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{\bullet+} + \text{CN}^\bullet$ | 52.62 |
| BVII.1-37 | $\text{H}_2\text{O}^{\bullet+} + \text{HC}_4\text{H} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{\bullet+} + \text{C}_3$ | 55.24 |
| BVII.1-38 | $\text{H}_2\text{O}^{\bullet+} + \text{HCOOH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{\bullet+} + ^3\text{O}_2$ | 60.64 |
| BVII.1-39 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{l-C}_3\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{\bullet+} + \text{C}_2\text{H}^\bullet$ | 62.34 |
| BVII.1-40 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_4\text{H}^\bullet \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{\bullet+} + \text{C}_3$ | 64.46 |
| BVII.1-41 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{l-H}_2\text{C}_4 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{\bullet+} + \text{c-C}_3\text{H}^\bullet$ | 74.57 |
| BVII.1-42 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{NC} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{\bullet+} + \text{H}_2\text{CN}^\bullet$ | 74.57 |
| BVII.1-43 | $\text{H}_2\text{O}^{\bullet+} + \text{CH}_2\text{NH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{\bullet+} + ^\bullet\text{NH}$ | 74.91 |
| BVII.1-44 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{l-H}_2\text{C}_4 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{\bullet+} + \text{l-C}_3\text{H}^\bullet$ | 75.62 |
| BVII.1-45 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{c-C}_3\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{\bullet+} + \text{C}_2\text{H}^\bullet$ | 75.77 |
| BVII.1-46 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_2\text{CO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{\bullet+} + \text{HCO}^\bullet$ | 80.85 |
| BVII.1-47 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{\bullet+} + ^\bullet\text{CH}_3$ | 81.35 |
| BVII.1-48 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_2\text{NH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{\bullet+} + ^\bullet\text{NH}_2$ | 82.78 |
| BVII.1-49 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{l-C}_3\text{H}^\bullet \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{\bullet+} + \text{C}_2$ | 83.56 |
| BVII.1-50 | $\text{C-C}_3\text{H}^\bullet + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{\bullet+} + \text{C}_2$ | 84.61 |
| BVII.1-51 | $\text{HOCO}^+ + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{\bullet+} + \text{HCO}^\bullet$ | 88.58 |
| BVII.1-52 | $\text{CO}^{\bullet+} + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{\bullet+} + \text{C}_2$ | 89.48 |
| BVII.1-53 | $\text{HCO}^+ + \text{CH}_2\text{NH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{\bullet+} + \text{CN}^\bullet$ | 90.46 |
| BVII.1-54 | $\text{HOC}^+ + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{\bullet+} + \text{C}_2\text{H}^\bullet$ | 90.64 |
| BVII.1-55 | $\text{HOCO}^+ + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{\bullet+} + \text{NO}^\bullet$ | 92.62 |
| BVII.1-56 | $\text{H}_3^+ + \text{CH}_2\text{CO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{\bullet+} + ^\bullet\text{CH}$ | 93.31 |
| BVII.1-57 | $\text{H}_2\text{CO} + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{\bullet+} + ^\bullet\text{OH}$ | 95.56 |

Tabla E.13: Continuación de la Tabla

| Nombre | Reacción | ΔG kcal mol ⁻¹ |
|-----------|---|-----------------------------------|
| BVII.1-58 | $H_3O^+ + CH_3CN \longrightarrow CH_3OH^{*+} + H_2CN^\bullet$ | 98.23 |
| BVII.1-59 | $H_3O^+ + HNCO \longrightarrow CH_3OH^{*+} + NO^\bullet$ | 109.43 |
| BVII.1-60 | $H_2CO + HCNH^+ \longrightarrow CH_3OH^{*+} + CN^\bullet$ | 110.49 |
| BVII.1-61 | $H_3O^+ + HC_4H \longrightarrow CH_3OH^{*+} + c-C_3H^\bullet$ | 119.96 |
| BVII.1-62 | $H_3O^+ + HC_4H \longrightarrow CH_3OH^{*+} + l-C_3H^\bullet$ | 121.01 |
| BVII.1-63 | $HCNH^+ + HC_2CHO \longrightarrow CH_3OH^{*+} + C_3N^\bullet$ | 121.23 |
| BVII.1-64 | $HC_2CHO + HC_3NH^+ \longrightarrow CH_3OH^{*+} + C_5N^\bullet$ | 122.14 |
| BVII.1-65 | $HOC^+ + CH_4 \longrightarrow CH_3OH^{*+} + \bullet CH$ | 127.70 |
| BVII.1-66 | $HCO^+ + C_2H_4 \longrightarrow CH_3OH^{*+} + C_2H^\bullet$ | 128.47 |
| BVII.1-67 | $H_2CN^\bullet + H_3O^+ \longrightarrow CH_3OH^{*+} + \bullet NH$ | 129.27 |
| BVII.1-68 | $H_2CO + HC_3NH^+ \longrightarrow CH_3OH^{*+} + C_3N^\bullet$ | 129.49 |
| BVII.1-69 | $C_2H_2 + H_3O^+ \longrightarrow CH_3OH^{*+} + \bullet CH$ | 145.92 |
| BVII.1-70 | $l-C_3H^\bullet + NH_2CHO \longrightarrow CH_3OH^{*+} + C_3N^-$ | 149.59 |
| BVII.1-71 | $c-C_3H^\bullet + NH_2CHO \longrightarrow CH_3OH^{*+} + C_3N^-$ | 150.64 |
| BVII.1-72 | $C_5H^\bullet + NH_2CHO \longrightarrow CH_3OH^{*+} + C_5N^-$ | 151.68 |
| BVII.1-73 | $HCO^+ + CH_4 \longrightarrow CH_3OH^{*+} + \bullet CH$ | 165.54 |
| BVII.1-74 | $H_2CN^\bullet + HC_2CHO \longrightarrow CH_3OH^{*+} + C_3N^-$ | 187.94 |
| BVII.1-75 | $CH_2CN^\bullet + CH_2CO \longrightarrow CH_3OH^{*+} + C_3N^-$ | 226.22 |

Tabla E.14: Reacciones químicas para la producción de metanol (ruta BVII.2-i) después de aplicar el criterio C1

| Nombre | Reacción | ΔG kcal mol ⁻¹ |
|-----------|---|-----------------------------------|
| BVII.2-1 | $C_5H^- + CH_3OH^{*+} \rightarrow CH_3OH + C_5H^\bullet$ | -194.94 |
| BVII.2-2 | $C_4H^- + CH_3OH^{*+} \rightarrow CH_3OH + C_4H^\bullet$ | -168.68 |
| BVII.2-3 | $CH_3OH^{*+} + C_3N^- \rightarrow CH_3OH + C_3N^\bullet$ | -149.24 |
| BVII.2-4 | $C_5N^- + CH_3OH^{*+} \rightarrow CH_3OH + C_5N^\bullet$ | -148.65 |
| BVII.2-5 | $H_2CN^\bullet + CH_3OH^{*+} \rightarrow CH_3OH + HCNH^+$ | -82.53 |
| BVII.2-6 | $HCO^\bullet + CH_3OH^{*+} \rightarrow CH_3OH + HCO^+$ | -63.78 |
| BVII.2-7 | $HCO^\bullet + CH_3OH^{*+} \rightarrow CH_3OH + HOC^+$ | -25.94 |
| BVII.2-8 | $\bullet CH + CH_3OH^{*+} \rightarrow CH_3OH + CH^+$ | -7.89 |
| BVII.2-9 | $H_2O + CH_3OH^{*+} \rightarrow CH_3OH + H_3O^{*+}$ | 39.97 |
| BVII.2-10 | $CO + CH_3OH^{*+} \rightarrow CH_3OH + CO^{*+}$ | 72.40 |
| BVII.2-11 | $\bullet OH + CH_3OH^{*+} \rightarrow CH_3OH + OH^+$ | 102.65 |

Tabla E.15: Reacciones químicas para la producción de metanol (ruta BVIII.1-i) después de aplicar el criterio C1

| Nombre | Reacción | ΔG kcal mol ⁻¹ |
|-----------|---|-----------------------------------|
| BVIII.1-1 | $C_5H^- + NH_2CHO \rightarrow CH_3OH^{*-} + C_5N^\bullet$ | 80.43 |

Tabla E.16: Reacciones para la producción de formamida (ruta A), después de aplicar C1

| Nombre | Reacción | ΔG kcal mol ⁻¹ |
|--------|--|-----------------------------------|
| A1 | ${}^3\text{CH}_2 + \text{HNO} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO}$ | -163.5 |
| A2 | $\text{NH} + \text{H}_2\text{CO} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO}$ | -143.9 |
| A3 | $\text{NH} + \text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{H}_2$ | -125.4 |
| A4 | ${}^3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{NC} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{CO}$ | -114.2 |
| A5 | $\text{OH}^\bullet + \text{H}_2\text{CN}^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO}$ | -110.2 |
| A6 | $\text{HNO} + \text{H}_2\text{NCN} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{N}_2$ | -102.8 |
| A7 | $\text{NO}^\bullet + \text{CH}_3^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO}$ | -100.4 |
| A8 | $\text{HCO}^\bullet + \text{NH}_2^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO}$ | -98.7 |
| A9 | ${}^3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{CN} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{CO}$ | -90.5 |
| A10 | $\text{HNO} + \text{CH}_2\text{CO} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{CO}$ | -85.9 |
| A11 | $\text{N}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{NH} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{N}_2$ | -85.3 |
| A12 | $\text{HNO} + \text{CH}_3\text{NC} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{HCN}$ | -81.2 |
| A13 | $\text{HNO} + \text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$ | -80.5 |
| A14 | $\text{HCCN} + \text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{C}_2\text{H}_2$ | -69.1 |
| A15 | $\text{HNO} + \text{CH}_3\text{NC} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{HNC}$ | -67.6 |
| A16 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_3\text{N}^- \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{C}_2$ | -66.0 |
| A17 | $\text{OH}^+ + \text{CH}_3\text{NC} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{CH}^+$ | -65.1 |
| A18 | $\text{HNO} + \text{CH}_3\text{CN} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{HCN}$ | -57.5 |
| A19 | $\text{HNO} + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{H}_2$ | -54.4 |
| A20 | $\text{HNO} + \text{CH}_3^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{H}^\bullet$ | -53.8 |
| A21 | $\text{N}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{HCN}$ | -46.2 |
| A22 | $\text{HNO} + \text{CH}_3\text{CN} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{HNC}$ | -44.0 |
| A23 | $\text{OH}^+ + \text{CH}_3\text{CN} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{CH}^+$ | -41.4 |
| A24 | $\text{CH}_2\text{NH} + \text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{CH}_4$ | -36.6 |
| A25 | $\text{N}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{HNC}$ | -32.7 |
| A26 | $\text{H}_2\text{O} + \text{HNC} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO}$ | -31.2 |
| A27 | $\text{HNO} + 1\text{-H}_2\text{C}_4 \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{C}_3$ | -30.7 |
| A28 | $\text{HNO} + \text{CH}_2\text{CN}^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{CN}^\bullet$ | -26.6 |
| A29 | $\text{HNC} + \text{HCOOH} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{CO}$ | -26.4 |
| A30 | $\text{CH}_3\text{NC} + \text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{C}_2\text{H}_4$ | -25.9 |
| A31 | $\text{OH}^\bullet + \text{CH}_2\text{NH} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{H}^\bullet$ | -24.1 |
| A32 | $\text{HNCO} + \text{HCOOH} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{CO}_2$ | -20.8 |
| A33 | $\text{H}_2\text{NCN} + \text{HC}_2\text{CHO} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{HC}_3\text{N}$ | -20.4 |
| A34 | $\text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{NCN} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{HCN}$ | -19.8 |
| A35 | $\text{H}_2\text{CN}^\bullet + \text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{CH}_3^\bullet$ | -19.1 |
| A36 | $\text{HNC}_3 + \text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{c-C}_3\text{H}_2$ | -18.6 |
| A37 | $\text{H}_2\text{O} + \text{HCN} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO}$ | -17.7 |
| A38 | $\text{H}_2\text{CO} + \text{HNCO} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{CO}$ | -16.5 |
| A39 | $\text{H}_2\text{NCN} + \text{HCOOH} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{HNCO}$ | -16.3 |
| A40 | $\text{HCOOH} + \text{HNC}_3 \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{C}_3\text{O}$ | -15.5 |
| A41 | $\text{H}_2 + \text{HNCO} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO}$ | -13.9 |
| A42 | $\text{HCN} + \text{HCOOH} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{CO}$ | -12.9 |
| A43 | $\text{HOCO}^+ + \text{CH}_2\text{NH} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{HCO}^+$ | -11.8 |
| A44 | $\text{NH}_3 + \text{HC}_2\text{CHO} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{C}_2\text{H}_2$ | -11.3 |
| A45 | $\text{NH}_2^\bullet + \text{H}_2\text{CO} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{H}^\bullet$ | -11.3 |
| A46 | $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{NH} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{H}_2$ | -10.5 |
| A47 | $\text{H}_2\text{CO} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{H}_2$ | -9.5 |
| A48 | $\text{NO}^\bullet + \text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{OH}^\bullet$ | -9.3 |
| A49 | $\text{H}_2\text{NCN} + \text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{CH}_2\text{NH}$ | -8.5 |
| A50 | $\text{HCOOH} + \text{CH}_3\text{NC} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{CH}_2\text{CO}$ | -8.1 |
| A51 | $\text{CH}_3\text{NC} + \text{HC}_2\text{CHO} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{HC}_4\text{H}$ | -8.1 |
| A52 | $\text{NH} + \text{HC}_2\text{CHO} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{C}_2$ | -7.4 |
| A53 | $\text{HNO} + 1\text{-C}_3\text{H}_2 \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{C}_2$ | -7.2 |

Tabla E.16: Continuación de la Tabla

| Nombre | Reacción | ΔG kcal mol ⁻¹ |
|--------|--|-----------------------------------|
| A54 | CO + NH ₃ → NH ₂ CHO | -7.0 |
| A55 | HNCO + CH ₂ NH → NH ₂ CHO + HCN | -6.7 |
| A56 | H ₂ CO + H ₂ NCN → NH ₂ CHO + HNC | -6.3 |
| A57 | HNC ₃ + CH ₃ OH → NH ₂ CHO + 1-C ₃ H ₂ | -5.1 |
| A58 | H ₂ CO + CH ₃ NC → NH ₂ CHO + C ₂ H ₂ | -4.9 |
| A59 | CH ₂ NH + HCOOH → NH ₂ CHO + H ₂ CO | -3.1 |
| A60 | CH ₃ OH + C ₅ N• → NH ₂ CHO + C ₅ H• | -3.0 |
| A61 | NO• + CH ₃ NC → NH ₂ CHO + CN• | -2.3 |
| A62 | CH ₃ CN + CH ₃ OH → NH ₂ CHO + C ₂ H ₄ | -2.2 |
| A63 | NH ₃ + HCOOH → NH ₂ CHO + H ₂ O | -2.1 |
| A64 | H ₂ CN• + HCOOH → NH ₂ CHO + HCO• | -1.9 |
| A65 | C ₃ N• + CH ₃ OH → NH ₂ CHO + c-C ₃ H• | -1.4 |
| A66 | C ₃ N• + CH ₃ OH → NH ₂ CHO + 1-C ₃ H• | -0.4 |
| A67 | C ₂ O + CH ₃ NC → NH ₂ CHO + C ₃ | -0.4 |
| A68 | CH ₂ CO + CH ₂ NH → NH ₂ CHO + C ₂ H ₂ | 0.1 |
| A69 | CO ₂ + CH ₂ NH → NH ₂ CHO + CO | 1.1 |
| A70 | NO• + CH ₄ → NH ₂ CHO + H• | 3.2 |
| A71 | HNCO + CH ₃ OH → NH ₂ CHO + H ₂ CO | 4.6 |
| A72 | H ₂ NCN + HC ₂ CHO → NH ₂ CHO + HC ₂ NC | 5.8 |
| A73 | HNO + c-C ₃ H ₂ → NH ₂ CHO + C ₂ | 6.2 |
| A74 | HC ₂ NC + CH ₃ OH → NH ₂ CHO + c-C ₃ H ₂ | 6.6 |
| A75 | HNCO + CH ₂ NH → NH ₂ CHO + HNC | 6.8 |
| A76 | HNO + HC ₂ CHO → NH ₂ CHO + C ₂ O | 7.0 |
| A77 | HCO• + NH ₃ → NH ₂ CHO + H• | 7.3 |
| A78 | H ₂ O + H ₂ CN• → NH ₂ CHO + H• | 7.6 |
| A79 | N ₂ O + CH ₃ OH → NH ₂ CHO + HNO | 9.0 |
| A80 | HC ₂ NC + HCOOH → NH ₂ CHO + C ₃ O | 9.6 |
| A81 | NH ₂ • + HCOOH → NH ₂ CHO + OH• | 9.6 |
| A82 | HNO + C ₂ H ₄ → NH ₂ CHO + CH ₂ | 10.0 |
| A83 | NH ₂ • + HC ₂ CHO → NH ₂ CHO + C ₂ H• | 13.8 |
| A84 | HNO + HC ₄ H → NH ₂ CHO + C ₃ | 14.7 |
| A85 | HCOOH + CH ₃ CN → NH ₂ CHO + CH ₂ CO | 15.5 |
| A86 | CH ₃ CN + HC ₂ CHO → NH ₂ CHO + HC ₄ H | 15.6 |
| A87 | HCNH ⁺ + HCOOH → NH ₂ CHO + HCO ⁺ | 16.9 |
| A88 | HCO• + H ₂ NCN → NH ₂ CHO + CN• | 18.1 |
| A89 | H ₂ CO + CH ₃ CN → NH ₂ CHO + C ₂ H ₂ | 18.8 |
| A90 | HC ₂ NC + CH ₃ OH → NH ₂ CHO + 1-C ₃ H ₂ | 20.0 |
| A91 | C ₂ O + CH ₂ NH → NH ₂ CHO + C ₂ | 20.1 |
| A92 | HNO + HCOOH → NH ₂ CHO + ³ O ₂ | 20.1 |
| A93 | CH ₂ NH + HC ₂ CHO → NH ₂ CHO + c-C ₃ H ₂ | 20.9 |
| A94 | NO• + CH ₃ CN → NH ₂ CHO + CN• | 21.3 |
| A95 | C ₂ O + CH ₃ CN → NH ₂ CHO + C ₃ | 23.3 |
| A96 | HNCO + C ₂ H ₄ → NH ₂ CHO + C ₂ H ₂ | 25.6 |
| A97 | HOCO ⁺ + CH ₂ NH → NH ₂ CHO + HOC ⁺ | 26.0 |
| A98 | HCCN + HCOOH → NH ₂ CHO + C ₂ O | 27.5 |
| A99 | H ₂ NCN + HC ₂ CHO → NH ₂ CHO + HNC ₃ | 30.9 |
| A100 | HNCO + HC ₂ CHO → NH ₂ CHO + C ₃ O | 31.6 |
| A101 | H ₂ CN• + HNCO → NH ₂ CHO + CN• | 32.5 |
| A102 | HC ₃ N + CH ₃ OH → NH ₂ CHO + c-C ₃ H ₂ | 32.7 |
| A103 | CH ₂ NH + HC ₂ CHO → NH ₂ CHO + 1-C ₃ H ₂ | 34.3 |
| A104 | HNO + CH ₂ NH → NH ₂ CHO + NH | 34.4 |
| A105 | HCCN + CH ₂ CO → NH ₂ CHO + C ₃ | 35.3 |
| A106 | HC ₃ N + HCOOH → NH ₂ CHO + C ₃ O | 35.8 |
| A107 | H ₂ CO + HNC ₃ → NH ₂ CHO + C ₃ | 37.1 |

Tabla E.16: Continuación de la Tabla

| Nombre | Reacción | ΔG kcal mol ⁻¹ |
|--------|--|-----------------------------------|
| A108 | $H_2CN^\bullet + HC_2CHO \longrightarrow NH_2CHO + c-C_3H^\bullet$ | 37.3 |
| A109 | $CH_3NC + HC_2CHO \longrightarrow NH_2CHO + l-H_2C_4$ | 37.3 |
| A110 | $HNC_3 + HC_2CHO \longrightarrow NH_2CHO + C_5$ | 37.7 |
| A111 | $H_2CN^\bullet + HC_2CHO \longrightarrow NH_2CHO + l-C_3H^\bullet$ | 38.4 |
| A112 | $CN^\bullet + CH_3OH \longrightarrow NH_2CHO + CH^\bullet$ | 38.5 |
| A113 | $HCO^\bullet + CH_3NC \longrightarrow NH_2CHO + C_2H^\bullet$ | 38.8 |
| A114 | $C_5N^{--} + CH_3OH \longrightarrow NH_2CHO + {}^3C_5H^{--}$ | 43.3 |
| A115 | $CH_2CO + CH_3NC \longrightarrow NH_2CHO + c-C_3H_2$ | 43.9 |
| A116 | $H_2O^{\bullet+} + CH_2CN^\bullet \longrightarrow NH_2CHO + CH^+$ | 44.5 |
| A117 | $H_2CN^\bullet + CH_2CO \longrightarrow NH_2CHO + C_2H^\bullet$ | 45.1 |
| A118 | $OH^\bullet + CH_3NC \longrightarrow NH_2CHO + CH^\bullet$ | 45.5 |
| A119 | $HC_3N + CH_3OH \longrightarrow NH_2CHO + l-C_3H_2$ | 46.1 |
| A120 | $HNCO + l-C_3H_2 \longrightarrow NH_2CHO + C_3$ | 46.8 |
| A121 | $C_3O + CH_2NH \longrightarrow NH_2CHO + C_3$ | 49.4 |
| A122 | $H_2CO + HCCN \longrightarrow NH_2CHO + C_2$ | 50.7 |
| A123 | $HNC + CH_3OH \longrightarrow NH_2CHO + {}^3CH_2$ | 51.8 |
| A124 | $CH_2CN^\bullet + HC_2CHO \longrightarrow NH_2CHO + C_4H^\bullet$ | 52.3 |
| A125 | $H_2CN^\bullet + HOCO^+ \longrightarrow NH_2CHO + CO^{\bullet+}$ | 52.5 |
| A126 | $H_3O^+ + CH_2NH \longrightarrow NH_2CHO + H_3^+$ | 52.7 |
| A127 | $H_2CO + CH_2NH \longrightarrow NH_2CHO + CH_2$ | 54.0 |
| A128 | $HCNH^+ + HCOOH \longrightarrow NH_2CHO + HOC^+$ | 54.7 |
| A129 | $H_2CO + CH_2CN^\bullet \longrightarrow NH_2CHO + C_2H^\bullet$ | 55.3 |
| A130 | $CH_2CO + CH_3NC \longrightarrow NH_2CHO + l-C_3H_2$ | 57.3 |
| A131 | $HNCO + c-C_3H_2 \longrightarrow NH_2CHO + C_3$ | 60.2 |
| A132 | $CH_2CO + H_2NCN \longrightarrow NH_2CHO + HCCN$ | 60.7 |
| A133 | $CH_3CN + HC_2CHO \longrightarrow NH_2CHO + l-H_2C_4$ | 61.0 |
| A134 | $NO^\bullet + C_2H_4 \longrightarrow NH_2CHO + CH^\bullet$ | 62.0 |
| A135 | $H_2CO + HC_2NC \longrightarrow NH_2CHO + C_3$ | 62.2 |
| A136 | $HCO^\bullet + CH_3CN \longrightarrow NH_2CHO + C_2H^\bullet$ | 62.5 |
| A137 | $HC_2NC + HC_2CHO \longrightarrow NH_2CHO + C_5$ | 62.9 |
| A138 | $NH_2^\bullet + CH_2CO \longrightarrow NH_2CHO + CH^\bullet$ | 63.2 |
| A139 | $H_2O + CH_3NC \longrightarrow NH_2CHO + CH_2$ | 64.6 |
| A140 | $HCO^\bullet + CH_2NH \longrightarrow NH_2CHO + CH^\bullet$ | 65.2 |
| A141 | $HCN + CH_3OH \longrightarrow NH_2CHO + CH_2$ | 65.3 |
| A142 | $H_2CN^\bullet + H_2CO \longrightarrow NH_2CHO + CH^\bullet$ | 66.4 |
| A143 | $CH_2CO + CH_3CN \longrightarrow NH_2CHO + c-C_3H_2$ | 67.5 |
| A144 | $H_2O + HNC_3 \longrightarrow NH_2CHO + C_2$ | 68.1 |
| A145 | $HNCO + CH_3NC \longrightarrow NH_2CHO + HCCN$ | 68.8 |
| A146 | $H_3O^+ + HCCN \longrightarrow NH_2CHO + CH^+$ | 68.9 |
| A147 | $OH^\bullet + CH_3CN \longrightarrow NH_2CHO + CH^\bullet$ | 69.1 |
| A148 | $NH_3 + CH_2CO \longrightarrow NH_2CHO + CH_2$ | 70.6 |
| A149 | $HNC + HC_2CHO \longrightarrow NH_2CHO + C_3$ | 74.3 |
| A150 | $CH_2CN^\bullet + CH_2CO \longrightarrow NH_2CHO + c-C_3H^\bullet$ | 75.6 |
| A151 | $CH_2CN^\bullet + CH_2CO \longrightarrow NH_2CHO + l-C_3H^\bullet$ | 76.6 |
| A152 | $HCO^\bullet + CH_2CN^\bullet \longrightarrow NH_2CHO + C_2$ | 79.3 |
| A153 | $N_2O + CH_4 \longrightarrow NH_2CHO + NH$ | 80.0 |
| A154 | $CH_2CO + CH_3CN \longrightarrow NH_2CHO + l-C_3H_2$ | 81.0 |
| A155 | $C_3O + NH_3 \longrightarrow NH_2CHO + C_2$ | 81.5 |
| A156 | $HOC^+ + CH_2NH \longrightarrow NH_2CHO + CH^+$ | 83.2 |
| A157 | $HCN + HC_2CHO \longrightarrow NH_2CHO + C_3$ | 87.8 |
| A158 | $H_2O + CH_3CN \longrightarrow NH_2CHO + {}^3CH_2$ | 88.3 |
| A159 | $H_2CO + HC_3N \longrightarrow NH_2CHO + C_3$ | 88.3 |
| A160 | $HC_3N + HC_2CHO \longrightarrow NH_2CHO + C_5$ | 89.0 |

Tabla E.16: Continuación de la Tabla

| Nombre | Reacción | ΔG kcal mol ⁻¹ |
|--------|---|-----------------------------------|
| A161 | $\text{CH}_3^{\bullet} + \text{HNCO} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{CH}^{\bullet}$ | 90.1 |
| A162 | $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{CN}^{\bullet} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{CH}^{\bullet}$ | 92.3 |
| A163 | $\text{HNCO} + \text{CH}_3\text{CN} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{HCCN}$ | 92.4 |
| A164 | $\text{H}_2\text{O} + \text{HC}_2\text{NC} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{C}_2$ | 93.2 |
| A165 | $\text{HNCO} + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + {}^3\text{CH}_2$ | 95.2 |
| A166 | $\text{HNCO} + \text{CH}_2\text{CO} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{C}_2\text{O}$ | 104.4 |
| A167 | $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{NCN} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{NH}$ | 106.3 |
| A168 | $\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{NC} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{C}_2\text{O}$ | 117.1 |
| A169 | $\text{HNC} + \text{CH}_2\text{CO} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{C}_2$ | 117.7 |
| A170 | $\text{H}_2\text{O} + \text{HC}_3\text{N} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{C}_2$ | 119.4 |
| A171 | $\text{HNCO} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{NH}$ | 120.4 |
| A172 | $\text{HCO}^+ + \text{CH}_2\text{NH} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{CH}^+$ | 121.1 |
| A173 | $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{HNCO} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{C}_2$ | 124.4 |
| A174 | $\text{N}_2 + \text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{NH}$ | 128.7 |
| A175 | $\text{HCN} + \text{CH}_2\text{CO} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{C}_2$ | 131.2 |
| A176 | $\text{CO} + \text{CH}_3\text{NC} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{C}_2$ | 136.0 |
| A177 | $\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{CN} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{C}_2\text{O}$ | 140.7 |
| A178 | $\text{H}_2\text{CO} + \text{HCNH}^+ \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{CH}^+$ | 141.1 |
| A179 | $\text{CO} + \text{CH}_3\text{CN} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{C}_2$ | 159.7 |
| A180 | $\text{HOCO}^+ + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{OH}^+$ | 186.0 |
| A181 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HNCO} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{OH}^+$ | 202.8 |

Tabla E.17: Reacciones para la producción de formamida (ruta BI primera etapa), después de aplicar C1

| Nombre | Reacción | ΔG kcal mol ⁻¹ |
|---------|--|-----------------------------------|
| BI.1-1 | $\text{CH}^+ + \text{HNO} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+$ | -245.1 |
| BI.1-2 | $\text{OH}^+ + \text{HNC} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+$ | -242.6 |
| BI.1-3 | $\text{OH}^+ + \text{HCN} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+$ | -229.0 |
| BI.1-4 | $\text{OH}^+ + \text{CH}_2\text{NH} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{H}_2$ | -221.9 |
| BI.1-5 | $\text{OH}^+ + \text{H}_2\text{CN}^{\bullet} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{H}^{\bullet}$ | -203.8 |
| BI.1-6 | $\text{NH} + \text{HOC}^+ \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+$ | -196.3 |
| BI.1-7 | $\text{CO}^{\bullet+} + \text{NH}_2^{\bullet} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+$ | -176.3 |
| BI.1-8 | $\text{CN}^{\bullet} + \text{H}_2\text{O}^{\bullet+} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+$ | -174.0 |
| BI.1-9 | $\text{NH} + \text{HCO}^+ \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+$ | -158.5 |
| BI.1-10 | $\text{OH}^+ + \text{HNC}_3 \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{C}_2$ | -143.2 |
| BI.1-11 | $\text{H}_2\text{O}^{\bullet+} + \text{H}_2\text{CN}^{\bullet} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{H}_2$ | -127.6 |
| BI.1-12 | $\text{OH}^+ + \text{CH}_2\text{CN}^{\bullet} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{CH}^{\bullet}$ | -119.0 |
| BI.1-13 | $\text{OH}^+ + \text{HC}_2\text{NC} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{C}_2$ | -118.1 |
| BI.1-14 | $\text{OH}^+ + \text{H}_2\text{NCN} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{NH}$ | -105.0 |
| BI.1-15 | $\text{OH}^+ + \text{HC}_3\text{N} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{C}_2$ | -92.0 |
| BI.1-16 | $\text{N}_2\text{O} + \text{HCNH}^+ \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{N}_2$ | -79.8 |
| BI.1-17 | $\text{H}_2\text{O}^{\bullet+} + \text{HNC}_3 \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{C}_2\text{H}^{\bullet}$ | -74.2 |
| BI.1-18 | $\text{HOC}^+ + \text{H}_2\text{NCN} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{HCN}$ | -72.2 |
| BI.1-19 | $\text{H}_3^+ + \text{HNCO} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{H}_2$ | -71.8 |
| BI.1-20 | $\text{CO}^{\bullet+} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{H}^{\bullet}$ | -70.3 |
| BI.1-21 | $\text{HOC}^+ + \text{HNCO} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{CO}$ | -68.9 |
| BI.1-22 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HNC}_3 \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{C}_2\text{H}_2$ | -64.9 |
| BI.1-23 | $\text{HOC}^+ + \text{NH}_2^{\bullet} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{H}^{\bullet}$ | -63.7 |
| BI.1-24 | $\text{H}_2\text{O}^{\bullet+} + \text{HNC} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{H}^{\bullet}$ | -62.1 |

Tabla E.17: Continuación de la Tabla

| Nombre | Reacción | ΔG kcal mol ⁻¹ |
|---------|--|-----------------------------------|
| BI.1-25 | $\text{HOC}^+ + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{H}_2$ | -61.9 |
| BI.1-26 | $\text{CO}^{\bullet+} + \text{H}_2\text{NCN} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{CN}^{\bullet}$ | -59.4 |
| BI.1-27 | $\text{HOC}^+ + \text{H}_2\text{NCN} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{HNC}$ | -58.7 |
| BI.1-28 | $\text{H}_2\text{O}^{\bullet+} + \text{H}_2\text{NCN} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{NH}_2^{\bullet}$ | -57.2 |
| BI.1-29 | $\text{N}_2\text{H}^+ + \text{HNCO} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{N}_2$ | -54.9 |
| BI.1-30 | $\text{H}_2\text{O}^{\bullet+} + \text{HCCN} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{CH}^{\bullet}$ | -54.6 |
| BI.1-31 | $\text{HNC} + \text{HOCO}^+ \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{CO}$ | -49.6 |
| BI.1-32 | $\text{H}_2\text{O}^{\bullet+} + \text{HC}_2\text{NC} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{C}_2\text{H}^{\bullet}$ | -49.1 |
| BI.1-33 | $\text{H}_2\text{O}^{\bullet+} + \text{HCN} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{H}^{\bullet}$ | -48.6 |
| BI.1-34 | $\text{H}_2\text{O}^{\bullet+} + \text{C}_3\text{N}^{\bullet} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{C}_2$ | -48.2 |
| BI.1-35 | $\text{HNCO} + \text{HOCO}^+ \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{CO}_2$ | -44.0 |
| BI.1-36 | $\text{N}_2\text{H}^+ + \text{CH}_2\text{CO} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{HCN}$ | -41.3 |
| BI.1-37 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HC}_2\text{NC} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{C}_2\text{H}_2$ | -39.7 |
| BI.1-38 | $\text{HOCO}^+ + \text{H}_2\text{NCN} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{HNCO}$ | -39.5 |
| BI.1-39 | $\text{HOCO}^+ + \text{HNC}_3 \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{C}_3\text{O}$ | -38.7 |
| BI.1-40 | $\text{H}_2\text{O}^{\bullet+} + \text{CH}_2\text{CN}^{\bullet} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{CH}_2$ | -37.1 |
| BI.1-41 | $\text{HCN} + \text{HOCO}^+ \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{CO}$ | -36.1 |
| BI.1-42 | $\text{HCO}^+ + \text{H}_2\text{NCN} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{HCN}$ | -34.4 |
| BI.1-43 | $\text{CN}^{\bullet} + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{H}^{\bullet}$ | -33.5 |
| BI.1-44 | $\text{H}_2\text{O}^{\bullet+} + \text{HNCO} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{OH}^{\bullet}$ | -31.3 |
| BI.1-45 | $\text{HCO}^+ + \text{HNCO} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{CO}$ | -31.1 |
| BI.1-46 | $\text{N}_2\text{H}^+ + \text{CH}_2\text{CO} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{HNC}$ | -27.8 |
| BI.1-47 | $\text{HOCO}^+ + \text{CH}_2\text{NH} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{H}_2\text{CO}$ | -26.4 |
| BI.1-48 | $\text{HNC} + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{H}_2$ | -25.9 |
| BI.1-49 | $\text{HCO}^+ + \text{NH}_2^{\bullet} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{H}^{\bullet}$ | -25.9 |
| BI.1-50 | $\text{HOCO}^+ + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{H}_2\text{O}$ | -25.4 |
| BI.1-51 | $\text{H}_2\text{CN}^{\bullet} + \text{HOCO}^+ \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{HCO}^{\bullet}$ | -25.1 |
| BI.1-52 | $\text{HCO}^+ + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{H}_2$ | -24.1 |
| BI.1-53 | $\text{H}_2\text{O}^{\bullet+} + \text{HC}_3\text{N} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{C}_2\text{H}^{\bullet}$ | -22.9 |
| BI.1-54 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{NCN} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{NH}_3$ | -22.7 |
| BI.1-55 | $\text{HCO}^+ + \text{H}_2\text{NCN} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{HNC}$ | -20.9 |
| BI.1-56 | $\text{C}_3\text{N}^{\bullet} + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{C}_2\text{H}^{\bullet}$ | -19.1 |
| BI.1-57 | $\text{OH}^{\bullet} + \text{HCNH}^+ \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{H}^{\bullet}$ | -18.6 |
| BI.1-58 | $\text{HOC}^+ + \text{HNC}_3 \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{C}_3$ | -15.3 |
| BI.1-59 | $\text{HOCO}^+ + \text{HC}_2\text{NC} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{C}_3\text{O}$ | -13.6 |
| BI.1-60 | $\text{NH}_2^{\bullet} + \text{HOCO}^+ \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{OH}^{\bullet}$ | -13.6 |
| BI.1-61 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HC}_3\text{N} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{C}_2\text{H}_2$ | -13.6 |
| BI.1-62 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCCN} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{CH}_2$ | -12.7 |
| BI.1-63 | $\text{CO}^{\bullet+} + \text{CH}_2\text{NH} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{CH}^{\bullet}$ | -12.4 |
| BI.1-64 | $\text{HCN} + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{H}_2$ | -12.3 |
| BI.1-65 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HNCO} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{H}_2\text{O}$ | -8.5 |
| BI.1-66 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_2\text{CN}^{\bullet} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{CH}_3^{\bullet}$ | -6.4 |
| BI.1-67 | $\text{HCNH}^+ + \text{HOCO}^+ \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{HCO}^{\bullet}$ | -6.3 |
| BI.1-68 | $\text{H}_2\text{O} + \text{HCNH}^+ \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{H}_2$ | -5.1 |
| BI.1-69 | $\text{HNO} + \text{HOCO}^+ \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + {}^3\text{O}_2$ | -3.1 |
| BI.1-70 | $\text{HOC}^+ + \text{HCCN} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{C}_2$ | -1.7 |
| BI.1-71 | $\text{HCNH}^+ + \text{HNCO} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{HCN}$ | -1.3 |
| BI.1-72 | $\text{HOC}^+ + \text{CH}_2\text{NH} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + {}^3\text{CH}_2$ | 1.6 |
| BI.1-73 | $\text{CO}^{\bullet+} + \text{CH}_2\text{CN}^{\bullet} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{C}_2$ | 1.8 |
| BI.1-74 | $\text{HCNH}^+ + \text{HCOOH} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{H}_2\text{CO}$ | 2.3 |
| BI.1-75 | $\text{HOC}^+ + \text{CH}_2\text{CN}^{\bullet} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{C}_2\text{H}^{\bullet}$ | 2.9 |
| BI.1-76 | $\text{HCCN} + \text{HOCO}^+ \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{C}_2\text{O}$ | 4.3 |
| BI.1-77 | $\text{HCNH}^+ + \text{CH}_2\text{CO} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{C}_2\text{H}_2$ | 5.5 |
| BI.1-78 | $\text{CO}_2 + \text{HCNH}^+ \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{CO}$ | 6.6 |

Tabla E.17: Continuación de la Tabla

| Nombre | Reacción | ΔG kcal mol ⁻¹ |
|----------|---|-----------------------------------|
| BI.1-79 | $\text{HOC}^+ + \text{HC}_2\text{NC} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{C}_3$ | 9.8 |
| BI.1-80 | $\text{HCNH}^+ + \text{HNCO} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{HNC}$ | 12.3 |
| BI.1-81 | $\text{HOCO}^+ + \text{HC}_3\text{N} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{C}_3\text{O}$ | 12.5 |
| BI.1-82 | $\text{HOC}^+ + \text{H}_2\text{CN}^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{CH}^\bullet$ | 14.0 |
| BI.1-83 | $\text{HCO}^+ + \text{HNC}_3 \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{C}_3$ | 22.5 |
| BI.1-84 | $\text{C}_2\text{O} + \text{HCNH}^+ \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{C}_2$ | 25.5 |
| BI.1-85 | $\text{HCNH}^+ + \text{HOCO}^+ \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{HOC}^+$ | 31.5 |
| BI.1-86 | $\text{N}_2\text{H}^+ + \text{HCOOH} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{HNO}$ | 31.7 |
| BI.1-87 | $\text{HOC}^+ + \text{HC}_3\text{N} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{C}_3$ | 35.9 |
| BI.1-88 | $\text{HCO}^+ + \text{HCCN} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{C}_2$ | 36.2 |
| BI.1-89 | $\text{HCO}^+ + \text{CH}_2\text{NH} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + {}^3\text{CH}_2$ | 39.4 |
| BI.1-90 | $\text{HNO} + \text{HCNH}^+ \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{NH}$ | 39.9 |
| BI.1-91 | $\text{HCO}^+ + \text{CH}_2\text{CN}^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{C}_2\text{H}^\bullet$ | 40.8 |
| BI.1-92 | $\text{HCO}^+ + \text{HC}_2\text{NC} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{C}_3$ | 47.6 |
| BI.1-93 | $\text{HCO}^+ + \text{H}_2\text{CN}^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{CH}^\bullet$ | 51.9 |
| BI.1-94 | $\text{C}_3\text{O} + \text{HCNH}^+ \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{C}_3$ | 54.9 |
| BI.1-95 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCNH}^+ \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{H}_3^+$ | 58.2 |
| BI.1-96 | $\text{H}_2\text{CO} + \text{HCNH}^+ \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + {}^3\text{CH}_2$ | 59.5 |
| BI.1-97 | $\text{N}_2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{CO} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{NH}$ | 69.3 |
| BI.1-98 | $\text{HCO}^\bullet + \text{HCNH}^+ \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{CH}^\bullet$ | 70.6 |
| BI.1-99 | $\text{HCO}^+ + \text{HC}_3\text{N} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{C}_3$ | 73.8 |
| BI.1-100 | $\text{HOC}^+ + \text{HCNH}^+ \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{CH}^+$ | 88.7 |
| BI.1-101 | $\text{C}_3\text{O} + \text{H}_2\text{NCN} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{C}_3\text{N}^-$ | 124.8 |
| BI.1-102 | $\text{HNCO} + \text{HNC}_3 \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{C}_3\text{N}^-$ | 125.6 |
| BI.1-103 | $\text{HCO}^+ + \text{HCNH}^+ \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{CH}^+$ | 126.5 |
| BI.1-104 | $\text{CH}_2\text{CO} + \text{HNC}_3 \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{C}_4\text{H}^-$ | 143.8 |
| BI.1-105 | $\text{HNCO} + \text{HC}_2\text{NC} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{C}_3\text{N}^-$ | 150.7 |
| BI.1-106 | $\text{CH}_2\text{CO} + \text{HC}_2\text{NC} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{C}_4\text{H}^-$ | 168.9 |
| BI.1-107 | $\text{HNCO} + \text{HC}_3\text{N} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{C}_3\text{N}^-$ | 176.9 |
| BI.1-108 | $\text{CH}_2\text{CO} + \text{HC}_3\text{N} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{C}_4\text{H}^-$ | 195.1 |

Tabla E.18: Reacciones para la producción de formamida (ruta BI, segunda etapa), después de aplicar C1

| Nombre | Reacción | ΔG kcal mol ⁻¹ |
|--------|--|-----------------------------------|
| BI.2-1 | ${}^3\text{C}_3\text{H}^- + \text{NH}_2\text{CO}^+ \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{C}_3$ | -118.6 |
| BI.2-2 | $\text{CH}_2\text{NH} + \text{NH}_2\text{CO}^+ \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{HCNH}^+$ | -5.5 |
| BI.2-3 | $\text{H}_2\text{CO} + \text{NH}_2\text{CO}^+ \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{HCO}^+$ | 14.6 |
| BI.2-4 | $\text{HCOOH} + \text{NH}_2\text{CO}^+ \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{HOCO}^+$ | 23.2 |
| BI.2-5 | $\text{H}_2\text{CO} + \text{NH}_2\text{CO}^+ \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{HOC}^+$ | 52.4 |
| BI.2-6 | $\text{HCO}^\bullet + \text{NH}_2\text{CO}^+ \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{CO}^{\bullet+}$ | 77.6 |
| BI.2-7 | $\text{CH}_2 + \text{NH}_2\text{CO}^+ \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{CH}^+$ | 81.6 |
| BI.2-8 | $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_2\text{CO}^+ \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{OH}^+$ | 211.3 |

Tabla E.19: Reacciones para la producción de formamida (ruta BII, primera etapa), después de aplicar C1

| Nombre | Reacción | ΔG kcal mol ⁻¹ |
|---------|---|-----------------------------------|
| BII.1-1 | $\text{HNO} + \text{C}_4\text{H}^- \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^- + \text{C}_3$ | 12.5 |
| BII.1-2 | $\text{HCOOH} + \text{C}_3\text{N}^- \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^- + \text{C}_3\text{O}$ | 47.5 |
| BII.1-3 | $\text{H}_2\text{CO} + \text{C}_3\text{N}^- \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^- + \text{C}_3$ | 100.1 |
| BII.1-4 | $\text{H}_2\text{O} + \text{C}_3\text{N}^- \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^- + \text{C}_2$ | 131.2 |

Tabla E.20: Reacciones para la producción de formamida (ruta BIII primera etapa), después de aplicar C1

| Nombre | Reacción | ΔG kcal mol ⁻¹ |
|-----------|---|-----------------------------------|
| BIII.1-1 | $\text{OH}^+ + \text{CH}_2\text{NH} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+$ | -245.0 |
| BIII.1-2 | $\text{OH}^+ + \text{CH}_3\text{NH}_2 \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{H}_2$ | -221.8 |
| BIII.1-3 | $\text{H}_2\text{O}^{\bullet+} + \text{H}_2\text{CN}^{\bullet} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+$ | -150.7 |
| BIII.1-4 | $\text{H}_3^{\bullet} + \text{HNC}\text{O} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+$ | -94.9 |
| BIII.1-5 | $\text{HOC}^+ + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+$ | -85.0 |
| BIII.1-6 | $\text{OH}^+ + \text{CH}_2\text{CHCN} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{C}_2$ | -74.0 |
| BIII.1-7 | $\text{N}_2\text{H}^+ + \text{c-C}_2\text{H}_4\text{O} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{HCN}$ | -66.2 |
| BIII.1-8 | $\text{H}_2\text{O}^{\bullet+} + \text{CH}_2\text{NH} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{H}^{\bullet}$ | -64.5 |
| BIII.1-9 | $\text{N}_2\text{H}^+ + \text{c-C}_2\text{H}_4\text{O} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{HNC}$ | -52.6 |
| BIII.1-10 | $\text{HOCO}^+ + \text{CH}_2\text{NH} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{CO}$ | -52.0 |
| BIII.1-11 | $\text{N}_2\text{H}^+ + \text{CH}_2\text{CHOH} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{HCN}$ | -49.7 |
| BIII.1-12 | $\text{HNC} + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+$ | -49.0 |
| BIII.1-13 | $\text{HCO}^+ + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+$ | -47.2 |
| BIII.1-14 | $\text{N}_2\text{H}^+ + \text{CH}_3\text{CHO} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{HCN}$ | -39.1 |
| BIII.1-15 | $\text{N}_2\text{H}^+ + \text{CH}_2\text{CHOH} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{HNC}$ | -36.1 |
| BIII.1-16 | $\text{HCN} + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+$ | -35.4 |
| BIII.1-17 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_2\text{NH} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{H}_2$ | -28.2 |
| BIII.1-18 | $\text{H}_2\text{O} + \text{HCNH}^+ \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+$ | -28.2 |
| BIII.1-19 | $\text{HOCO}^+ + \text{CH}_3\text{NH}_2 \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{H}_2\text{CO}$ | -26.3 |
| BIII.1-20 | $\text{N}_2\text{H}^+ + \text{CH}_3\text{CHO} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{HNC}$ | -25.6 |
| BIII.1-21 | $\text{HCNH}^+ + \text{HCOOH} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{CO}$ | -23.4 |
| BIII.1-22 | $\text{HCNH}^+ + \text{c-C}_2\text{H}_4\text{O} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{C}_2\text{H}_2$ | -19.3 |
| BIII.1-23 | $\text{HC}_3\text{NH}^+ + \text{c-C}_2\text{H}_4\text{O} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{HC}_4\text{H}$ | -14.2 |
| BIII.1-24 | $\text{CO}^{\bullet+} + \text{CH}_3\text{NH}_2 \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{CH}^{\bullet}$ | -12.3 |
| BIII.1-25 | $\text{H}_2\text{CN}^{\bullet} + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{H}^{\bullet}$ | -10.2 |
| BIII.1-26 | $\text{H}_2\text{O}^{\bullet+} + \text{CH}_2\text{CHCN} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{C}_2\text{H}^{\bullet}$ | -5.0 |
| BIII.1-27 | $\text{HCNH}^+ + \text{CH}_2\text{CHOH} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{C}_2\text{H}_2$ | -2.8 |
| BIII.1-28 | $\text{HOC}^+ + \text{CH}_3\text{NH}_2 \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{CH}_2$ | 1.7 |
| BIII.1-29 | $\text{HC}_3\text{NH}^+ + \text{CH}_2\text{CHOH} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{HC}_4\text{H}$ | 2.3 |
| BIII.1-30 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_2\text{CHCN} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{C}_2\text{H}_2$ | 4.4 |
| BIII.1-31 | $\text{H}_2\text{O}^{\bullet+} + \text{CH}_3\text{NC} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{CH}^{\bullet}$ | 5.0 |
| BIII.1-32 | $\text{HCNH}^+ + \text{CH}_3\text{CHO} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{C}_2\text{H}_2$ | 7.8 |
| BIII.1-33 | $\text{HC}_3\text{NH}^+ + \text{CH}_3\text{CHO} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{HC}_4\text{H}$ | 12.9 |
| BIII.1-34 | $\text{H}_2\text{O}^{\bullet+} + \text{CH}_3\text{CN} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{CH}^{\bullet}$ | 28.7 |
| BIII.1-35 | $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HC}_3\text{NH}^+ \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{c-C}_3\text{H}_2$ | 30.0 |
| BIII.1-36 | $\text{HOCO}^+ + \text{CH}_2\text{CHCN} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{C}_3\text{O}$ | 30.5 |
| BIII.1-37 | $\text{HC}_3\text{NH}^+ + \text{c-C}_2\text{H}_4\text{O} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{l-H}_2\text{C}_4$ | 31.2 |
| BIII.1-38 | $\text{HCOOH} + \text{HC}_3\text{NH}^+ \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{C}_3\text{O}$ | 33.0 |
| BIII.1-39 | $\text{HCO}^+ + \text{CH}_3\text{NH}_2 \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + {}^3\text{CH}_2$ | 39.5 |
| BIII.1-40 | $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HC}_3\text{NH}^+ \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{l-C}_3\text{H}_2$ | 43.4 |
| BIII.1-41 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{NC} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + {}^3\text{CH}_2$ | 46.9 |
| BIII.1-42 | $\text{HC}_3\text{NH}^+ + \text{CH}_2\text{CHOH} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{l-H}_2\text{C}_4$ | 47.7 |
| BIII.1-43 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HNC}_3 \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{C}_2$ | 50.4 |

Tabla E.20: Continuación de la Tabla

| Nombre | Reacción | ΔG kcal mol ⁻¹ |
|-----------|--|-----------------------------------|
| BIII.1-44 | $\text{HOC}^+ + \text{CH}_2\text{CHCN} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{C}_3$ | 53.9 |
| BIII.1-45 | $\text{HCNH}^+ + \text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{CH}_2$ | 54.9 |
| BIII.1-46 | $\text{HOC}^+ + \text{CH}_3\text{NC} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{C}_2$ | 57.9 |
| BIII.1-47 | $\text{HC}_3\text{NH}^+ + \text{CH}_3\text{CHO} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + 1-\text{H}_2\text{C}_4$ | 58.2 |
| BIII.1-48 | $\text{HOCO}^+ + \text{CH}_3\text{NC} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{C}_2\text{O}$ | 63.9 |
| BIII.1-49 | $\text{N}_2\text{H}^+ + \text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{NH}$ | 64.7 |
| BIII.1-50 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{CN} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{CH}_2$ | 70.6 |
| BIII.1-51 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_2\text{CN}^\bullet \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{CH}^\bullet$ | 74.6 |
| BIII.1-52 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HC}_2\text{NC} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{C}_2$ | 75.5 |
| BIII.1-53 | $\text{HCNH}^+ + \text{HC}_2\text{CHO} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{C}_3$ | 77.4 |
| BIII.1-54 | $\text{HOC}^+ + \text{CH}_3\text{CN} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{C}_2$ | 81.6 |
| BIII.1-55 | $\text{H}_2\text{CO} + \text{HC}_3\text{NH}^+ \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{C}_3$ | 85.6 |
| BIII.1-56 | $\text{HC}_2\text{CHO} + \text{HC}_3\text{NH}^+ \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{C}_5$ | 86.3 |
| BIII.1-57 | $\text{HOCO}^+ + \text{CH}_3\text{CN} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{C}_2\text{O}$ | 87.6 |
| BIII.1-58 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{NCN} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{NH}$ | 88.6 |
| BIII.1-59 | $\text{HCO}^+ + \text{CH}_2\text{CHCN} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{C}_3$ | 91.7 |
| BIII.1-60 | $\text{HCO}^+ + \text{CH}_3\text{NC} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{C}_2$ | 95.8 |
| BIII.1-61 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HC}_3\text{N} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{C}_2$ | 101.7 |
| BIII.1-62 | $\text{H}_2\text{O} + \text{HC}_3\text{NH}^+ \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{C}_2$ | 116.6 |
| BIII.1-63 | $\text{HNC}_3 + c-\text{C}_2\text{H}_4\text{O} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{C}_4\text{H}^-$ | 118.9 |
| BIII.1-64 | $\text{HCO}^+ + \text{CH}_3\text{CN} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{C}_2$ | 119.4 |
| BIII.1-65 | $\text{HCNH}^+ + \text{CH}_2\text{CO} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{C}_2$ | 120.8 |
| BIII.1-66 | $\text{HNC}_3 + \text{CH}_2\text{CHOH} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{C}_4\text{H}^-$ | 135.4 |
| BIII.1-67 | $\text{HC}_2\text{NC} + c-\text{C}_2\text{H}_4\text{O} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{C}_4\text{H}^-$ | 144.1 |
| BIII.1-68 | $\text{HNC}_3 + \text{CH}_3\text{CHO} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{C}_4\text{H}^-$ | 146.0 |
| BIII.1-69 | $\text{H}_2\text{NCN} + \text{HC}_2\text{CHO} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{C}_3\text{N}^-$ | 147.3 |
| BIII.1-70 | $\text{HC}_2\text{NC} + \text{CH}_2\text{CHOH} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{C}_4\text{H}^-$ | 160.6 |
| BIII.1-71 | $c-\text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{HC}_5\text{N} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{C}_6\text{H}^-$ | 161.5 |
| BIII.1-72 | $\text{HC}_3\text{N} + c-\text{C}_2\text{H}_4\text{O} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{C}_4\text{H}^-$ | 170.2 |
| BIII.1-73 | $\text{HC}_2\text{NC} + \text{CH}_3\text{CHO} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{C}_4\text{H}^-$ | 171.1 |
| BIII.1-74 | $\text{CH}_3\text{NC} + \text{HC}_2\text{CHO} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{C}_4\text{H}^-$ | 173.6 |
| BIII.1-75 | $\text{CH}_2\text{CHOH} + \text{HC}_5\text{N} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{C}_6\text{H}^-$ | 178.0 |
| BIII.1-76 | $\text{HC}_3\text{N} + \text{CH}_2\text{CHOH} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{C}_4\text{H}^-$ | 186.7 |
| BIII.1-77 | $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{HC}_5\text{N} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{C}_6\text{H}^-$ | 188.6 |
| BIII.1-78 | $\text{HNCO} + \text{CH}_2\text{CHCN} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{C}_3\text{N}^-$ | 194.8 |
| BIII.1-79 | $\text{CH}_3\text{CN} + \text{HC}_2\text{CHO} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{C}_4\text{H}^-$ | 197.3 |
| BIII.1-80 | $\text{HC}_3\text{N} + \text{CH}_3\text{CHO} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{C}_4\text{H}^-$ | 197.3 |
| BIII.1-81 | $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HC}_5\text{N} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + {}^3\text{C}_5\text{H}^-$ | 206.5 |
| BIII.1-82 | $\text{CH}_2\text{CO} + \text{CH}_2\text{CHCN} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + \text{C}_4\text{H}^-$ | 213.0 |
| BIII.1-83 | $\text{HC}_2\text{CHO} + \text{CH}_2\text{CHCN} \longrightarrow \text{NH}_3\text{CHO}^+ + {}^3\text{C}_5\text{H}^-$ | 225.5 |

Tabla E.21: Reacciones para la producción de formamida (ruta BIII, segunda etapa), después de aplicar C1

| Nombre | Reacción | ΔG kcal mol ⁻¹ |
|----------|---|-----------------------------------|
| BIII.2-1 | $\text{C}_4\text{H}^- + \text{NH}_3\text{CHO}^+ \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{HC}_4\text{H}$ | -181.7 |
| BIII.2-2 | $\text{C}_6\text{H}^- + \text{NH}_3\text{CHO}^+ \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{HC}_6\text{H}$ | -174.1 |
| BIII.2-3 | $\text{C}_3\text{N}^- + \text{NH}_3\text{CHO}^+ \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{HC}_3\text{N}$ | -167.7 |
| BIII.2-4 | $\text{C}_5\text{N}^- + \text{NH}_3\text{CHO}^+ \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{HC}_5\text{N}$ | -163.3 |
| BIII.2-5 | $\text{C}_3\text{N}^- + \text{NH}_3\text{CHO}^+ \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{HC}_2\text{NC}$ | -141.5 |

Tabla E.21: Continuación de la Tabla

| Nombre | Reacción | ΔG kcal mol ⁻¹ |
|-----------|--|-----------------------------------|
| BIII.2-6 | $C_4H^- + NH_3CHO^+ \longrightarrow NH_2CHO + 1-H_2C_4$ | -136.3 |
| BIII.2-7 | $C_6H^- + NH_3CHO^+ \longrightarrow NH_2CHO + H_2C_6$ | -124.1 |
| BIII.2-8 | $C_3N^- + NH_3CHO^+ \longrightarrow NH_2CHO + HNC_3$ | -116.4 |
| BIII.2-9 | $HNC_3 + NH_3CHO^+ \longrightarrow NH_2CHO + HC_3NH^+$ | -48.5 |
| BIII.2-10 | $HC_2NC + NH_3CHO^+ \longrightarrow NH_2CHO + HC_3NH^+$ | -23.4 |
| BIII.2-11 | $HNC + NH_3CHO^+ \longrightarrow NH_2CHO + HCNH^+$ | -3.1 |
| BIII.2-12 | $HC_3N + NH_3CHO^+ \longrightarrow NH_2CHO + HC_3NH^+$ | 2.7 |
| BIII.2-13 | $HCN + NH_3CHO^+ \longrightarrow NH_2CHO + HCNH^+$ | 10.4 |
| BIII.2-14 | $H_2O + NH_3CHO^+ \longrightarrow NH_2CHO + H_3O^+$ | 17.7 |
| BIII.2-15 | $CO + NH_3CHO^+ \longrightarrow NH_2CHO + HCO^+$ | 40.2 |
| BIII.2-16 | $OH^\bullet + NH_3CHO^+ \longrightarrow NH_2CHO + H_2O^{\bullet+}$ | 40.5 |
| BIII.2-17 | $CO_2 + NH_3CHO^+ \longrightarrow NH_2CHO + HO_2CO^+$ | 53.2 |
| BIII.2-18 | $N_2 + NH_3CHO^+ \longrightarrow NH_2CHO + N_2H^+$ | 64.0 |
| BIII.2-19 | $CO + NH_3CHO^+ \longrightarrow NH_2CHO + HOC^+$ | 78.1 |
| BIII.2-20 | $H_2 + NH_3CHO^+ \longrightarrow NH_2CHO + H_3^+$ | 80.9 |

Tabla E.22: Reacciones para la producción de formamida (ruta BV primera etapa), después de aplicar C1

| Nombre | Reacción | ΔG kcal mol ⁻¹ |
|---------|---|-----------------------------------|
| BV.1-1 | $CH^\bullet + HNO \longrightarrow NH_2CO^\bullet$ | -169.2 |
| BV.1-2 | $NH + HCO^\bullet \longrightarrow NH_2CO^\bullet$ | -138.4 |
| BV.1-3 | $NO^\bullet + CH_2 \longrightarrow NH_2CO^\bullet$ | -117.2 |
| BV.1-4 | $H_2O^{\bullet+} + C_3N^- \longrightarrow NH_2CO^\bullet + C_2$ | -113.6 |
| BV.1-5 | ${}^3O_2 + CH_2CN^\bullet \longrightarrow NH_2CO^\bullet + CO$ | -92.2 |
| BV.1-6 | $H_3O^+ + C_3N^- \longrightarrow NH_2CO^\bullet + C_2H^\bullet$ | -84.5 |
| BV.1-7 | $N_2O + H_2CN^\bullet \longrightarrow NH_2CO^\bullet + N_2$ | -78.5 |
| BV.1-8 | ${}^3CH_2 + HNO \longrightarrow NH_2CO^\bullet + H^\bullet$ | -70.6 |
| BV.1-9 | $HN\dot{O} + CH_3^\bullet \longrightarrow NH_2CO^\bullet + H_2$ | -65.1 |
| BV.1-10 | $HNO + CH_2CN^\bullet \longrightarrow NH_2CO^\bullet + HCN$ | -59.1 |
| BV.1-11 | $NO^\bullet + H_2NCN \longrightarrow NH_2CO^\bullet + N_2$ | -56.5 |
| BV.1-12 | $OH^\bullet + HNC \longrightarrow NH_2CO^\bullet$ | -56.1 |
| BV.1-13 | $NH + H_2CO \longrightarrow NH_2CO^\bullet + H^\bullet$ | -51.0 |
| BV.1-14 | $CN^\bullet + H_2O \longrightarrow NH_2CO^\bullet$ | -50.2 |
| BV.1-15 | $HNO + HCCN \longrightarrow NH_2CO^\bullet + CN^\bullet$ | -49.8 |
| BV.1-16 | $HNO + CH_2CN^\bullet \longrightarrow NH_2CO^\bullet + HNC$ | -45.6 |
| BV.1-17 | $CN^\bullet + HCOOH \longrightarrow NH_2CO^\bullet + CO$ | -45.4 |
| BV.1-18 | $OH^+ + CH_2CN^\bullet \longrightarrow NH_2CO^\bullet + CH^+$ | -43.1 |
| BV.1-19 | $OH^\bullet + HCN \longrightarrow NH_2CO^\bullet$ | -42.6 |
| BV.1-20 | $NO^\bullet + CH_2CO \longrightarrow NH_2CO^\bullet + CO$ | -39.6 |
| BV.1-21 | $OH^\bullet + CH_2NH \longrightarrow NH_2CO^\bullet + H_2$ | -35.4 |
| BV.1-22 | $NH + HCOOH \longrightarrow NH_2CO^\bullet + OH^\bullet$ | -30.1 |
| BV.1-23 | $HNO + 1-C_3H_2 \longrightarrow NH_2CO^\bullet + C_2H^\bullet$ | -25.8 |
| BV.1-24 | $H^\bullet + HNC \longrightarrow NH_2CO^\bullet$ | -25.2 |
| BV.1-25 | $HNO + C_4H^\bullet \longrightarrow NH_2CO^\bullet + C_3$ | -23.6 |
| BV.1-26 | $NH_2^\bullet + H_2CO \longrightarrow NH_2CO^\bullet + H_2$ | -22.6 |
| BV.1-27 | $CO + NH_2^\bullet \longrightarrow NH_2CO^\bullet$ | -20.0 |
| BV.1-28 | $OH^\bullet + H_2CN^\bullet \longrightarrow NH_2CO^\bullet + H^\bullet$ | -17.3 |
| BV.1-29 | ${}^3O_2 + CH_2NH \longrightarrow NH_2CO^\bullet + OH^\bullet$ | -15.8 |
| BV.1-30 | $NH_2^\bullet + HCOOH \longrightarrow NH_2CO^\bullet + H_2O$ | -15.2 |

Tabla E.22: Continuación de la Tabla

| Nombre | Reacción | ΔG kcal mol ⁻¹ |
|---------|---|-----------------------------------|
| BV.1-31 | ${}^3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{NCN} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^\bullet + \text{NO}^\bullet$ | -15.0 |
| BV.1-32 | $\text{HCO}^\bullet + \text{H}_2\text{NCN} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^\bullet + \text{HCN}$ | -14.3 |
| BV.1-33 | $\text{HNO} + \text{c-C}_3\text{H}_2 \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^\bullet + \text{C}_2\text{H}^\bullet$ | -12.3 |
| BV.1-34 | $\text{HCO}^\bullet + \text{HNCO} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^\bullet + \text{CO}$ | -11.0 |
| BV.1-35 | $\text{NO}^\bullet + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^\bullet + \text{H}_2$ | -8.1 |
| BV.1-36 | $\text{C}_3\text{N}^\bullet + \text{HCOOH} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^\bullet + \text{C}_3\text{O}$ | -8.0 |
| BV.1-37 | $\text{NO}^\bullet + \text{CH}_3^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^\bullet + \text{H}^\bullet$ | -7.5 |
| BV.1-38 | $\text{HNO} + \text{CH}_2\text{CO} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^\bullet + \text{HCO}^\bullet$ | -7.2 |
| BV.1-39 | $\text{HCO}^\bullet + \text{NH}_2^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^\bullet + \text{H}^\bullet$ | -5.8 |
| BV.1-40 | $\text{HNO} + \text{CH}_2\text{NH} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^\bullet + \text{NH}_2^\bullet$ | -5.3 |
| BV.1-41 | $\text{H}_2\text{CN}^\bullet + \text{HOCO}^+ \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^\bullet + \text{HCO}^+$ | -5.0 |
| BV.1-42 | $\text{HNO} + \text{l-C}_3\text{H}^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^\bullet + \text{C}_2$ | -4.5 |
| BV.1-43 | $\text{HCO}^\bullet + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^\bullet + \text{H}_2$ | -4.0 |
| BV.1-44 | $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{CN}^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^\bullet + \text{H}_2$ | -3.7 |
| BV.1-45 | $\text{HNO} + \text{c-C}_3\text{H}^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^\bullet + \text{C}_2$ | -3.5 |
| BV.1-46 | $\text{HCO}^\bullet + \text{H}_2\text{NCN} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^\bullet + \text{HNC}$ | -0.8 |
| BV.1-47 | $\text{H}_2\text{CN}^\bullet + \text{HNCO} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^\bullet + \text{HCN}$ | 0.1 |
| BV.1-48 | $\text{C}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{NH} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^\bullet + \text{C}_2\text{H}^\bullet$ | 1.5 |
| BV.1-49 | $\text{H}_2\text{CN}^\bullet + \text{HCOOH} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^\bullet + \text{H}_2\text{CO}$ | 3.6 |
| BV.1-50 | $\text{H}_2\text{O}^{+\bullet} + \text{CH}_2\text{NH} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^\bullet + \text{H}_3^\bullet$ | 5.1 |
| BV.1-51 | $\text{H}_2\text{CN}^\bullet + \text{CH}_2\text{CO} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^\bullet + \text{C}_2\text{H}_2$ | 6.9 |
| BV.1-52 | $\text{HNO} + \text{H}_2\text{CO} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^\bullet + \text{OH}^\bullet$ | 7.5 |
| BV.1-53 | $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CN}^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^\bullet + \text{CO}$ | 7.9 |
| BV.1-54 | $\text{H}_2\text{CN}^\bullet + \text{HNCO} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^\bullet + \text{HNC}$ | 13.6 |
| BV.1-55 | $\text{CH}_2\text{CN}^\bullet + \text{HCOOH} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^\bullet + \text{CH}_2\text{CO}$ | 13.9 |
| BV.1-56 | $\text{H}_2\text{CO} + \text{CH}_2\text{CN}^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^\bullet + \text{C}_2\text{H}_2$ | 17.1 |
| BV.1-57 | $\text{NO}^\bullet + \text{CH}_2\text{CN}^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^\bullet + \text{CN}^\bullet$ | 19.7 |
| BV.1-58 | $\text{HNO} + \text{HNCO} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^\bullet + \text{NO}^\bullet$ | 21.3 |
| BV.1-59 | $\text{H}_2\text{O}^{+\bullet} + \text{HCCN} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^\bullet + \text{CH}^\bullet$ | 21.4 |
| BV.1-60 | $\text{C}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{CN}^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^\bullet + \text{C}_3$ | 21.7 |
| BV.1-61 | $\text{NH} + \text{CH}_2\text{CO} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^\bullet + \text{CH}^\bullet$ | 23.5 |
| BV.1-62 | $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{CO} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^\bullet + \text{NO}^\bullet$ | 25.8 |
| BV.1-63 | $\text{C}_2\text{O} + \text{H}_2\text{CN}^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^\bullet + \text{C}_2$ | 26.8 |
| BV.1-64 | $\text{N}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^\bullet + \text{CN}^\bullet$ | 28.4 |
| BV.1-65 | $\text{H}_2\text{CO} + \text{HCCN} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^\bullet + \text{C}_2\text{H}^\bullet$ | 32.2 |
| BV.1-66 | $\text{H}_2\text{CN}^\bullet + \text{HOCO}^+ \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^\bullet + \text{HOC}^+$ | 32.8 |
| BV.1-67 | $\text{H}_2\text{CO} + \text{CH}_2\text{NH} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^\bullet + \text{CH}_3^\bullet$ | 37.2 |
| BV.1-68 | $\text{CH}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{NCN} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^\bullet + \text{CH}_2\text{CN}^\bullet$ | 37.5 |
| BV.1-69 | $\text{NO}^\bullet + \text{l-C}_3\text{H}_2 \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^\bullet + \text{C}_2$ | 39.1 |
| BV.1-70 | $\text{C}_2\text{O} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^\bullet + \text{CH}^\bullet$ | 39.5 |
| BV.1-71 | $\text{N}_2\text{O} + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^\bullet + \text{NH}_2^\bullet$ | 40.3 |
| BV.1-72 | $\text{HNO} + \text{H}_2\text{CN}^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^\bullet + \text{NH}$ | 41.2 |
| BV.1-73 | $\text{HCO}^\bullet + \text{HNC}_3 \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^\bullet + \text{C}_3$ | 42.6 |
| BV.1-74 | $\text{OH}^\bullet + \text{HNC}_3 \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^\bullet + \text{C}_2$ | 43.3 |
| BV.1-75 | $\text{C}_3\text{N}^\bullet + \text{H}_2\text{CO} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^\bullet + \text{C}_3$ | 44.6 |
| BV.1-76 | $\text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{NCN} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^\bullet + \text{H}_2\text{CN}^\bullet$ | 47.8 |
| BV.1-77 | $\text{HNCO} + \text{l-C}_3\text{H}^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^\bullet + \text{C}_3$ | 49.5 |
| BV.1-78 | $\text{H}_2\text{O} + \text{HNC}_3 \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^\bullet + \text{C}_2\text{H}^\bullet$ | 49.6 |
| BV.1-79 | $\text{c-C}_3\text{H}^\bullet + \text{HNCO} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^\bullet + \text{C}_3$ | 50.5 |
| BV.1-80 | $\text{HNC} + \text{HCOOH} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^\bullet + \text{HCO}^\bullet$ | 52.3 |
| BV.1-81 | $\text{HCCN} + \text{CH}_2\text{CO} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^\bullet + \text{c-C}_3\text{H}^\bullet$ | 52.5 |
| BV.1-82 | $\text{NO}^\bullet + \text{c-C}_3\text{H}_2 \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^\bullet + \text{C}_2$ | 52.5 |
| BV.1-83 | $\text{HCCN} + \text{CH}_2\text{CO} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^\bullet + \text{l-C}_3\text{H}^\bullet$ | 53.5 |
| BV.1-84 | $\text{NH}_3 + \text{CH}_2\text{CO} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^\bullet + \text{CH}_3^\bullet$ | 53.8 |

Tabla E.22: Continuación de la Tabla

| Nombre | Reacción | ΔG kcal mol ⁻¹ |
|----------|--|-----------------------------------|
| BV.1-85 | $H_2CO + HNC_3 \longrightarrow NH_2CO^\bullet + c-C_3H^\bullet$ | 54.2 |
| BV.1-86 | $H_2CO + HNC_3 \longrightarrow NH_2CO^\bullet + 1-C_3H^\bullet$ | 55.3 |
| BV.1-87 | $C_3O + H_2CN^\bullet \longrightarrow NH_2CO^\bullet + C_3$ | 56.2 |
| BV.1-88 | $HCO^\bullet + HCCN \longrightarrow NH_2CO^\bullet + C_2$ | 56.2 |
| BV.1-89 | $NH_2^\bullet + CH_2CO \longrightarrow NH_2CO^\bullet + CH_2$ | 57.6 |
| BV.1-90 | $HNO + C_2H_2 \longrightarrow NH_2CO^\bullet + CH^\bullet$ | 57.8 |
| BV.1-91 | $CH_2CO + HNC_3 \longrightarrow NH_2CO^\bullet + C_4H^\bullet$ | 59.0 |
| BV.1-92 | $C_3O + H_2NCN \longrightarrow NH_2CO^\bullet + C_3N^\bullet$ | 59.5 |
| BV.1-93 | $H_2CN^\bullet + H_3O^+ \longrightarrow NH_2CO^\bullet + H_3^+$ | 59.5 |
| BV.1-94 | $HCO^\bullet + CH_2NH \longrightarrow NH_2CO^\bullet + CH_2$ | 59.5 |
| BV.1-95 | $HNCO + HNC_3 \longrightarrow NH_2CO^\bullet + C_3N^\bullet$ | 60.2 |
| BV.1-96 | $H_2CN^\bullet + H_2CO \longrightarrow NH_2CO^\bullet + CH_2$ | 60.8 |
| BV.1-97 | $HCO^\bullet + CH_2CN^\bullet \longrightarrow NH_2CO^\bullet + C_2H^\bullet$ | 60.8 |
| BV.1-98 | $HNCO + CH_2NH \longrightarrow NH_2CO^\bullet + H_2CN^\bullet$ | 60.9 |
| BV.1-99 | $H_2O + HNC \longrightarrow NH_2CO^\bullet + H^\bullet$ | 61.7 |
| BV.1-100 | $H_2CO + HNCO \longrightarrow NH_2CO^\bullet + HCO^\bullet$ | 62.2 |
| BV.1-101 | $C_3O + NH_3 \longrightarrow NH_2CO^\bullet + C_2H^\bullet$ | 63.0 |
| BV.1-102 | $CO^{\bullet+} + CH_2NH \longrightarrow NH_2CO^\bullet + CH^+$ | 63.6 |
| BV.1-103 | $HNCO + 1-C_3H_2 \longrightarrow NH_2CO^\bullet + c-C_3H^\bullet$ | 63.9 |
| BV.1-104 | $HNCO + 1-C_3H_2 \longrightarrow NH_2CO^\bullet + 1-C_3H^\bullet$ | 65.0 |
| BV.1-105 | $HCN + HCOOH \longrightarrow NH_2CO^\bullet + HCO^\bullet$ | 65.8 |
| BV.1-106 | $CH_2CN^\bullet + CH_2CO \longrightarrow NH_2CO^\bullet + c-C_3H_2$ | 65.9 |
| BV.1-107 | $NO^\bullet + HCOOH \longrightarrow NH_2CO^\bullet + {}^3O_2$ | 66.5 |
| BV.1-108 | $C_3O + CH_2NH \longrightarrow NH_2CO^\bullet + c-C_3H^\bullet$ | 66.6 |
| BV.1-109 | $H_2O + H_2NCN \longrightarrow NH_2CO^\bullet + NH_2^\bullet$ | 66.6 |
| BV.1-110 | $OH^\bullet + CH_2CN^\bullet \longrightarrow NH_2CO^\bullet + CH^\bullet$ | 67.5 |
| BV.1-111 | $C_3O + CH_2NH \longrightarrow NH_2CO^\bullet + 1-C_3H^\bullet$ | 67.6 |
| BV.1-112 | $HCO^\bullet + HC_2NC \longrightarrow NH_2CO^\bullet + C_3$ | 67.7 |
| BV.1-113 | $OH^\bullet + HC_2NC \longrightarrow NH_2CO^\bullet + C_2$ | 68.4 |
| BV.1-114 | $NH_2^\bullet + C_3O \longrightarrow NH_2CO^\bullet + C_2$ | 68.4 |
| BV.1-115 | $H_2O + HCCN \longrightarrow NH_2CO^\bullet + CH^\bullet$ | 69.2 |
| BV.1-116 | $N_2O + CH_3^\bullet \longrightarrow NH_2CO^\bullet + NH$ | 69.3 |
| BV.1-117 | $HCO^\bullet + H_2CN^\bullet \longrightarrow NH_2CO^\bullet + CH^\bullet$ | 71.9 |
| BV.1-118 | $CH_2 + HNCO \longrightarrow NH_2CO^\bullet + CH^\bullet$ | 73.3 |
| BV.1-119 | $H_2O + HC_2NC \longrightarrow NH_2CO^\bullet + C_2H^\bullet$ | 74.7 |
| BV.1-120 | $H_2O + HCN \longrightarrow NH_2CO^\bullet + H^\bullet$ | 75.2 |
| BV.1-121 | $H_2O + C_3N^\bullet \longrightarrow NH_2CO^\bullet + C_2$ | 75.6 |
| BV.1-122 | $HNCO + c-C_3H_2 \longrightarrow NH_2CO^\bullet + c-C_3H^\bullet$ | 77.4 |
| BV.1-123 | $HNCO + CH_4 \longrightarrow NH_2CO^\bullet + CH_3^\bullet$ | 78.4 |
| BV.1-124 | $HNCO + c-C_3H_2 \longrightarrow NH_2CO^\bullet + 1-C_3H^\bullet$ | 78.4 |
| BV.1-125 | $H_2 + HNCO \longrightarrow NH_2CO^\bullet + H^\bullet$ | 79.0 |
| BV.1-126 | $H_2CO + HC_2NC \longrightarrow NH_2CO^\bullet + c-C_3H^\bullet$ | 79.3 |
| BV.1-127 | $CH_2CN^\bullet + CH_2CO \longrightarrow NH_2CO^\bullet + 1-C_3H_2$ | 79.3 |
| BV.1-128 | $CO_2 + CH_2NH \longrightarrow NH_2CO^\bullet + HCO^\bullet$ | 79.8 |
| BV.1-129 | $H_2CO + HC_2NC \longrightarrow NH_2CO^\bullet + 1-C_3H^\bullet$ | 80.4 |
| BV.1-130 | $NO^\bullet + CH_2NH \longrightarrow NH_2CO^\bullet + NH$ | 80.7 |
| BV.1-131 | $HNCO + NH_3 \longrightarrow NH_2CO^\bullet + NH_2^\bullet$ | 80.7 |
| BV.1-132 | $OH^\bullet + H_2NCN \longrightarrow NH_2CO^\bullet + NH$ | 81.5 |
| BV.1-133 | $CH_2CO + HC_2NC \longrightarrow NH_2CO^\bullet + C_4H^\bullet$ | 84.1 |
| BV.1-134 | $CH_3^\bullet + HNCO \longrightarrow NH_2CO^\bullet + CH_2$ | 84.5 |
| BV.1-135 | $HNCO + HC_2NC \longrightarrow NH_2CO^\bullet + C_3N^\bullet$ | 85.3 |
| BV.1-136 | $CO + NH_3 \longrightarrow NH_2CO^\bullet + H^\bullet$ | 86.0 |
| BV.1-137 | $C_2H^\bullet + HNCO \longrightarrow NH_2CO^\bullet + C_2$ | 86.2 |
| BV.1-138 | $HNC + HNCO \longrightarrow NH_2CO^\bullet + CN^\bullet$ | 86.7 |

Tabla E.22: Continuación de la Tabla

| Nombre | Reacción | ΔG kcal mol ⁻¹ |
|----------|---|-----------------------------------|
| BV.1-139 | $H_2O + CH_2CN^\bullet \longrightarrow NH_2CO^\bullet + CH_2$ | 86.7 |
| BV.1-140 | $HOC^+ + HNCO \longrightarrow NH_2CO^\bullet + CO^{\bullet+}$ | 87.4 |
| BV.1-141 | $HOC^+ + H_2CN^\bullet \longrightarrow NH_2CO^\bullet + CH^+$ | 90.0 |
| BV.1-142 | $HNCO + CH_2CN^\bullet \longrightarrow NH_2CO^\bullet + HCCN$ | 90.8 |
| BV.1-143 | $H_2O + HNCO \longrightarrow NH_2CO^\bullet + OH^\bullet$ | 92.5 |
| BV.1-144 | $HCO^\bullet + HC_3N \longrightarrow NH_2CO^\bullet + C_3$ | 93.8 |
| BV.1-145 | $OH^\bullet + HC_3N \longrightarrow NH_2CO^\bullet + C_2$ | 94.5 |
| BV.1-146 | $CO + H_2NCN \longrightarrow NH_2CO^\bullet + CN^\bullet$ | 96.8 |
| BV.1-147 | $HOCO^+ + NH_3 \longrightarrow NH_2CO^\bullet + H_2O^+$ | 98.5 |
| BV.1-148 | $CN^\bullet + CH_2CO \longrightarrow NH_2CO^\bullet + C_2$ | 98.7 |
| BV.1-149 | $HNC + CH_2CO \longrightarrow NH_2CO^\bullet + C_2H^\bullet$ | 99.2 |
| BV.1-150 | $HCN + HNCO \longrightarrow NH_2CO^\bullet + CN^\bullet$ | 100.2 |
| BV.1-151 | $H_2O + HC_3N \longrightarrow NH_2CO^\bullet + C_2H^\bullet$ | 100.9 |
| BV.1-152 | $H_2CO + HC_3N \longrightarrow NH_2CO^\bullet + c-C_3H^\bullet$ | 105.5 |
| BV.1-153 | $C_2H_2 + HNCO \longrightarrow NH_2CO^\bullet + C_2H^\bullet$ | 105.9 |
| BV.1-154 | $H_2CO + HC_3N \longrightarrow NH_2CO^\bullet + l-C_3H^\bullet$ | 106.5 |
| BV.1-155 | $HNC + HOCO^+ \longrightarrow NH_2CO^\bullet + CO^{\bullet+}$ | 106.6 |
| BV.1-156 | $NH_2^\bullet + HNCO \longrightarrow NH_2CO^\bullet + NH$ | 107.4 |
| BV.1-157 | $N_2 + HCOOH \longrightarrow NH_2CO^\bullet + NO^\bullet$ | 107.9 |
| BV.1-158 | $CH_2CO + HC_3N \longrightarrow NH_2CO^\bullet + C_4H^\bullet$ | 110.2 |
| BV.1-159 | $CO_2 + NH_3 \longrightarrow NH_2CO^\bullet + OH^\bullet$ | 111.1 |
| BV.1-160 | $HNCO + HC_3N \longrightarrow NH_2CO^\bullet + C_3N^\bullet$ | 111.5 |
| BV.1-161 | $HCN + CH_2CO \longrightarrow NH_2CO^\bullet + C_2H^\bullet$ | 112.7 |
| BV.1-162 | $N_2 + CH_2CO \longrightarrow NH_2CO^\bullet + CN^\bullet$ | 113.7 |
| BV.1-163 | $H_3O^+ + HNCO \longrightarrow NH_2CO^\bullet + H_2O^+$ | 115.3 |
| BV.1-164 | $HCN + HOCO^+ \longrightarrow NH_2CO^\bullet + CO^{\bullet+}$ | 120.1 |
| BV.1-165 | $HNC + H_2CO \longrightarrow NH_2CO^\bullet + CH^\bullet$ | 120.6 |
| BV.1-166 | $HCO^+ + HNCO \longrightarrow NH_2CO^\bullet + CO^{\bullet+}$ | 125.2 |
| BV.1-167 | $HCO^+ + H_2CN^\bullet \longrightarrow NH_2CO^\bullet + CH^+$ | 127.8 |
| BV.1-168 | $HCN + H_2CO \longrightarrow NH_2CO^\bullet + CH^\bullet$ | 134.1 |
| BV.1-169 | $CO_2 + CH_2CN^\bullet \longrightarrow NH_2CO^\bullet + C_2O$ | 139.1 |
| BV.1-170 | $CO + CH_2NH \longrightarrow NH_2CO^\bullet + CH^\bullet$ | 143.8 |
| BV.1-171 | $HCO^\bullet + HCNH^+ \longrightarrow NH_2CO^\bullet + CH^+$ | 146.6 |
| BV.1-172 | $H_2O^+ + HNCO \longrightarrow NH_2CO^\bullet + OH^+$ | 155.2 |
| BV.1-173 | $CO + CH_2CN^\bullet \longrightarrow NH_2CO^\bullet + C_2$ | 158.0 |
| BV.1-174 | $CO_2 + HCNH^+ \longrightarrow NH_2CO^\bullet + CO^{\bullet+}$ | 162.8 |
| BV.1-175 | $NH_2^\bullet + HOCO^+ \longrightarrow NH_2CO^\bullet + OH^+$ | 172.9 |

Tabla E.23: Reacciones para la producción de formamida (ruta BV segunda etapa), después de aplicar C1

| Nombre | Reacción | ΔG |
|--------|--|------------|
| BV.2-1 | $H^\bullet + NH_2CO^\bullet \longrightarrow NH_2CHO$ | -92.9 |
| BV.2-2 | $HCO^\bullet + NH_2CO^\bullet \longrightarrow NH_2CHO + CO$ | -78.7 |
| BV.2-3 | $H_2CN^\bullet + NH_2CO^\bullet \longrightarrow NH_2CHO + HCN$ | -67.6 |
| BV.2-4 | $H_2CN^\bullet + NH_2CO^\bullet \longrightarrow NH_2CHO + HNC$ | -54.1 |
| BV.2-5 | $HNO + NH_2CO^\bullet \longrightarrow NH_2CHO + NO^\bullet$ | -46.3 |
| BV.2-6 | $CH_3NC + NH_2CO^\bullet \longrightarrow NH_2CHO + CH_2CN^\bullet$ | -22.0 |
| BV.2-7 | $l-C_3H^\bullet + NH_2CO^\bullet \longrightarrow NH_2CHO + C_3$ | -18.2 |
| BV.2-8 | $c-C_3H^\bullet + NH_2CO^\bullet \longrightarrow NH_2CHO + C_3$ | -17.1 |

Tabla E.23: Continuación de la Tabla

| Nombre | Reacción | ΔG kcal mol ⁻¹ |
|---------|--|-----------------------------------|
| BV.2-9 | $\text{HNC}_3 + \text{NH}_2\text{CO}^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{C}_3\text{N}^\bullet$ | -7.5 |
| BV.2-10 | ${}^3\text{C}_3\text{H}^\bullet + \text{NH}_2\text{CO}^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{C}_3$ | -7.5 |
| BV.2-11 | $1-\text{H}_2\text{C}_4 + \text{NH}_2\text{CO}^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{C}_4\text{H}^\bullet$ | -7.0 |
| BV.2-12 | $\text{CH}_2\text{NH} + \text{NH}_2\text{CO}^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{H}_2\text{CN}^\bullet$ | -6.8 |
| BV.2-13 | $\text{H}_2\text{CO} + \text{NH}_2\text{CO}^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{HCO}^\bullet$ | -5.5 |
| BV.2-14 | $1-\text{C}_3\text{H}_2 + \text{NH}_2\text{CO}^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{c}-\text{C}_3\text{H}^\bullet$ | -3.8 |
| BV.2-15 | $1-\text{C}_3\text{H}_2 + \text{NH}_2\text{CO}^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + 1-\text{C}_3\text{H}^\bullet$ | -2.7 |
| BV.2-16 | $\text{CH}_3\text{CN} + \text{NH}_2\text{CO}^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{CH}_2\text{CN}^\bullet$ | 1.6 |
| BV.2-17 | ${}^3\text{CH}_2 + \text{NH}_2\text{CO}^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{CH}^\bullet$ | 5.6 |
| BV.2-18 | $\text{c}-\text{C}_3\text{H}_2 + \text{NH}_2\text{CO}^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{c}-\text{C}_3\text{H}^\bullet$ | 9.7 |
| BV.2-19 | $\text{CH}_4 + \text{NH}_2\text{CO}^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{CH}_3^\bullet$ | 10.7 |
| BV.2-20 | $\text{c}-\text{C}_3\text{H}_2 + \text{NH}_2\text{CO}^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + 1-\text{C}_3\text{H}^\bullet$ | 10.7 |
| BV.2-21 | $\text{H}_2 + \text{NH}_2\text{CO}^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{H}^\bullet$ | 11.3 |
| BV.2-22 | $\text{NH}_3 + \text{NH}_2\text{CO}^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{NH}_2^\bullet$ | 13.1 |
| BV.2-23 | $\text{CH}_3^\bullet + \text{NH}_2\text{CO}^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{CH}_2^\bullet$ | 16.8 |
| BV.2-24 | $\text{HC}_2\text{NC} + \text{NH}_2\text{CO}^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{C}_3\text{N}^\bullet$ | 17.6 |
| BV.2-25 | $\text{C}_2\text{H}^\bullet + \text{NH}_2\text{CO}^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{C}_2$ | 18.5 |
| BV.2-26 | $\text{HNC} + \text{NH}_2\text{CO}^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{CN}^\bullet$ | 19.0 |
| BV.2-27 | $\text{HOC}^+ + \text{NH}_2\text{CO}^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{CO}^{*\dagger}$ | 19.7 |
| BV.2-28 | $\text{CH}_2\text{CN}^\bullet + \text{NH}_2\text{CO}^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{HCCN}$ | 23.1 |
| BV.2-29 | $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_2\text{CO}^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{OH}^\bullet$ | 24.8 |
| BV.2-30 | $\text{HCN} + \text{NH}_2\text{CO}^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{CN}^\bullet$ | 32.5 |
| BV.2-31 | $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{NH}_2\text{CO}^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{C}_2\text{H}^\bullet$ | 38.2 |
| BV.2-32 | $\text{NH}_2\text{CO}^\bullet + \text{HC}_4\text{H} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{C}_4\text{H}^\bullet$ | 38.4 |
| BV.2-33 | $\text{NH}_2^\bullet + \text{NH}_2\text{CO}^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{NH}^\bullet$ | 39.7 |
| BV.2-34 | $\text{HC}_3\text{N} + \text{NH}_2\text{CO}^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{C}_3\text{N}^\bullet$ | 43.8 |
| BV.2-35 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_2\text{CO}^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}^{*\dagger}$ | 47.6 |
| BV.2-36 | $\text{HCO}^+ + \text{NH}_2\text{CO}^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{CO}^{*\dagger}$ | 57.5 |
| BV.2-37 | $\text{H}_2\text{O}^{*\dagger} + \text{NH}_2\text{CO}^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{OH}^+$ | 87.5 |

Tabla E.24: Reacciones para la producción de formamida (ruta BVII primera etapa), después de aplicar C1

| Nombre | Reacción | ΔG |
|-----------|---|------------|
| BVII.1-1 | $\text{OH}^+ + \text{H}_2\text{CN}^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO}^{*\dagger}$ | -219.0 |
| BVII.1-2 | $\text{OH}^+ + \text{CH}_2\text{NH} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO}^{*\dagger} + \text{H}^\bullet$ | -132.9 |
| BVII.1-3 | $\text{CO}^{*\dagger} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO}^{*\dagger}$ | -85.5 |
| BVII.1-4 | $\text{HOC}^+ + \text{NH}_2^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO}^{*\dagger}$ | -78.9 |
| BVII.1-5 | $\text{H}_2\text{O}^{*\dagger} + \text{HNC} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO}^{*\dagger}$ | -77.4 |
| BVII.1-6 | $\text{H}_2\text{O}^{*\dagger} + \text{HCN} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO}^{*\dagger}$ | -63.9 |
| BVII.1-7 | $\text{OH}^+ + \text{CH}_3\text{NC} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO}^{*\dagger} + \text{CH}^\bullet$ | -63.4 |
| BVII.1-8 | $\text{H}_2\text{O}^{*\dagger} + \text{CH}_2\text{NH} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO}^{*\dagger} + \text{H}_2$ | -56.7 |
| BVII.1-9 | $\text{CN}^\bullet + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO}^{*\dagger}$ | -48.8 |
| BVII.1-10 | $\text{HCO}^+ + \text{NH}_2^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO}^{*\dagger}$ | -41.1 |
| BVII.1-11 | $\text{OH}^+ + \text{CH}_3\text{CN} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO}^{*\dagger} + \text{CH}^\bullet$ | -39.7 |
| BVII.1-12 | $\text{H}_2\text{O}^{*\dagger} + \text{H}_2\text{CN}^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO}^{*\dagger} + \text{H}^\bullet$ | -38.6 |
| BVII.1-13 | $\text{OH}^\bullet + \text{HCNH}^+ \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO}^{*\dagger}$ | -33.8 |
| BVII.1-14 | $\text{H}_2\text{CN}^\bullet + \text{HOCO}^+ \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO}^{*\dagger} + \text{CO}$ | -26.1 |
| BVII.1-15 | $\text{H}_2\text{CN}^\bullet + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO}^{*\dagger} + \text{H}_2$ | -2.3 |
| BVII.1-16 | $\text{H}_3^+ + \text{HNCO} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO}^{*\dagger} + \text{H}^\bullet$ | 17.2 |

Tabla E.24: Continuación de la Tabla

| Nombre | Reacción | ΔG kcal mol ⁻¹ |
|-----------|--|-----------------------------------|
| BVII.1-17 | $H_2O^{\bullet+} + CH_3NC \longrightarrow NH_2CHO^{\bullet+} + CH_2$ | 18.5 |
| BVII.1-18 | $H_2O^{\bullet+} + HNC_3 \longrightarrow NH_2CHO^{\bullet+} + C_2$ | 22.0 |
| BVII.1-19 | $HOC^+ + NH_3 \longrightarrow NH_2CHO^{\bullet+} + H^{\bullet}$ | 27.0 |
| BVII.1-20 | $HOC^+ + H_2NCN \longrightarrow NH_2CHO^{\bullet+} + CN^{\bullet}$ | 37.9 |
| BVII.1-21 | $H_2O^{\bullet+} + CH_3CN \longrightarrow NH_2CHO^{\bullet+} + CH_2$ | 42.2 |
| BVII.1-22 | $N_2H^+ + CH_3OH \longrightarrow NH_2CHO^{\bullet+} + NH_2^{\bullet}$ | 44.1 |
| BVII.1-23 | $HOCO^+ + CH_2NH \longrightarrow NH_2CHO^{\bullet+} + HCO^{\bullet}$ | 45.8 |
| BVII.1-24 | $H_2O^{\bullet+} + CH_2CN^{\bullet} \longrightarrow NH_2CHO^{\bullet+} + CH^{\bullet}$ | 46.2 |
| BVII.1-25 | $H_2O^{\bullet+} + HC_2NC \longrightarrow NH_2CHO^{\bullet+} + C_2$ | 47.1 |
| BVII.1-26 | $H_3O^+ + CH_3NC \longrightarrow NH_2CHO^{\bullet+} + CH_3^{\bullet}$ | 49.3 |
| BVII.1-27 | $H_3O^+ + HNC_3 \longrightarrow NH_2CHO^{\bullet+} + C_2H^{\bullet}$ | 51.0 |
| BVII.1-28 | $HCNH^+ + CH_3OH \longrightarrow NH_2CHO^{\bullet+} + CH_3^{\bullet}$ | 57.2 |
| BVII.1-29 | $CO^{\bullet+} + CH_3NC \longrightarrow NH_2CHO^{\bullet+} + C_2$ | 57.4 |
| BVII.1-30 | $HOC^+ + CH_3NC \longrightarrow NH_2CHO^{\bullet+} + C_2H^{\bullet}$ | 58.6 |
| BVII.1-31 | $H_2O^{\bullet+} + H_2NCN \longrightarrow NH_2CHO^{\bullet+} + NH^{\bullet}$ | 60.2 |
| BVII.1-32 | $N_2H^+ + HCOOH \longrightarrow NH_2CHO^{\bullet+} + NO^{\bullet}$ | 63.0 |
| BVII.1-33 | $HNC + H_3O^+ \longrightarrow NH_2CHO^{\bullet+} + H^{\bullet}$ | 63.1 |
| BVII.1-34 | $HCO^+ + NH_3 \longrightarrow NH_2CHO^{\bullet+} + H^{\bullet}$ | 64.9 |
| BVII.1-35 | $H_3O^+ + H_2NCN \longrightarrow NH_2CHO^{\bullet+} + NH_2^{\bullet}$ | 68.1 |
| BVII.1-36 | $N_2H^+ + CH_2CO \longrightarrow NH_2CHO^{\bullet+} + CN^{\bullet}$ | 68.9 |
| BVII.1-37 | $H_3O^+ + HCCN \longrightarrow NH_2CHO^{\bullet+} + CH^{\bullet}$ | 70.7 |
| BVII.1-38 | $H_3O^+ + CH_3CN \longrightarrow NH_2CHO^{\bullet+} + CH_3^{\bullet}$ | 73.0 |
| BVII.1-39 | $H_2O^{\bullet+} + HC_3N \longrightarrow NH_2CHO^{\bullet+} + C_2$ | 73.2 |
| BVII.1-40 | $HCNH^+ + HCOOH \longrightarrow NH_2CHO^{\bullet+} + HCO^{\bullet}$ | 74.5 |
| BVII.1-41 | $HCO^+ + H_2NCN \longrightarrow NH_2CHO^{\bullet+} + CN^{\bullet}$ | 75.8 |
| BVII.1-42 | $H_3O^+ + HC_2NC \longrightarrow NH_2CHO^{\bullet+} + C_2H^{\bullet}$ | 76.2 |
| BVII.1-43 | $HCN + H_3O^+ \longrightarrow NH_2CHO^{\bullet+} + H^{\bullet}$ | 76.6 |
| BVII.1-44 | $C_3N^{\bullet} + H_3O^+ \longrightarrow NH_2CHO^{\bullet+} + C_2$ | 77.0 |
| BVII.1-45 | $HOCO^+ + NH_3 \longrightarrow NH_2CHO^{\bullet+} + OH^{\bullet}$ | 77.2 |
| BVII.1-46 | $CO^{\bullet+} + CH_3CN \longrightarrow NH_2CHO^{\bullet+} + C_2$ | 81.1 |
| BVII.1-47 | $HOC^+ + CH_3CN \longrightarrow NH_2CHO^{\bullet+} + C_2H^{\bullet}$ | 82.2 |
| BVII.1-48 | $H_2O + HCNH^+ \longrightarrow NH_2CHO^{\bullet+} + H^{\bullet}$ | 83.9 |
| BVII.1-49 | $HOC^+ + CH_2NH \longrightarrow NH_2CHO^{\bullet+} + CH^{\bullet}$ | 84.9 |
| BVII.1-50 | $H_3O^+ + CH_2CN^{\bullet} \longrightarrow NH_2CHO^{\bullet+} + CH_2$ | 88.1 |
| BVII.1-51 | $H_3O^+ + HNCO \longrightarrow NH_2CHO^{\bullet+} + OH^{\bullet}$ | 94.0 |
| BVII.1-52 | $HCO^+ + CH_3NC \longrightarrow NH_2CHO^{\bullet+} + C_2H^{\bullet}$ | 96.4 |
| BVII.1-53 | $HOC^+ + CH_2CN^{\bullet} \longrightarrow NH_2CHO^{\bullet+} + C_2$ | 99.1 |
| BVII.1-54 | $H_3O^+ + HC_3N \longrightarrow NH_2CHO^{\bullet+} + C_2H^{\bullet}$ | 102.3 |
| BVII.1-55 | $HOCO^+ + CH_2CN^{\bullet} \longrightarrow NH_2CHO^{\bullet+} + C_2O$ | 105.1 |
| BVII.1-56 | $HCNH^+ + HNCO \longrightarrow NH_2CHO^{\bullet+} + CN^{\bullet}$ | 108.9 |
| BVII.1-57 | $HCO^{\bullet} + HC_3NH^+ \longrightarrow NH_2CHO^{\bullet+} + C_3$ | 110.3 |
| BVII.1-58 | $OH^{\bullet} + HC_3NH^+ \longrightarrow NH_2CHO^{\bullet+} + C_2$ | 111.0 |
| BVII.1-59 | $HC_2CHO + HC_3NH^+ \longrightarrow NH_2CHO^{\bullet+} + C_5H^{\bullet}$ | 112.9 |
| BVII.1-60 | $HCNH^+ + HC_2CHO \longrightarrow NH_2CHO^{\bullet+} + c-C_3H^{\bullet}$ | 113.7 |
| BVII.1-61 | $HCNH^+ + HC_2CHO \longrightarrow NH_2CHO^{\bullet+} + l-C_3H^{\bullet}$ | 114.7 |
| BVII.1-62 | $H_2O + HC_3NH^+ \longrightarrow NH_2CHO^{\bullet+} + C_2H^{\bullet}$ | 117.3 |
| BVII.1-63 | $HCO^+ + CH_3CN \longrightarrow NH_2CHO^{\bullet+} + C_2H^{\bullet}$ | 120.1 |
| BVII.1-64 | $HCNH^+ + CH_2CO \longrightarrow NH_2CHO^{\bullet+} + C_2H^{\bullet}$ | 121.4 |
| BVII.1-65 | $H_2CO + HC_3NH^+ \longrightarrow NH_2CHO^{\bullet+} + c-C_3H^{\bullet}$ | 121.9 |
| BVII.1-66 | $HCO^+ + CH_2NH \longrightarrow NH_2CHO^{\bullet+} + CH^{\bullet}$ | 122.8 |
| BVII.1-67 | $H_2CO + HC_3NH^+ \longrightarrow NH_2CHO^{\bullet+} + l-C_3H^{\bullet}$ | 123.0 |
| BVII.1-68 | $CH_2CO + HC_3NH^+ \longrightarrow NH_2CHO^{\bullet+} + C_4H^{\bullet}$ | 126.7 |
| BVII.1-69 | $HNCO + HC_3NH^+ \longrightarrow NH_2CHO^{\bullet+} + C_3N^{\bullet}$ | 127.9 |
| BVII.1-70 | $HCNH^+ + HOCO^+ \longrightarrow NH_2CHO^{\bullet+} + CO^{\bullet+}$ | 128.8 |

Tabla E.24: Continuación de la Tabla

| Nombre | Reacción | ΔG kcal mol ⁻¹ |
|-----------|---|-----------------------------------|
| BVII.1-71 | $\text{HCO}^+ + \text{CH}_2\text{CN}^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO}^{\bullet+} + \text{C}_2$ | 137.0 |
| BVII.1-72 | $\text{H}_2\text{CO} + \text{HCNH}^+ \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO}^{\bullet+} + \text{CH}^\bullet$ | 142.8 |
| BVII.1-73 | $\text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_5\text{N}^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO}^{\bullet+} + {}^3\text{C}_5\text{H}^-$ | 185.7 |
| BVII.1-74 | $\text{CH}_2\text{CN}^\bullet + \text{HC}_2\text{CHO} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO}^{\bullet+} + \text{C}_4\text{H}^-$ | 214.8 |

Tabla E.25: Reacciones para la producción de formamida (ruta BVII, segunda etapa), después de aplicar C1

| Nombre | Reacción | ΔG kcal mol ⁻¹ |
|-----------|---|-----------------------------------|
| BVII.2-1 | $\text{C}_5\text{H}^- + \text{NH}_2\text{CHO}^{\bullet+} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{C}_5\text{H}^\bullet$ | -188.8 |
| BVII.2-2 | $\text{C}_4\text{H}^- + \text{NH}_2\text{CHO}^{\bullet+} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{C}_4\text{H}^\bullet$ | -162.5 |
| BVII.2-3 | $\text{NH}_2\text{CHO}^{\bullet+} + \text{C}_3\text{N}^- \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{C}_3\text{N}^\bullet$ | -143.1 |
| BVII.2-4 | $\text{C}_5\text{N}^- + \text{NH}_2\text{CHO}^{\bullet+} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{C}_5\text{N}^\bullet$ | -142.5 |
| BVII.2-5 | $\text{H}_2\text{CN}^\bullet + \text{NH}_2\text{CHO}^{\bullet+} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{HCNH}^+$ | -76.4 |
| BVII.2-6 | $\text{HCO}^\bullet + \text{NH}_2\text{CHO}^{\bullet+} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{HCO}^+$ | -57.6 |
| BVII.2-7 | $\text{HCO}^\bullet + \text{NH}_2\text{CHO}^{\bullet+} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{HOC}^+$ | -19.8 |
| BVII.2-8 | $\text{CH}^\bullet + \text{NH}_2\text{CHO}^{\bullet+} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{CH}^+$ | -1.7 |
| BVII.2-9 | $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_2\text{CHO}^{\bullet+} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}^{\bullet+}$ | 46.1 |
| BVII.2-10 | $\text{CO} + \text{NH}_2\text{CHO}^{\bullet+} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{CO}^{\bullet+}$ | 78.6 |
| BVII.2-11 | $\text{OH}^\bullet + \text{NH}_2\text{CHO}^{\bullet+} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{OH}^+$ | 108.8 |

Tabla E.26: Reacciones para la producción de formamida (ruta BVIII, primera etapa), después de aplicar C1

| Nombre | Reacción | ΔG kcal mol ⁻¹ |
|-----------|---|-----------------------------------|
| BVIII.1-1 | $\text{C}_3\text{N}^- + \text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO}^{\bullet-} + \text{C}_3\text{H}^\bullet$ | 142.6 |
| BVIII.1-2 | $\text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_3\text{N}^- \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO}^{\bullet-} + \text{c-C}_3\text{H}^\bullet$ | 143.6 |
| BVIII.1-3 | $\text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_3\text{N}^- \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO}^{\bullet-} + \text{l-C}_3\text{H}^\bullet$ | 144.7 |

Tabla E.27: Número máximo de pasos elementales (MNES), número de enlaces de formación (FB) y de ruptura (BB), necesarios para producir metanol.

| Nombre | Reacción | BB | FB | MNES |
|-----------|---|----|----|------|
| A2 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_4\text{H}^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_3$ | 3 | 3 | 6 |
| A4 | $\bullet\text{OH} + \bullet\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ | 0 | 1 | 1 |
| A5 | ${}^3\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}$ | 4 | 4 | 8 |
| A6 | ${}^3\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ | 1 | 2 | 3 |
| A7 | ${}^3\text{CH}_2 + \text{HCOOH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}$ | 2 | 2 | 4 |
| A8 | ${}^3\text{CH}_2 + \text{NH}_2\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HCN}$ | 3 | 3 | 6 |
| BI.1-1 | $\text{OH}^+ + {}^3\text{CH}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+$ | 0 | 1 | 1 |
| BI.1-2 | $\text{OH}^+ + \text{H}_2\text{NCN} \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+ + \text{N}_2$ | 4 | 4 | 8 |
| BI.1-3 | $\text{OH}^+ + \text{CH}_2\text{CO} \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+ + \text{CO}$ | 1 | 1 | 2 |
| BI.1-4 | $\bullet\text{CH} + \text{H}_2\text{O}^{\bullet+} \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+$ | 1 | 2 | 3 |
| BI.1-5 | $\text{OH}^+ + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+ + \text{H}_2$ | 2 | 2 | 4 |
| BI.1-6 | $\text{OH}^+ + \bullet\text{CH}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+ + \text{H}\bullet$ | 1 | 1 | 2 |
| BI.1-7 | $\text{CH}^+ + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+$ | 1 | 2 | 3 |
| BI.1-8 | $\text{CH}^+ + \text{HCOOH} \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+ + \text{CO}$ | 2 | 2 | 4 |
| BI.1-9 | $\text{OH}^+ + \text{CH}_2\text{CN}\bullet \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+ + \text{CN}\bullet$ | 1 | 1 | 2 |
| BI.1-10 | $\text{OH}^+ + 1-\text{C}_3\text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+ + \text{C}_2$ | 1 | 1 | 2 |
| BI.1-12 | $\text{C}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+ + \text{CO}$ | 3 | 3 | 6 |
| BI.1-13 | ${}^3\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}^{\bullet+} \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+ + \text{H}\bullet$ | 1 | 1 | 2 |
| BI.1-14 | $\text{OH}^+ + \text{HCOOH} \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+ + {}^3\text{O}_2$ | 2 | 2 | 4 |
| BI.1-15 | $\text{H}_2\text{O}^{\bullet+} + \bullet\text{CH}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+ + \text{H}_2$ | 2 | 2 | 4 |
| BI.1-16 | $\text{H}_2\text{O}^{\bullet+} + \text{CH}_2\text{CN}\bullet \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+ + \text{HCN}$ | 2 | 2 | 4 |
| BI.1-17 | ${}^3\text{CH}_2 + \text{HOCO}^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+ + \text{CO}$ | 1 | 1 | 2 |
| BI.1-18 | $\text{OH}^+ + \text{CH}_2\text{NH} \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+ + \text{NH}$ | 1 | 1 | 2 |
| BI.1-19 | $\text{H}_2\text{O}^{\bullet+} + \text{HCCN} \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+ + \text{CN}\bullet$ | 2 | 2 | 4 |
| BI.1-21 | $\text{HNO} + \text{HCNH}^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+ + \text{N}_2$ | 4 | 3 | 7 |
| BI.1-22 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCCN} \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+ + \text{HCN}$ | 3 | 3 | 6 |
| BI.1-23 | $\text{HOC}^+ + \text{HCOOH} \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+ + \text{CO}_2$ | 2 | 2 | 4 |
| BI.1-24 | ${}^3\text{CH}_2 + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+ + \text{H}_2$ | 2 | 2 | 4 |
| BI.1-25 | $\text{H}_3^+ + \text{H}_2\text{CO} \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+ + \text{H}_2$ | 2 | 1 | 3 |
| BI.1-26 | $\text{CO} + \text{H}_3^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+$ | 3 | 3 | 6 |
| BI.1-27 | $\text{HOC}^+ + \text{H}_2\text{CO} \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+ + \text{CO}$ | 1 | 1 | 2 |
| BI.1-28 | $\bullet\text{CH} + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+ + \text{H}\bullet$ | 2 | 2 | 4 |
| BI.1-29 | $\text{H}_2 + \text{HOC}^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+$ | 1 | 2 | 3 |
| BI.1-30 | $\text{H}_2\text{O}^{\bullet+} + 1-\text{C}_3\text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+ + \text{C}_2\text{H}\bullet$ | 2 | 2 | 4 |
| BI.1-31 | $\text{H}_3^+ + \text{HCOOH} \longrightarrow \text{H}_2\text{COH}^+ + \text{H}_2\text{O}$ | 4 | 3 | 7 |
| BI.2-1 | $\text{H}_2\text{COH}^+ + 3\text{C}_5\text{H}^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_5$ | 1 | 1 | 2 |
| BIII.1-3 | $\text{OH}^+ + \text{CH}_3\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{CO}$ | 1 | 1 | 4 |
| BIII.1-4 | $\text{OH}^+ + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+$ | 2 | 2 | 3 |
| BIII.1-5 | $\text{H}_2\text{O}^{\bullet+} + \bullet\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+$ | 1 | 2 | 1 |
| BIII.1-6 | ${}^3\text{CH}_2 + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+$ | 0 | 1 | 3 |
| BIII.1-7 | $\text{H}_3^+ + \text{H}_2\text{CO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+$ | 1 | 2 | 6 |
| BIII.1-8 | $\text{OH}^+ + \text{CH}_3\text{NH}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+$ | 3 | 3 | 4 |
| BIII.1-9 | $\text{OH}^+ + \text{CH}_3\text{CCH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{C}_2$ | 2 | 2 | 4 |
| BIII.1-10 | $\text{H}_2\text{O}^{\bullet+} + \text{c-C}_2\text{H}_4\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{HCO}\bullet$ | 2 | 2 | 8 |
| BIII.1-11 | $\text{HOC}^+ + \text{CH}_3\text{NH}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{HCN}$ | 4 | 4 | 8 |
| BIII.2-1 | $\text{C}_4\text{H}^- + \text{CH}_3\text{OH}_2^+ \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HC}_4\text{H}$ | 1 | 1 | 2 |
| BIII.2-2 | $\text{C}_6\text{H}^- + \text{CH}_3\text{OH}_2^+ \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HC}_6\text{H}$ | 1 | 1 | 2 |
| BIII.2-3 | $\text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{C}_3\text{N}^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HC}_3\text{N}$ | 1 | 1 | 2 |
| BIII.2-4 | $\text{C}_5\text{N}^- + \text{CH}_3\text{OH}_2^+ \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HC}_5\text{N}$ | 1 | 1 | 2 |
| BV.1-1 | $\text{H}_2\text{O}^{\bullet+} + \text{C}_4\text{H}^- \longrightarrow \bullet\text{CH}_2\text{OH} + \text{C}_3$ | 2 | 2 | 4 |
| BV.1-2 | $\bullet\text{OH} + {}^3\text{CH}_2 \longrightarrow \bullet\text{CH}_2\text{OH}$ | 0 | 1 | 1 |
| BV.1-3 | $\bullet\text{CH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \bullet\text{CH}_2\text{OH}$ | 1 | 2 | 3 |

Tabla E.27: Continuación de la Tabla

| Nombre | Reacción | BB | FB | MNES |
|----------|--|----|----|------|
| BV.1-4 | $\text{HNO} + \text{H}_2\text{CN}^\bullet \longrightarrow \bullet\text{CH}_2\text{OH} + \text{N}_2$ | 3 | 3 | 6 |
| BV.1-5 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_4\text{H}^\bullet \longrightarrow \bullet\text{CH}_2\text{OH} + \text{c-C}_3\text{H}^\bullet$ | 3 | 4 | 7 |
| BV.1-7 | $\bullet\text{CH} + \text{HCOOH} \longrightarrow \bullet\text{CH}_2\text{OH} + \text{CO}$ | 2 | 2 | 4 |
| BV.2-1 | $\text{H}^\bullet + \bullet\text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ | 0 | 1 | 1 |
| BV.2-2 | $\text{HCO}^\bullet + \bullet\text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}$ | 1 | 1 | 2 |
| BV.2-3 | $\text{H}_2\text{CN}^\bullet + \bullet\text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HCN}$ | 1 | 1 | 2 |
| BVII.1-1 | $\text{OH}^+ + \bullet\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{*\dagger}$ | 0 | 1 | 1 |
| BVII.1-2 | ${}^3\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}^{*\dagger} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{*\dagger}$ | 1 | 2 | 3 |
| BVII.1-4 | $\text{OH}^+ + \text{NH}_2\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{*\dagger} + \text{NO}^\bullet$ | 4 | 4 | 8 |
| BVII.1-5 | $\text{OH}^+ + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{*\dagger} + \text{H}^\bullet$ | 1 | 1 | 2 |
| BVII.1-6 | $\bullet\text{CH} + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{*\dagger}$ | 2 | 3 | 5 |
| BVII.1-7 | $\text{OH}^+ + \text{CH}_3\text{CN} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{*\dagger} + \text{CN}^\bullet$ | 1 | 1 | 2 |
| BVII.1-8 | $\text{H}_3^+ + \text{HCO}^\bullet \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{*\dagger}$ | 3 | 3 | 6 |
| BVII.1-9 | $\text{H}_2\text{O}^{*\dagger} + \text{H}_2\text{NCN} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{*\dagger} + \text{N}_2$ | 5 | 5 | 10 |
| BVII.2-1 | ${}^3\text{C}_5\text{H}^\bullet + \text{CH}_3\text{OH}^{*\dagger} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_5\text{H}^\bullet$ | 0 | 0 | 0 |
| BVII.2-2 | $\text{C}_4\text{H}^\bullet + \text{CH}_3\text{OH}^{*\dagger} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_4\text{H}^\bullet$ | 0 | 0 | 0 |
| BVII.2-3 | $\text{CH}_3\text{OH}^{*\dagger} + \text{C}_3\text{N}^\bullet \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_3\text{N}^\bullet$ | 0 | 0 | 0 |
| BVII.2-4 | $\text{C}_5\text{N}^\bullet + \text{CH}_3\text{OH}^{*\dagger} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_5\text{N}^\bullet$ | 0 | 0 | 0 |
| BVII.2-5 | $\text{H}_2\text{CN}^\bullet + \text{CH}_3\text{OH}^{*\dagger} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HCNH}^+$ | 1 | 1 | 2 |
| BVII.2-6 | $\text{HCO}^\bullet + \text{CH}_3\text{OH}^{*\dagger} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HCO}^+$ | 0 | 0 | 0 |
| BVII.2-7 | $\text{HCO}^\bullet + \text{CH}_3\text{OH}^{*\dagger} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HOC}^+$ | 1 | 1 | 2 |
| BVII.2-8 | $\bullet\text{CH} + \text{CH}_3\text{OH}^{*\dagger} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}^+$ | 0 | 0 | 0 |

Tabla E.28: Número máximo de pasos elementales (MNES), número de enlaces de formación (FB) y de ruptura (BB), necesarios para producir formamida.

| Nombre | Reacción | BB | FB | MNES |
|---------|--|----|----|------|
| A1 | ${}^3\text{CH}_2 + \text{HNO} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO}$ | 2 | 3 | 5 |
| A5 | $\text{OH}^\bullet + \text{H}_2\text{CN}^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO}$ | 2 | 2 | 4 |
| A7 | $\text{NO}^\bullet + \text{CH}_3^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO}$ | 3 | 4 | 7 |
| A8 | $\text{HCO}^\bullet + \text{NH}_2^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO}$ | 0 | 1 | 1 |
| A9 | ${}^3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{CN} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{CO}$ | 5 | 5 | 10 |
| A16 | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_3\text{N}^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{C}_2$ | 4 | 4 | 8 |
| A17 | $\text{OH}^+ + \text{CH}_3\text{NC} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{CH}^+$ | 4 | 4 | 8 |
| BI.1-1 | $\text{CH}^+ + \text{HNO} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+$ | 2 | 3 | 5 |
| BI.1-3 | $\text{OH}^+ + \text{HCN} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+$ | 2 | 3 | 5 |
| BI.1-4 | $\text{OH}^+ + \text{CH}_2\text{NH} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{H}_2$ | 2 | 2 | 4 |
| BI.1-5 | $\text{OH}^+ + \text{H}_2\text{CN}^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{H}^\bullet$ | 3 | 3 | 6 |
| BI.1-6 | $\text{NH} + \text{HOC}^+ \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+$ | 1 | 2 | 3 |
| BI.1-7 | $\text{CO}^{*\dagger} + \text{NH}_2^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+$ | 0 | 1 | 1 |
| BI.1-8 | $\text{CN}^\bullet + \text{H}_2\text{O}^{*\dagger} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+$ | 2 | 3 | 5 |
| BI.1-9 | $\text{NH} + \text{HCO}^+ \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+$ | 1 | 2 | 3 |
| BI.1-11 | $\text{H}_2\text{O}^{*\dagger} + \text{H}_2\text{CN}^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{H}_2$ | 4 | 4 | 8 |
| BI.1-12 | $\text{OH}^+ + \text{CH}_2\text{CN}^\bullet \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{CH}^\bullet$ | 3 | 3 | 6 |
| BI.1-14 | $\text{OH}^+ + \text{H}_2\text{NCN} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{NH}$ | 2 | 2 | 4 |
| BI.1-15 | $\text{OH}^+ + \text{HC}_3\text{N} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{C}_2$ | 2 | 3 | 5 |
| BI.1-16 | $\text{N}_2\text{O} + \text{HCNH}^+ \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{N}_2$ | 2 | 2 | 4 |
| BI.1-17 | $\text{H}_2\text{O}^{*\dagger} + \text{HNC}_3 \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{C}_2\text{H}^\bullet$ | 3 | 3 | 6 |
| BI.1-18 | $\text{HOC}^+ + \text{H}_2\text{NCN} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{HCN}$ | 3 | 3 | 6 |
| BI.1-19 | $\text{H}_3^+ + \text{HNCO} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{H}_2$ | 2 | 1 | 3 |
| BI.1-20 | $\text{CO}^{*\dagger} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{H}^\bullet$ | 1 | 1 | 2 |
| BI.1-21 | $\text{HOC}^+ + \text{HNCO} \longrightarrow \text{NH}_2\text{CO}^+ + \text{CO}$ | 1 | 1 | 2 |

Tabla E.28: Continuación de la Tabla

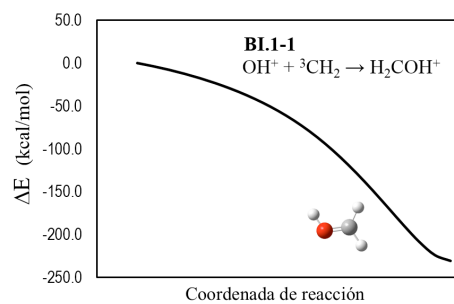
| Nombre | Reacción | BB | FB | MNES |
|----------|--|----|----|------|
| BI.1-22 | $H_3O^+ + HNC_3 \longrightarrow NH_2CO^+ + C_2H_2$ | 4 | 4 | 8 |
| BI.1-23 | $HOC^+ + NH_2 \longrightarrow NH_2CO^+ + H^\bullet$ | 1 | 1 | 2 |
| BI.1-24 | $H_2O^{*+} + HNC \longrightarrow NH_2CO^+ + H^\bullet$ | 2 | 2 | 4 |
| BI.1-25 | $HOC^+ + NH_3 \longrightarrow NH_2CO^+ + H_2$ | 2 | 2 | 4 |
| BI.2-1 | ${}^3C_5H^- + NH_2CO^+ \longrightarrow NH_2CHO + C_5$ | 1 | 1 | 2 |
| BIII.1-1 | $OH^+ + CH_2NH \longrightarrow NH_3CHO^+$ | 2 | 3 | 5 |
| BIII.1-2 | $OH^+ + CH_3NH_2 \longrightarrow NH_3CHO^+ + H_2$ | 3 | 3 | 6 |
| BIII.1-3 | $H_2O^{*+} + H_2CN^\bullet \longrightarrow NH_3CHO^+$ | 3 | 4 | 7 |
| BIII.1-4 | $H_3^+ + HNC\dot{O} \longrightarrow NH_3CHO^+$ | 3 | 3 | 6 |
| BIII.1-5 | $HOC^+ + NH_3 \longrightarrow NH_3CHO^+$ | 1 | 2 | 3 |
| BIII.1-6 | $OH^+ + CH_2CHCN \longrightarrow NH_3CHO^+ + C_2$ | 5 | 5 | 10 |
| BIII.1-7 | $N_2H^+ + c-C_2H_4O \longrightarrow NH_3CHO^+ + HCN$ | 5 | 4 | 9 |
| BIII.1-8 | $H_2O^{*+} + CH_2NH \longrightarrow NH_3CHO^+ + H^\bullet$ | 3 | 4 | 7 |
| BIII.2-1 | $C_4H^- + NH_3CHO^+ \longrightarrow NH_2CHO + HC_4H$ | 1 | 1 | 2 |
| BIII.2-2 | $C_6H^- + NH_3CHO^+ \longrightarrow NH_2CHO + HC_6H$ | 1 | 1 | 2 |
| BIII.2-3 | $C_3N^- + NH_3CHO^+ \longrightarrow NH_2CHO + HC_3N$ | 1 | 1 | 2 |
| BIII.2-4 | $C_5N^- + NH_3CHO^+ \longrightarrow NH_2CHO + HC_5N$ | 1 | 1 | 2 |
| BV.1-1 | $CH^\bullet + HNO \longrightarrow NH_2CO^\bullet$ | 2 | 3 | 5 |
| BV.1-2 | $NH + HCO^\bullet \longrightarrow NH_2CO^\bullet$ | 1 | 2 | 3 |
| BV.1-3 | $NO^\bullet + {}^3CH_2 \longrightarrow NH_2CO^\bullet$ | 3 | 4 | 7 |
| BV.1-4 | $H_2O^{*+} + C_3N^- \longrightarrow NH_2CO^\bullet + C_2$ | 3 | 3 | 6 |
| BV.1-5 | ${}^3O_2 + CH_2CN^\bullet \longrightarrow NH_2CO^\bullet + CO$ | 4 | 4 | 8 |
| BV.1-6 | $H_3O^+ + C_3N^- \longrightarrow NH_2CO^\bullet + C_2H^\bullet$ | 4 | 4 | 8 |
| BV.1-7 | $N_2O + H_2CN^\bullet \longrightarrow NH_2CO^\bullet + N_2$ | 3 | 3 | 6 |
| BV.1-8 | ${}^3CH_2 + HNO \longrightarrow NH_2CO^\bullet + H^\bullet$ | 3 | 3 | 6 |
| BV.1-9 | $HNO + CH_3^\bullet \longrightarrow NH_2CO^\bullet + H_2$ | 4 | 4 | 8 |
| BV.2-1 | $H^\bullet + NH_2CO^\bullet \longrightarrow NH_2CHO$ | 0 | 1 | 1 |
| BV.2-2 | $HCO^\bullet + NH_2CO^\bullet \longrightarrow NH_2CHO + CO$ | 1 | 1 | 2 |
| BV.2-3 | $H_2CN^\bullet + NH_2CO^\bullet \longrightarrow NH_2CHO + HCN$ | 1 | 1 | 2 |
| BVII.1-1 | $OH^+ + H_2CN^\bullet \longrightarrow NH_2CHO^{*+}$ | 2 | 3 | 5 |
| BVII.1-2 | $OH^+ + CH_2NH \longrightarrow NH_2CHO^{*+} + H^\bullet$ | 2 | 2 | 4 |
| BVII.1-3 | $CO^{*+} + NH_3 \longrightarrow NH_2CHO^{*+}$ | 1 | 2 | 3 |
| BVII.1-4 | $HOC^+ + NH_2 \longrightarrow NH_2CHO^{*+}$ | 1 | 1 | 2 |
| BVII.1-6 | $H_2O^{*+} + HCN \longrightarrow NH_2CHO^{*+}$ | 2 | 3 | 5 |
| BVII.1-7 | $OH^+ + CH_3NC \longrightarrow NH_2CHO^{*+} + CH^\bullet$ | 4 | 4 | 8 |
| BVII.2-1 | ${}^3C_5H^- + NH_2CHO^{*+} \longrightarrow NH_2CHO + C_5H^\bullet$ | 0 | 0 | 0 |
| BVII.2-2 | $C_4H^- + NH_2CHO^{*+} \longrightarrow NH_2CHO + C_4H^\bullet$ | 0 | 0 | 0 |
| BVII.2-3 | $NH_2CHO^{*+} + C_3N^- \longrightarrow NH_2CHO + C_3N^\bullet$ | 0 | 0 | 0 |
| BVII.2-4 | $C_5N^- + NH_2CHO^{*+} \longrightarrow NH_2CHO + C_5N^\bullet$ | 0 | 0 | 0 |
| BVII.2-5 | $H_2CN^\bullet + NH_2CHO^{*+} \longrightarrow NH_2CHO + HCNH^+$ | 1 | 1 | 2 |

Tabla E.29: Energía libre de Gibbs (ΔG kcal mol⁻¹, a 10 K y 0.001 atm), energía de reorganización λ , energías libres de activación ΔG^\ddagger kcal mol⁻¹, para la formación de metanol en la ruta BVII.2-i

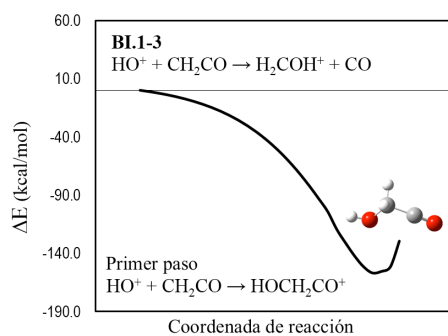
| Nombre | ΔG kcal mol ⁻¹ | λ | ΔG^\ddagger |
|----------|-----------------------------------|-----------|---------------------|
| BVII.2-1 | -194.94 | 8.29 | 1050.84 |
| BVII.2-2 | -168.68 | 8.97 | 710.61 |
| BVII.2-3 | -149.24 | 5.88 | 873.64 |
| BVII.2-4 | -148.65 | 9.42 | 514.52 |
| BVII.2-5 | -82.53 | 82.34 | 0.00 |
| BVII.2-6 | -63.78 | 33.24 | 7.02 |
| BVII.2-7 | -63.78 | 33.24 | 7.02 |
| BVII.2-8 | -7.89 | 6.54 | 0.07 |

Tabla E.30: Energía libre de Gibbs (ΔG kcal mol⁻¹, a 10 K y 0.001 atm), energía de reorganización λ , energías libres de activación ΔG^\ddagger kcal mol⁻¹ para la obtención de formamida en la ruta BVII.2-i

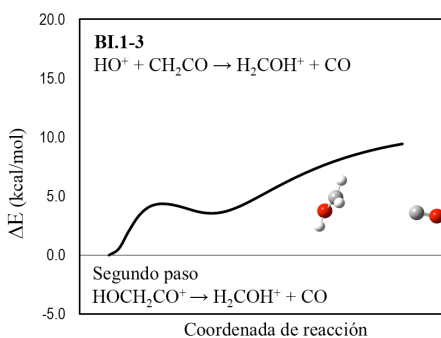
| Nombre | ΔG kcal mol ⁻¹ | λ | ΔG^\ddagger |
|----------|-----------------------------------|-----------|---------------------|
| BVII.2-1 | -188.8 | 6.8 | 1120.6 |
| BVII.2-2 | -162.5 | 13.8 | 329.7 |
| BVII.2-3 | -143.1 | 4.4 | 1015.9 |
| BVII.2-4 | -142.5 | 8.0 | 502.2 |
| BVII.2-5 | -76.4 | 142.5 | 7.70 |



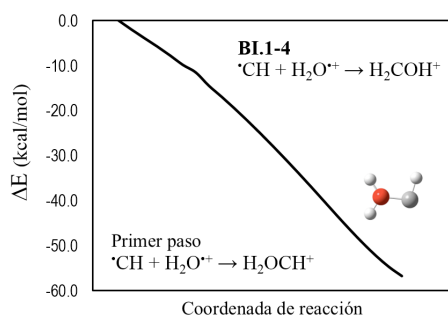
(a) Un solo paso



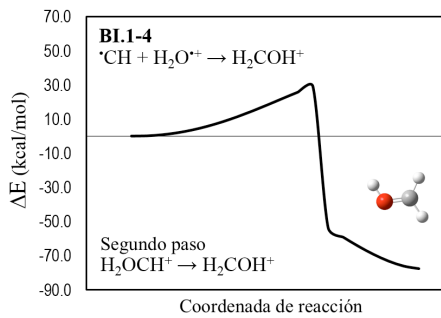
(b) Primer paso



(c) Segundo paso



(d) Primer paso



(e) Segundo paso

Figura E.16: Ruta de mínima energía para reacciones altamente exérgicas para la ruta B (intermediario iónico)

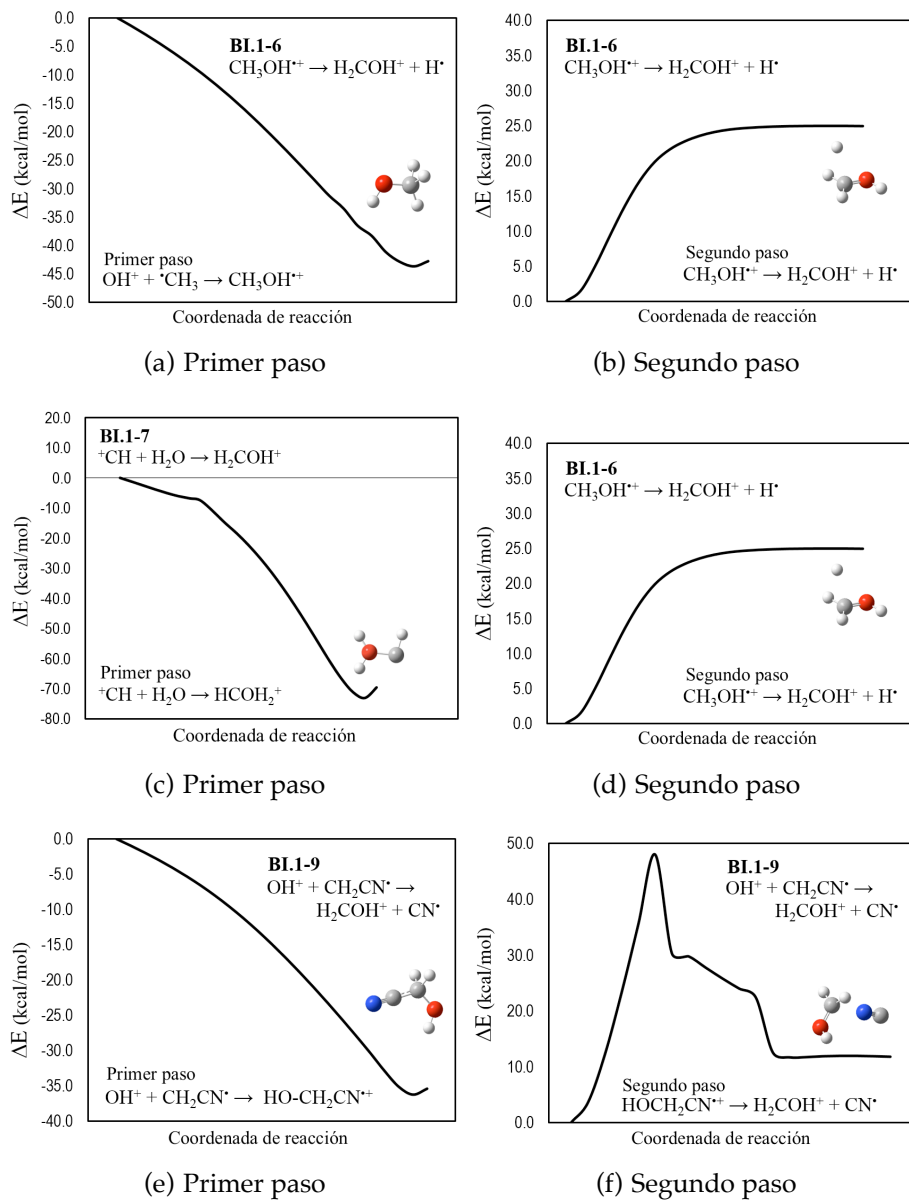


Figura E.17: Ruta de mínima energía para reacciones altamente exergónicas para la ruta B (intermediario iónico)

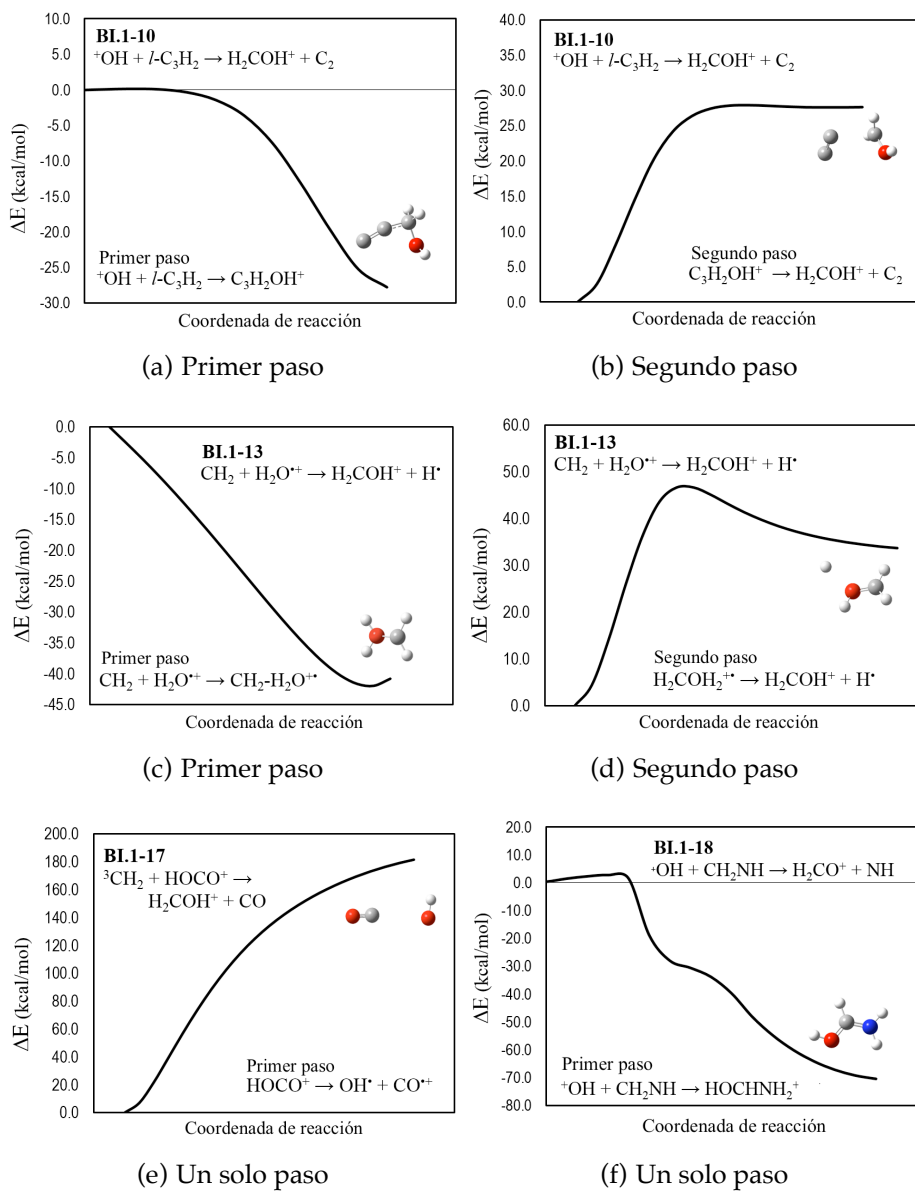
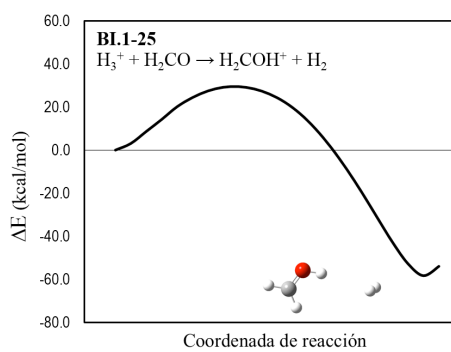
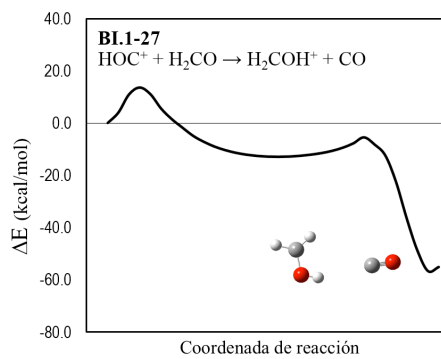


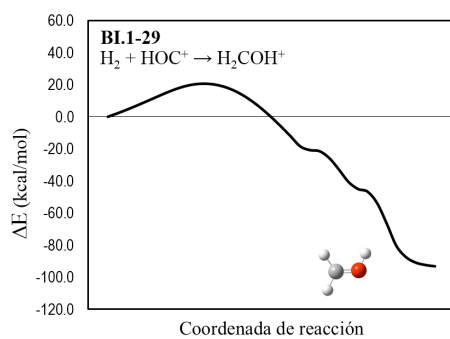
Figura E.18: Ruta de mínima energía para reacciones altamente exérgicas para la ruta B (intermediario iónico)



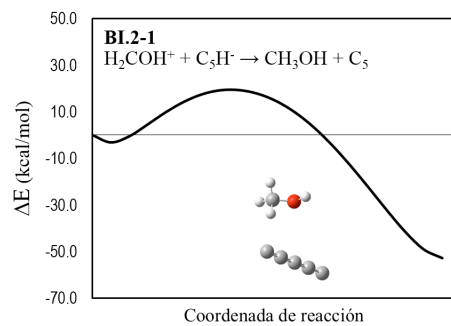
(a) Un solo paso



(b) Un solo paso



(c) Un solo paso



(d) Un solo paso

Figura E.19: Ruta de mínima energía para reacciones altamente exergónicas para la ruta B (intermediario iónico)

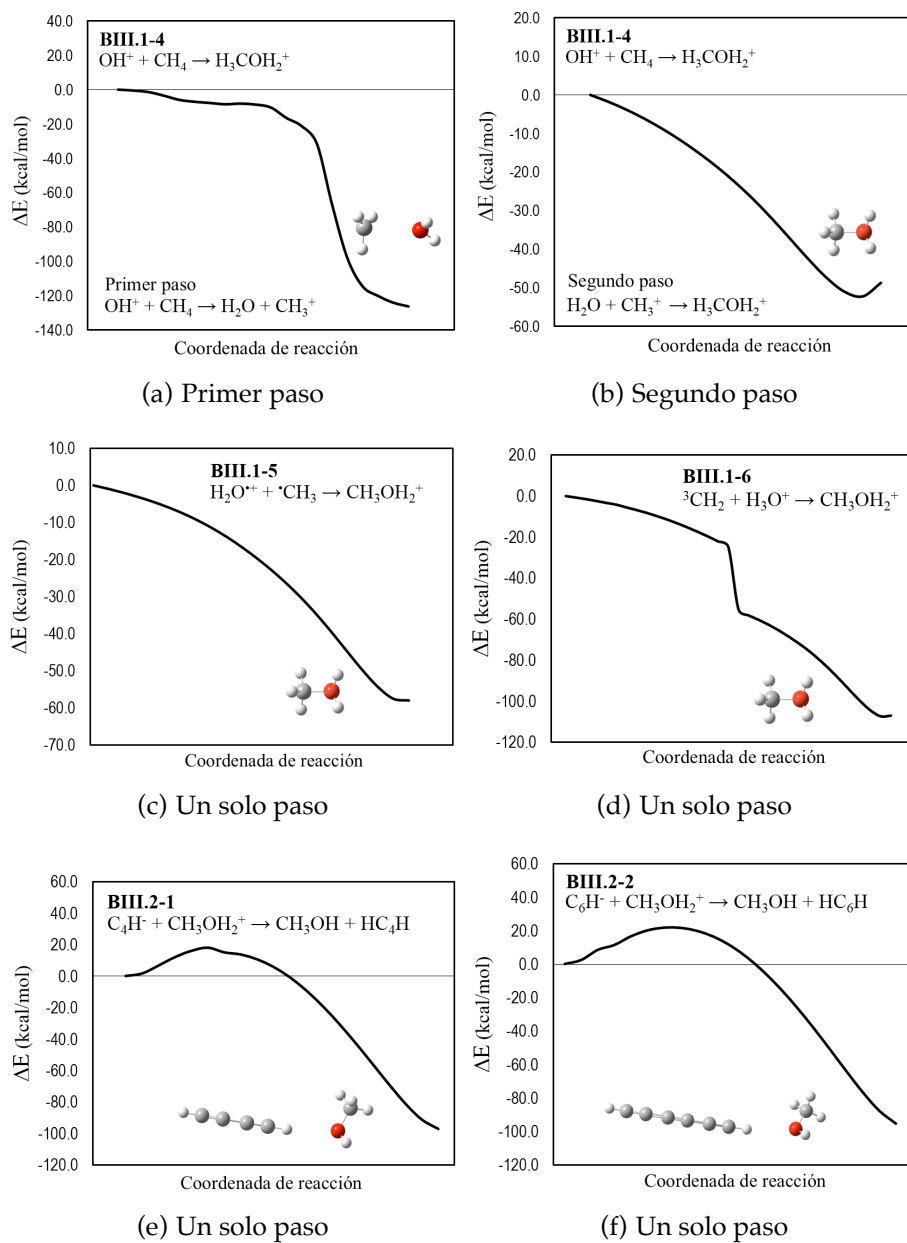


Figura E.20: Ruta de mínima energía para reacciones altamente exergónicas para la ruta B (intermediario iónico)

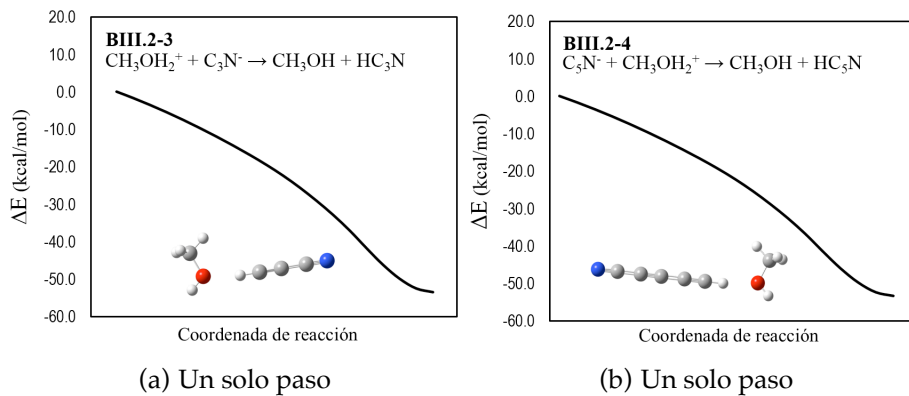


Figura E.21: Ruta de mínima energía para reacciones altamente exergónicas para la ruta B (intermediario iónico)

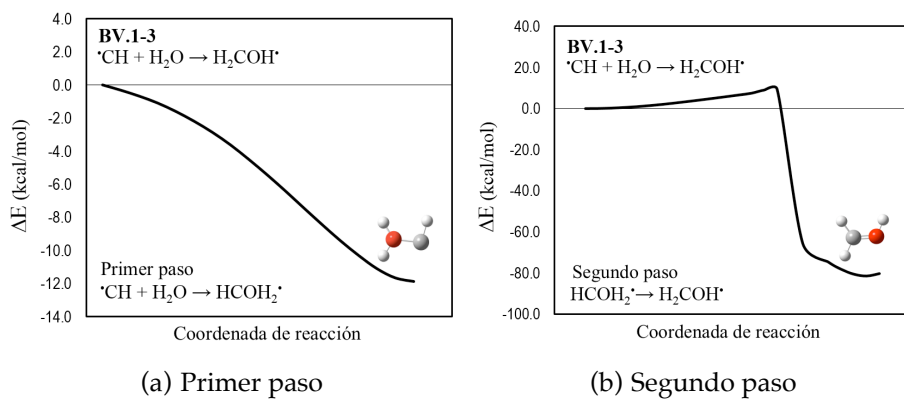


Figura E.22: Ruta de mínima energía para reacciones altamente exergónicas para la ruta B (intermediario radical)

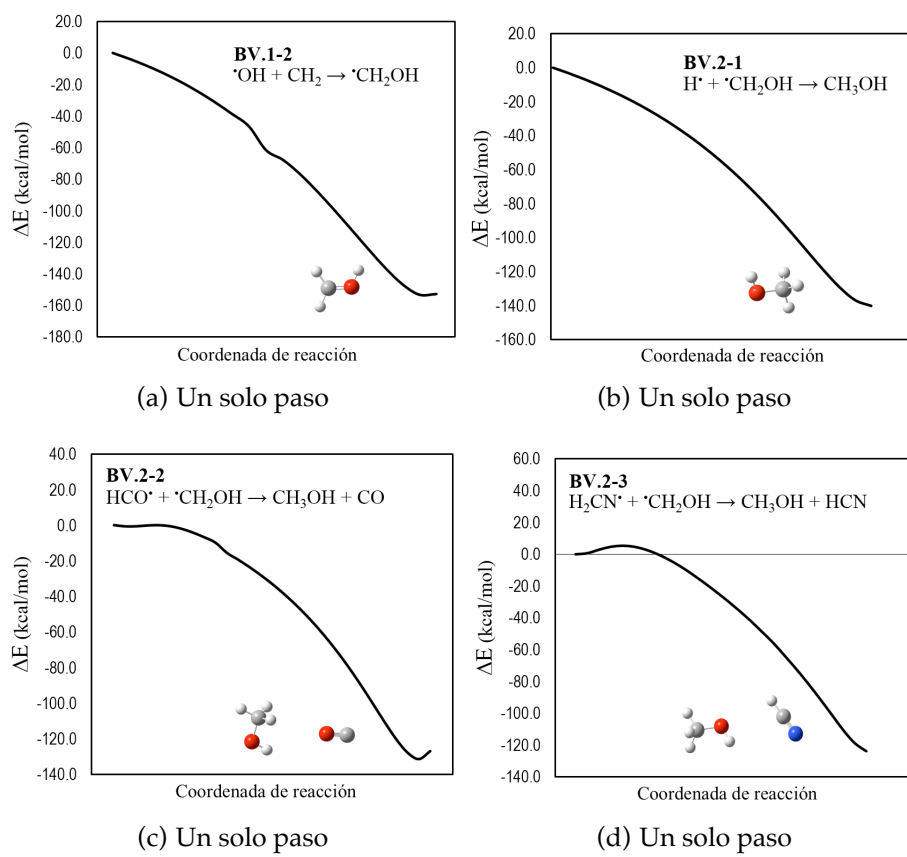
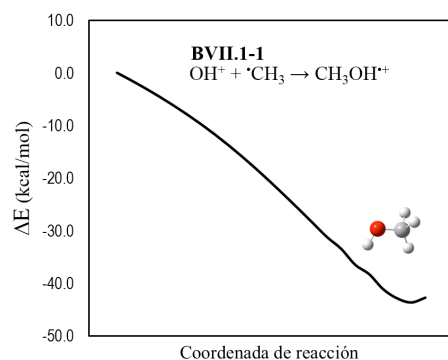
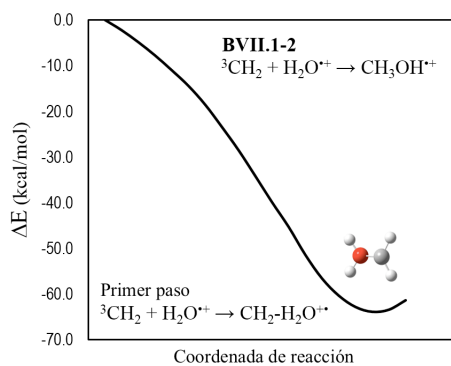


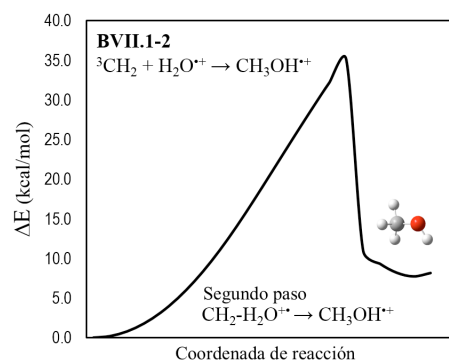
Figura E.23: Ruta de mínima energía para reacciones altamente exergónicas para la ruta B (intermediario iónico)



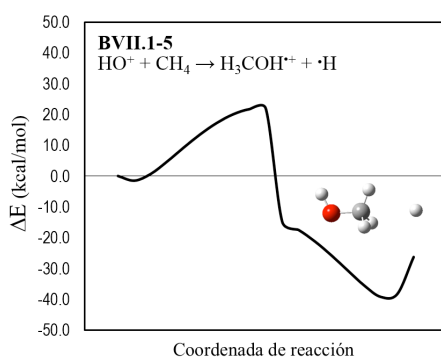
(a) Un solo paso



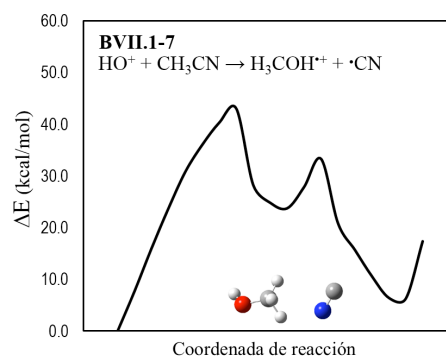
(b) Primer paso



(c) Segundo paso



(d) Un solo paso



(e) Un solo paso

Figura E.24: Ruta de mínima energía para reacciones altamente exergónicas para la ruta B (intermediario iónico-radical)

Glosario

- ζ Oph** Tercera estrella más brillante de la constelación de Ofiuco u Ophiuchus. [8](#), [14](#)
- M_{\odot}** Unidad de medida astronómica y astrofísica para medir comparativamente la masa de las estrellas y otros objetos astronómicos masivos, como galaxias. Es igual a la masa del sol, su valor es $M_{\odot} = 1.9891 \times 10^{30}$. [11](#), [12](#), [168](#)
- AU** Unidades astronómicas: es una unidad de longitud que equivale a 1.5×10^8 km, aproximadamente a la distancia media entre el planeta Tierra y el Sol (4.84×10^{-6} pc o 1.581×10^{-5} ly). [10](#)
- Benchmark** prueba de rendimiento. Con el objetivo de determinar el grado de precisión, es el proceso de correr un programa o un conjunto de programas con el propósito de obtener su desempeño relativo, normalmente corriendo una serie de pruebas estándar, los resultados deben ser comparados con otros. [36](#), [39](#), [53](#), [59](#), [117](#), [118](#)
- Gas coronal** plasma compuesto por gas caliente (protones y electrones) y campos magnéticos, generados por la eyección de una estrella. [10](#)
- Límite HF** se refiere a resolver las ecuaciones de Hartree Fock con el equivalente de un conjunto de funciones de base infinitas, sin aproximaciones empíricas adicionales. [34](#), [38](#)
- Química cuántica** es una rama de la química teórica cuyo enfoque principal es la aplicación de la mecánica cuántica (física moderna) en modelos físicos y experimentos de sistemas químicos. [34](#)
- Rayos cósmicos** Radiación de alta energía, se refiere a las partículas masivas (en contraposición a los fotones). Debido a efectos relativistas, ganan energía cinética adicional cuando se mueven. Alrededor del 99 % son los núcleos de átomos de los cuales \sim el 90 % son protones; 9 % son partículas α (dos protones y dos neutrones, idéntico a los núcleos de helio); y el 1 % son los núcleos de elementos más pesados, llamados iones HZE. El 1 % restante son electrones solitarios (similares a las partículas β). [17](#), [19](#), [26](#), [27](#)
- SN o SNe** Supernova: Son eventos astronómicos que ocurren durante la última etapa de evolución de una estrella, en la que ocurre un tipo de explosión que causa un brillo repentino antes de desvanecerse lentamente durante varias semanas o meses. *Nova* significa "nuevo", refiriéndose astronómicamente a lo que parece ser una nueva estrella temporalmente brillante. La adición del prefijo "super" distingue las supernovas de las nova ordinarias, que son mucho menos luminosas. [10](#)
- Sgr B2** es una nube molecular gigante (GMC) compuestas por gas y granos de polvo que se encuentra a unos 120 [26](#) (390 [17](#)) del centro de la Vía Láctea. Su masa es aproximadamente 3 millones de veces la M_{\odot} . La densidad media de hidrógeno dentro de la nube es de 3000 átomos por cm^3 , lo que es aproximadamente 20-40 veces más denso que una nube molecular típica. La nube se divide en tres núcleos principales, designados al norte (N), central o principal (M) y sur (S), respectivamente. Regiones de hidrógeno doblemente ionizado (HII) se encuentran dentro de Sgr B2(M), denominadas con las letras A-G, I y J, mientras que la región K está en Sgr B2(N). Las moléculas presentes en esta nube se pueden observar en el rango de 102-103 μm de longitudes de onda. [45](#)

- ly* Año luz: Es la distancia recorrida por radiación electromagnética durante un año. Su valor es 9.4607×10^{12} km. Esta unidad se utiliza para hacer referencia a las distancias interestelares en la vecindad solar. Por ejemplo, la estrella más cercana al sol es próxima Centauri, localizada a una distancia de 4.2 ly. [4](#), [11](#), [168](#)
- pc* Parsec: Unidad de longitud utilizada en el campo de astronomía para determinar el paralaje de las estrellas con respecto a la órbita de la tierra. $1\text{pc}=3.0857 \times 10^{16}$ m. [4](#), [168](#)

F | Publicaciones

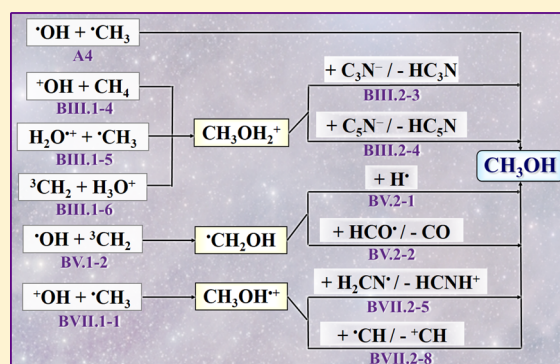
Systematic Search for Chemical Reactions in Gas Phase Contributing to Methanol Formation in Interstellar Space

Victoria G. Gamez-Garcia and Annia Galano*¹

Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina. Iztapalapa, C. P. 09340, México D. F. México

Supporting Information

ABSTRACT: A massive search for chemical routes leading to methanol formation in gas phase has been conducted using computational chemistry, at the CBS-QB3 level of theory. The calculations were performed at five different temperatures (100, 80, 50, 20, and 10 K) and at three pressures (0.1, 0.01, and 0.001 atm) for each temperature. The search was focused on identifying reactions with the necessary features to be viable in the interstellar medium (ISM). A searching strategy was applied to that purpose, which allowed to reduce an initial set of 678 possible reactions to a subset of 11 chemical routes that are recommended, for the first time, as potential candidates for contributing to methanol formation in the gas phase of the ISM. They are all barrier-less, and thus they are expected to take place at collision rates. Hopefully, including these reactions in the currently available models, for the gas-phase methanol formation in the ISM, would help improving the predicted fractional abundance of this molecule in dark clouds. Further investigations, especially those dealing with grain chemistry and electronic excited states, would be crucial to get a complete picture of the methanol formation in the ISM.



INTRODUCTION

The interstellar medium (ISM) is a chemically fascinating region of our Universe, where reactions take place under conditions very different from those on the Earth. Such conditions make possible that the most likely chemical routes yielding a particular molecule in the ISM may be significantly different from those involved in the formation of the same molecule on the Earth. For example, ions, free radicals, energetic isomers and HC_nN ($n = 3, 5, 7, 9$, etc.) molecules are common reactants in the ISM,^{1,2} while they are considered very reactive and short-lived species under earthly conditions. In addition, replicating the ISM conditions in experiments is a very difficult task. It is not surprising then that “One of the major challenges in the field of astrochemistry is to understand fully the synthetic mechanisms that are responsible for the gaseous molecules that have been observed in the ISM.”³

It is assumed that interstellar molecules are mainly formed by chemical reactions within dense clouds, also known as molecular clouds. They mainly consist of both gas and dust at very low temperature, pressure and density;⁴ albeit they are not uniform but highly structured with large variations in these properties.⁵ Chemical reactions in molecular clouds can take place both in the gas phase and on, or in, the dust grains.¹ In addition, because of the low pressure and particle density, likely gas phase chemical reactions in these ISM regions should fulfill at least three important requirements. They are (i) the reactions must involve at most two reactants, (ii) they must be significantly exergonic, and (iii) they must be very fast, i.e.,

with very small or no activation energy.^{3,6–8} The reactions fulfilling such requirements frequently involve free radicals and/or ions.^{5,9}

More than 150 species have been identified, to date, in molecular clouds, being H_2 the most abundant by far. On the other hand, some of the organic molecules present in the ISM may be considered as precursors of prebiotic molecules (PBM).^{5,9–15} Since it is assumed that PBM were created from simpler precursors,¹⁶ the chemical processes leading to the formation of such precursors are of particular interest. Different chemical routes toward molecular complexity have been proposed^{4,5,17,18} with the most widely accepted consisting of chain ion-neutral reactions leading to larger polyatomic species, which eventually react with electrons yielding neutral species by dissociative recombination.⁸

Methanol is among the molecules found in the ISM that are considered of biochemical relevance.¹⁰ It is considered as a potential precursor of, more complex, prebiotic species.¹⁹ Like other molecules containing a C–O bond, it might be considered as a potential building block for the synthesis of sugars and amino acids.⁹ Methanol has been found in diverse regions of the ISM, in significant amounts,^{5,17,20–22} and gas-phase methanol is one of the most ubiquitous interstellar species.²³ It has been observed in a wide range of interstellar

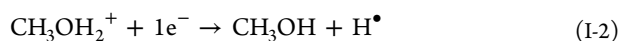
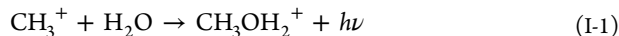
Received: June 13, 2017

Revised: September 7, 2017

Published: September 8, 2017

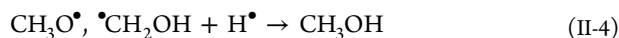
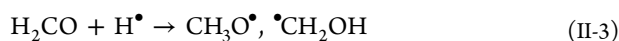
environments, with typical abundances relative to H_2 of 10^{-6} to 10^{-7} in hot cores, 10^{-9} in dark clouds, and $<10^{-9}$ in diffuse molecular gas.²⁴ In addition, methanol is the largest molecule detected, so far, on interstellar grain mantles.¹

There are numerous studies on some of the possible chemical routes yielding methanol in the ISM. The general consensus seems to be that gas phase chemistry alone is not enough to explain the estimated abundance of methanol, but apparently the grain chemistry alone cannot explain it either. The chemical route most mentioned in the literature, regarding methanol formation in the gas phase, is the additive association of H_2O and CH_3^+ , followed by the dissociative recombination (DR) of the $CH_3OH_2^+$ cation:



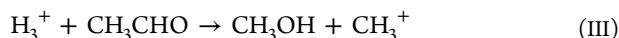
The main issues regarding this route are that, according to the most recent measurement (at 50 ± 30 K), the upper limit for the rate constant of reaction (k_{I-1}) is $2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. This value is at least 1 order of magnitude too low to justify the observed methanol abundances.^{7,25} In addition, it has been pointed out that the abundance of gaseous water in the ISM is actually lower than the value predicted by common astrochemical models, which would decrease the importance of reaction I-1.²³ On the other hand, it has been proposed that reaction I-2 represents only 3% of the DR of $CH_3OH_2^+$, which mainly follows three-body breakup pathways yielding $CH_3^\bullet + OH^\bullet + H^\bullet$ (51%) and $CH_2 + H^+ + H_2O$ (21%). On the basis of these facts, it is assumed that the contributions of route (I) to interstellar methanol should be minor, albeit some measurements indicate that reaction I-2 is very fast.²⁶

A pathway that is expected to occur in, and on, icy interstellar grain mantles has also been proposed.^{27–30} It consists of successive addition of thermal hydrogen atoms to CO:



In these equations CH_3O^\bullet is higher in energy than the isomer ($\bullet CH_2OH$). Hydrogenation by H_2 (instead of by H^\bullet) has been ruled out by Watanabe et al.⁴ CO hydrogenation, by H^\bullet , has been proposed as a feasible pathway for methanol production in dark interstellar clouds at temperatures below 20 K.²⁹ On the contrary, it has been pointed out that steps II-1 and II-3 have modest but significant barriers,²² which will not vanish even when considering water ice as a catalytic substrate.³¹ Another issue related with route II is the methanol release from the surface. Albeit if desorption by thermal evaporation, or vibrational excitation, is possible, it is still not clear if such processes may proceed to a sufficient extent that justifies methanol abundances in dark interstellar clouds.⁷

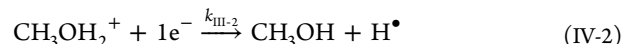
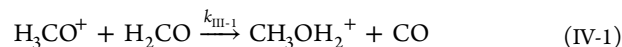
Other alternative routes have been proposed. For example methanol formation from the reaction between H_3^+ and acetaldehyde:



However, it may have a non-negligible barrier and leads to a methanol abundance, relative to H_2 , that is about 100 times

lower than the observed ones. Thus, its feasibility has been questioned.⁷

In the gas phase an alternative pathway toward methanol formation is



The second step in this route is identical to path I-2; thus, the same concerns regarding DR of $CH_3OH_2^+$ apply. In addition, for the first step the measured rate at room temperature is rather low ($\sim 6.7 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) and so is the branching ratio (0.18). However, since it might have a negative temperature dependence, Garrod et al.²³ assumed the Langevin value ($\sim 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) at 10 K, and included this reaction in gas phase models. Unfortunately, this approach fails to reproduce the observed fractional abundance of methanol in dark clouds, and it was—logically—concluded that gas phase models are not suitable for that purpose.

However, an interesting finding derived from the work by Garrod et al.²³ is that when simultaneously including both reactions, I and IV, the results are significantly improved, compared with models including only reaction I (Figure 1 in ref

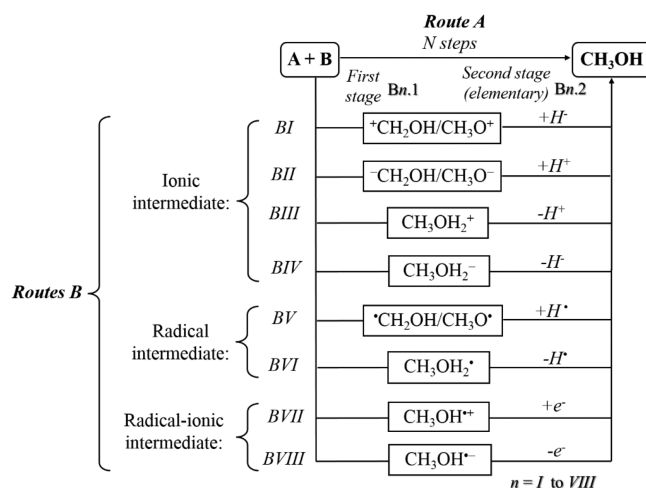


Figure 1. Schematic representation of the chemical routes explored in this work.

23). Therefore, what is—arguably—needed to succeed in the quest for methanol formation in molecular clouds is to consider, simultaneously, all the viable gas-phase and grain reactions contributing to methanol formation. This logical assumption has an obvious major drawback. The number of possible reactions is certainly huge and there is no data gathered yet for most of them. Thus, the main goal of this work is to perform a massive search for reactions that yield methanol in gas-phase, which have the required features to be viable in the ISM. Hopefully, the gathered data will contribute to improve the current models, albeit further investigations on the related grain chemistry will be still needed to get a complete picture, as well as on reactions consuming methanol.^{32–34}

■ COMPUTATIONAL DETAILS

All the electronic calculations were performed with the Gaussian 09 package of programs.³⁵ Full geometry optimizations (without any symmetry constrains), frequency, and

Table 1. Chemical Species Identified in the ISM Gas-Phase, with up to Seven Atoms^{1,3,5}

| 1 atom | 2 atoms | 3 atoms | 4 atoms | 5 atoms | 6 atoms | 7 atoms |
|----------------|-----------------------------|--------------------------------|---|---|--|--|
| H [•] | H ₂ | C ₃ | <i>c</i> -C ₃ H [•] | C ₅ | C ₅ H [•] | C ₆ H [•] |
| | C ₂ | C ₂ H [•] | <i>l</i> -C ₃ H [•] | C ₄ H [•] | ³ C ₅ H ⁻ | C ₆ H ⁻ |
| | CH [•] | C ₂ O | C ₃ N [•] | C ₄ H ⁻ | C ₅ N | HC ₅ N |
| | CH ⁺ | ³ CH ₂ | C ₃ O | <i>c</i> -C ₃ H ₂ | C ₅ N ⁻ | CH ₂ CHCN |
| | CN [•] | HCN | C ₂ H ₂ | <i>l</i> -C ₃ H ₂ | H ₂ C ₄ | CH ₂ CHOH |
| | CO | HCO [•] | HCCN | CH ₂ CN [•] | HC ₄ H | CH ₃ C ₂ H |
| | CO ^{•+} | HCO ⁺ | HCNH ⁺ | CH ₄ | C ₂ H ₄ | CH ₃ CHO |
| | NH | HOC ⁺ | HNCO | HC ₃ N | CH ₃ CN | CH ₃ NH ₂ |
| | NO [•] | H ₂ O | HOCO ⁺ | HC ₂ NC | CH ₃ NC | <i>c</i> -CH ₂ OCH ₂ |
| | OH [•] | H ₂ O ^{•+} | H ₂ CO | HCOOH | HC ₃ NH ⁺ | |
| | N ₂ | HNC | H ₂ CN [•] | H ₂ CHN | HC ₂ CHO | |
| | ³ O ₂ | HNO | H ₃ O ⁺ | CH ₂ CO | NH ₂ CHO | |
| | OH ⁺ | N ₂ H ⁺ | NH ₃ | H ₂ NCN | CH ₃ HO | |
| | | N ₂ O | CH ₃ [•] | HNC ₃ | | |
| | | CO ₂ | C ₃ N ⁻ | ⁺ CH ₂ OH | | |
| | | NH ₂ [•] | | | | |
| | | H ₃ ⁺ | | | | |

energy calculations were all carried out using a complete basis set method (CBS-QB3).^{36,37} It is well-known for its accuracy regarding reaction energies,^{38–42} which is why it is frequently used as a standard for assessing the reliability of other electronic structure methods.⁴³ Local minima were identified by the absence of imaginary frequencies.

A searching strategy was applied in order to identify the most likely reactions in ISM gas-phase yielding methanol. It is consistent with chemical routes toward molecular complexity. Therefore, the species considered in this work as the most likely methanol precursors are those, already identified in the ISM, that have up to six atoms (or seven atoms for reaction pathways involving intermediates), and with only C, O, N and H in their composition (Table 1).

On the basis of the three key requirements for reactions in the ISM to be likely (detailed in the Introduction), only bimolecular reactions were included in the investigation. They can be broadly grouped into two categories depending on their number of chemical stages (Figure 1). These categories have been labeled as A (reactions yielding methanol in one stage), and B (reactions yielding methanol in two stages). For the latter the considered intermediates are only one elementary step away from methanol, and such step would involve only the transfer of one H atom, one proton, one hydride, or one electron (depending on the nature of the intermediate). Accordingly, routes B involve the formation of an intermediate that can be ionic (BI to BIV), radical (BV, BVI), or radical-ionic (BVII, BVIII). In addition, both kind of routes (A and B) can yield, or not, a byproduct. The above-described intermediates were included in the search considering the high abundance of hydrogen in the ISM. In addition, chemical reactions involving these intermediates that yields products other than methanol were also considered. To that purpose reactions with the most abundant species in the ISM were considered, i.e., those involving H₂, CO, and NH₃. Such reactions represent competing channels to the methanol formation.

Among all the reactions derived from Figure 1, several were discarded in the very first stage of the investigation. They are those involving intermediates CH₃O[•], ⁻CH₂OH, and CH₃O[•], since they were found to be higher in energy than their corresponding isomers (⁺CH₂OH, CH₃O⁻, and [•]CH₂OH, respectively). In addition, route BVI was no longer considered

as possible because the assumed intermediate (CH₃OH₂[•]) is not stable. Any attempt to optimize its geometry invariably yield to CH₃OH + H[•], i.e., the BVI reactions actually would correspond to route A; thus, they are considered that way.

It is also interesting to note that the intermediate considered for routes BI (⁺CH₂OH) has been already identified in the ISM gas-phase (Table 1). This suggests the likelihood of this proposal. The other hypothetical intermediates have not been observed yet. However, this might be rationalized assuming that they have shorter lives than ⁺CH₂OH; i.e., they are quickly transformed into other species through very fast (barrier-less) chemical reactions.

The enthalpy and Gibbs free energy of reaction (ΔG) were calculated for all the possible reactions that are in line with the above detailed considerations at five different temperatures (100, 80, 50, 20, and 10 K) and at three pressures (0.1, 0.01, and 0.001 atm) for each temperature. Then a set of sequential selection criteria was applied to identify the most likely chemical routes for the formation of methanol in the ISM. They are based on thermochemical and kinetic considerations, as well as on the number of elementary steps involved in each chemical stage. For the kinetic analyses it was necessary to obtain the minimum energy paths (MEP). This part of the investigation was carried out at the M05-2X/6-311+G(d,p) level of theory to reduce computing time, and also because M05-2X is known for being more reliable for kinetics than B3LYP, which is the method used for geometry optimizations and frequency calculations within the CBS-QB3 approach.

RESULTS AND DISCUSSION

The number of possible reactions yielding methanol, when including as reactants the species in Table 1, and applying the considerations detailed in the previous section, were found to be 678. 147 of them correspond to route A and 531 to route B, of which 455 correspond to the first stage and 76 to the second one. The enthalpy (ΔH) and Gibbs free energy of reaction (ΔG) values were calculated for all of them at all possible combinations of temperature and pressure (15). The ΔG values at $T = 10$ K and $P = 0.001$ atm are reported as Supporting Information (Tables S1–S12), together with each modeled reaction and the corresponding label. Because of the huge amount of calculated data, all the rest is provided via Figshare

(<https://figshare.com/s/b6c12d0f87b0a515f066>). Only rather small variations in ΔH and ΔG were found for most of the investigated reactions within the 10–100 K and 0.001–0.1 atm ranges (all of them ≤ 3.6 kcal/mol). Therefore, all the values discussed in the manuscript, correspond to the lowest temperature and pressure; i.e., $T = 10$ K, and $P = 0.001$ atm.

The first criterion of viability that was applied consists on identifying which reactions are exergonic within the whole range of temperatures and pressures. The importance of gathering thermochemical data for reactions in the ISM has been previously pointed out.¹⁴ Such data can be unambiguously obtained since their calculation do not require a previous knowledge of every elementary steps involved in a global process. The obtained data are shown in Figure 2, while the

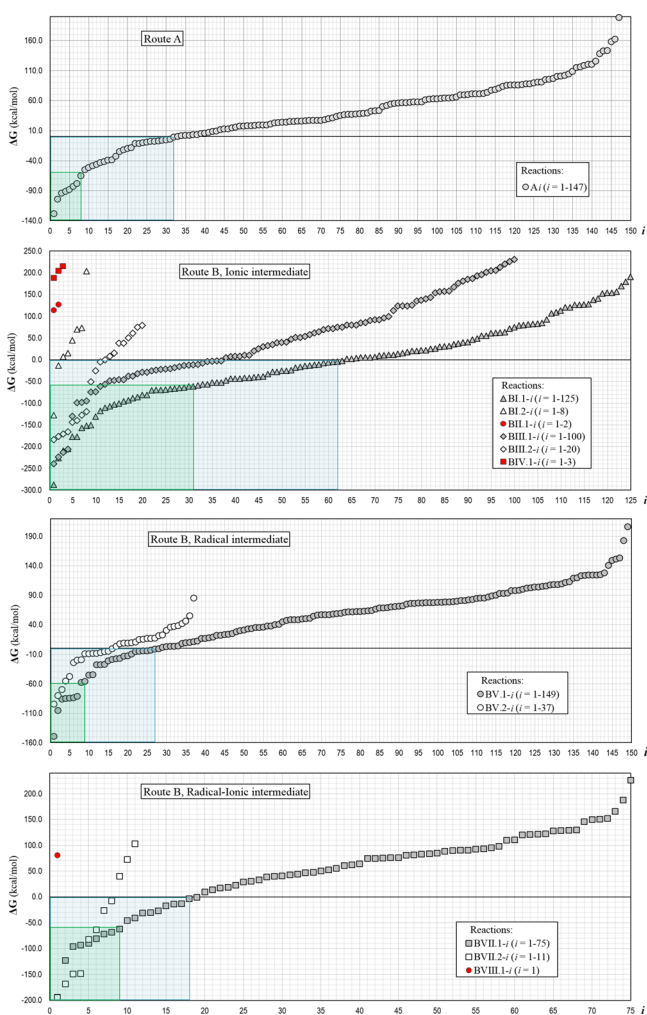


Figure 2. Gibbs free energies (ΔG), at $T = 10$ K and $P = 0.001$ atm, for the chemical reactions directly yielding methanol.

corresponding individual ΔG values are provided as Supporting Information in Tables S1–S12. These tables also provide each reaction, explicitly written, as well as its label.

It was found that 216 of the investigated reactions are exergonic, 32 of them correspond to route A, while 147 and 37 correspond to the first and second stages of routes B, respectively. Some of the initially envisaged reactions were ruled out at this point. All the reactions modeled for the first stage of routes BII, BIV, and BVIII (Figure 1) were found to be endergonic. Therefore, these routes are identified as not viable

in the ISM, and their second stage becomes irrelevant, which is why their energy values are not reported.

The calculated ΔG values for the exergonic reactions are widespread, ranging from values very close to zero (isoergonic processes) to about -290 kcal/mol. Thus, a second selection criteria was applied based on a chosen ΔG threshold. This was necessary because of the very large number of exergonic reactions found during the investigation. Such a threshold was set at -60 kcal/mol and is intended to allow selecting the subset of reactions that are highly favored from a thermochemical point of view. This value was chosen considering that the ΔG value of reaction I-1 is ~ -63 kcal/mol. Therefore, the -60 kcal/mol threshold allows to select those reactions that at least as thermochemically viable as reaction I-1, which is the most frequently considered in literature regarding gas phase methanol production in the ISM.

A total of 84 of the investigated reactions fulfill this criterion (Figures 2), 8 of them correspond to route A, 58 to the first stage of routes B, and 18 to the second stage of routes B. The reactions were labeled according to their ΔG value, thus the reaction paths identified as highly exergonic are A1 to 8, BI.1-1 to 31, BI.2-1, BII.1-1 to 11, BII.2-1 to 8, BV.1-1 to 7, BV.2-1 to 3, BVII.1-1 to 9, and BVII.2-1 to 6. The next selection criterion was applied to them. It consists on excluding the reaction paths involving (as reactants and/or products) species that are not the isomer lowest in energy. This led to the elimination of 10 reactions (Table S13, Supporting Information).

Kinetics is a crucial aspect to consider in the ISM chemistry, since only barrier-less reactions would be relevant in this context. Therefore, this aspect was also analyzed for the subset of 74 reactions remaining after applying all the above-mentioned selection criteria. At this point another two pathways were eliminated (A1 and A3) based on previous knowledge⁸ that only the reactions involving ions, or radicals, are likely to be barrier-less. In addition, for performing kinetic analyses it is imperative to know the elementary steps involved in each global process.

It was considered that the lowest the number of elementary steps involved in a chemical route, the more likely is that route to take place in the ISM. However, it is not always possible to predict the number of elementary steps for a particular chemical reaction, unless its mechanism is fully elucidated. Since such a task is unfeasible for the huge number of reactions investigated here, an alternative approach has been used. It consists on estimating the maximum number of necessary elementary steps (MNES), considering that such a value would be equal to the number of bonds that is necessary to form (FB) and break (BB) to yield methanol from each possible pair of reactants. For example, MNES would be equal to 1 for the $\bullet\text{CH}_3 + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ reaction, since the formation of only one C–O bond would be enough to yield methanol, i.e., $\text{FB} = 1$, $\text{BB} = 0$, $\text{MNES} = \text{FB} + \text{BB} = 1 + 0 = 1$. On the other hand, for the $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_4\text{H}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_3$ reaction, yielding methanol would require breaking 3 bonds (one C–C and two O–H, $\text{BB} = 3$) and forming 3 bonds (one C–O and two C–H, $\text{FB} = 3$); thus, in this case, the MNES would be equal to 6. The selection criterion here was set to $\text{MNES} \leq 3$. This upper threshold would correspond for example to routes B, with the formation of one intermediate (through an elementary step), followed by an atom transfer.

At this point it seems important to call the reader's attention to the fact that the MNES approach is not the same as the

Bates' proposal that DR channels involving the least rearrangement of valence bonds should be favored.⁴⁴ Several counterexamples have been found to disprove such a proposal as general,^{45,46} albeit it might be fulfilled in a significant number of cases. For DR, one single reactant may yield two or more products, i.e., the number of species increases after the DR takes place. This means that entropy changes would favor the largest number of products, while changes in bond enthalpy would favor the smallest number of products. Thus, it may be rather hard to anticipate which of these two factors has the most important contribution to the Gibbs energy for each particular DR. On the contrary, the MNES approach is not applied here to DR of ions but to bimolecular reactions (involving ionic and/or radical species) yielding one or two products. In such cases the entropic change would be very small for the reactions yielding two products, and would act in the same direction as enthalpy for the reactions yielding one product. Thus, it is expected that the MNES value would be a good indicator of the complexity of the overall chemical routes investigated here for the methanol formation.

The values of BB, FB and MNES for the 72 reactions kept up to this point are provided in Table S14, [Supporting Information](#). Among them only 38 have MNES values lower than or equal to 3. They are A_{*i*} (*i* = 4 and 6), BI.1_{*i*} (*i* = 1, 3, 4, 6, 7, 9, 10, 13, 17, 18, 25, 27 and 29), BI.2_{*i*} (*i* = 1), BIII.1_{*i*} (*i* = 4 to 6), BIII.2_{*i*} (*i* = 1 to 4), BV.1_{*i*} (*i* = 2 and 3), BV.2_{*i*} (*i* = 1 to 3), BVII.1_{*i*} (*i* = 1, 2, 5 and 7), and BVII.2_{*i*} (*i* = 1 to 6). All of them were investigated to find out if they correspond, or not, to barrier-less processes. This part of the investigation implied the elucidation of the reaction mechanisms, and the identification of every elementary step. For all of them the minimum energy path (MEP) was obtained and analyzed (Figures S1 to S5, [Supporting Information](#)). A different approach was necessary for reactions BVII.2_{*i*} (*i* = 1 to 6), since they correspond to electron transfer processes. Thus, in this case the Marcus theory was used to estimate the reaction barriers. Since the reactions investigated here take place in gas phase, the reorganization energy involves only one term, i.e., the internal reorganization energy which arises upon the electron transfer process.

Reaction A4 was found to take place in a barrier-less elementary step (Figure S1, [Supporting Information](#)). On the contrary, reaction A6 involves two elementary steps, the first one (barrier-less) yields the intermediate H₂COH₂⁺, which in the second step (not barrier-less) reorganizes into CH₃OH. Therefore, among routes A, only A4 might contribute to methanol formation in the ISM. Regarding routes BI (Figure S2, [Supporting Information](#)), 7 reactions are predicted to take place in a single elementary step (BI.1-1, BI.1-17, BI.1-18, BI.1-25, BI.1-27, BI.1-29, and BI.2-1). However, only BI.1-1 was found to correspond to a barrier-less process. All the other BI reactions involve two elementary steps with at least one of them having a barrier. Since no BI.2-*i* reaction is predicted to be viable under ISM conditions, the possibility that route BI may contribute to methanol formation in the ISM has been ruled out. The finding that BI.2-*i* reactions are not likely in the ISM seems to support the hypothesis that the intermediate yielded by routes BI.1 (⁺CH₂OH) has been observed because it has a relatively long life.

In the case of routes BIII, reactions BIII.1-5, BIII.1-6, BIII.2-3, and BIII.2-4 are predicted to occur in a barrier-less single step (Figure S3, [Supporting Information](#)). Thus, they are expected to be feasible in the ISM. That is also the case of reaction BIII.1-4, albeit it involves two elementary steps. This is

because both of them were found to be barrier-less. On the other hand BIII.2-1 and BIII.2-2 are elementary reactions, but involving a barrier, i.e., they are not expected to contribute to methanol formation in the ISM. Regarding routes BV, three reactions were identified as barrier-less (BV.1-2, BV.2-1, and BV.2-2), all of them involving only a single elementary step (Figure S4, [Supporting Information](#)). Thus, they are viable candidates for forming methanol in the ISM. On the contrary, reactions BV.1-3 and BV.2-3 have been disqualified in this context. BV.1-3 involves two elementary steps, with the second one presenting a barrier, while BV.2-3 is an elementary reaction with barrier.

In the case of the first stage of routes BVII, three reactions were identified as elementary (BVII.1-1, BVII.1-5 and BVII.1-7), but only BVII.1-1 corresponds to a barrier-less process (Figure S5, [Supporting Information](#)). Therefore, this is the only reaction that is proposed for yielding CH₃OH⁺ in the ISM. The second stage of routes BVII (BVII.2-*i*) correspond to electron transfer reactions. Thus, the analyses for them are, to some extent, different than for all the other reactions investigated here. The values of their ΔG, reorganization energies (λ), and Gibbs activation energies (ΔG[‡]) are provided in Table S15, [Supporting Information](#). Among the reactions with ΔG ≤ -60 kcal/mol, only BVII.2-5 was found to be barrier-less. This is a logical finding, considering that highly exergonic reactions usually correspond to the inverted region of the Marcus parabola (ΔG < -λ) and have a ΔG value that is not only lower, but much lower, than -λ. In the particular case of BVII.2-5, it is highly exergonic, but at the same time it involves a large reorganization energy, with an absolute value is similar to that of ΔG. Taking into account this particular feature of electron transfer reactions, all the exergonic reaction path were included in the analyses (not only those with ΔG ≤ -60 kcal/mol). This allowed to find another barrier-less reaction for the second stage of routes BVII (BVII.2-8).

Considering all the gathered data, 11 chemical routes are recommended here for the first time as potential candidates for contributing to the gas-phase methanol formation in the ISM (Figure 3). The Gibbs free energies of each step involved in these routes, together with the corresponding BB, FB and MNES values, are provided in Table 2. They correspond to, or combine, barrier-less elementary reactions that mainly involve ionic or radical species as reactants. Only one of them involves a neutral reactant (CH₄, reaction BII.1-4). Since this neutral

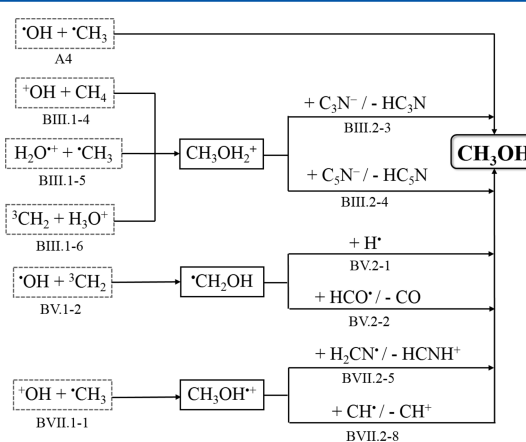


Figure 3. Chemical routes proposed as potential candidates for contributing to methanol formation in the ISM (in the gas phase).

Table 2. Gibbs Free Energies (ΔG , kcal/mol, at 10 K and 0.001 atm), Number of Breaking (BB) and Forming (FB) Bonds, and the Maximum Number of Necessary Elementary Steps (MNES), for the Reaction Involved in the Chemical Routes Identified as the Most Likely Ones for Methanol Formation in the Gas Phase of the ISM

| label | reaction | ΔG | BB | FB | MNES |
|----------|--|------------|----|----|------|
| A4 | $\cdot\text{OH} + \cdot\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ | -91.1 | 0 | 1 | 1 |
| BIII.1-4 | $\text{OH}^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+$ | -205.9 | 2 | 2 | 3 |
| BIII.1-5 | $\text{H}_2\text{O}^{*+} + \cdot\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+$ | -129.1 | 1 | 2 | 1 |
| BIII.1-6 | ${}^3\text{CH}_2 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+$ | -98.3 | 0 | 1 | 3 |
| BIII.2-3 | $\text{C}_3\text{N}^- + \text{CH}_3\text{OH}_2^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HC}_3\text{N}$ | -170.1 | 1 | 1 | 2 |
| BIII.2-4 | $\text{C}_3\text{N}^- + \text{CH}_3\text{OH}_2^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HC}_3\text{N}$ | -165.7 | 1 | 1 | 2 |
| BV.1-2 | $\cdot\text{OH} + {}^3\text{CH}_2 \rightarrow \cdot\text{CH}_2\text{OH}$ | -105.6 | 0 | 1 | 1 |
| BV.2-1 | $\text{H}^+ + \cdot\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ | -95.2 | 0 | 1 | 1 |
| BV.2-2 | $\text{HCO}^+ + \cdot\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}$ | -80.9 | 1 | 1 | 2 |
| BVII.1-1 | $\text{OH}^+ + \cdot\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}^{*+}$ | -105.6 | 0 | 1 | 1 |
| BVII.2-5 | $\text{H}_2\text{CN}^+ + \text{CH}_3\text{OH}^{*+} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HCNH}^+$ | -82.5 | 1 | 1 | 2 |
| BVII.2-8 | $\cdot\text{CH} + \text{CH}_3\text{OH}^{*+} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}^+$ | -7.9 | 0 | 0 | 0 |

species is not-polar, the rate constants of reaction BII.1-4 is expected to have a normal Langevin value ($10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$).^{8,47} On the other hand, for the barrier-less radical–radical reactions (A4, BV.1-2, BV.2-1 and BV.2-2), the rate constants have been proposed to be about $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.⁵ Ion–ion (particularly cation–anion) reactions, i.e., BIII.2-3 and BIII.2-4, are also expected to take place at collision rates. All the other reactions recommended here (BIII.1-5, BIII.1-6, BVII.1-1, BVII.2-5, and BVII.2-8) are ion-radical reactions. In this case, it can be assumed that the rate constants may be 10 to 100 times as large as the Langevin value, at 10 K,^{8,47} depending on the polar moment of the neutral radical.

It should be noted that the location of the different species involved in each of the proposed chemical routes is a crucial aspect to the methanol formation. For these routes to be feasible all the involved reactants must be present in the same region of the ISM, to allow successful encounters. On the basis of what has been reported so far (Table S17, Supporting Information), the chemical route involving reactions (BV.1-2) + (BV.2-1) would be feasible in the Orion Molecular Cloud Complex (OMCC), while the route involving reactions (BVII.1-1) + (BVII.2-5) would be feasible in the Sgr-B2 giant molecular cloud. For the other nine routes, there is at least one of the involved reactants that has not been observed in the same region as the rest. However, it is important to realize that the lack of reports on the presence of a particular chemical species, at a specific ISM region, only means that it has not been observed there yet. This might change with future measurements.

The calculated data for the chemical reactions involving intermediates (second stage of routes B) that yields products other than methanol is reported in Table S16, Supporting Information. In this case only the reactions with the most abundant species in the ISM were considered, i.e. those involving H_2 , CO and NH_3 . Such reactions represent the most likely competing channels to the methanol formation, with respect to those proposed here. Five of them were found to be exergonic with ΔG values ranging from -29.3 to -3.5 kcal/mol. Thus, they are less exergonic than any of the reactions involving intermediates shown in Table 2. In addition, none of them correspond to elementary steps. Moreover, they all have MNES values equal to 4. Therefore, they are not expected to successfully compete with reactions BIII.2-3, BIII.2-4, BV.2-1, and BV.2-2. In other words, they are not expected to significantly decrease the yield of methanol, in gas phase,

from the reactions pathways proposed here. A more detailed investigation regarding other competing reactions seems worthwhile, but it escapes the main purpose of the present investigation.

According to Wakelam et al.³ there are two key aspects that need to be addressed in order to improve our understanding on the formation of interstellar molecules and their observed (estimated) abundances. The first one is the development of chemical models, similar to those used in atmospheric chemistry, which handle large amount of chemical and physical data. The second one is—logically—to obtain such data, including intrinsic rates of elementary reactions. The results presented here are then expected to contribute to the later. Hopefully, including in the models the reactions recommended here, for the gas-phase methanol formation in the ISM, would help improving the predicted fractional abundance of this molecule in dark clouds. However, it should be noted that, to get a complete picture of the methanol formation in the ISM, further investigations are still needed, especially those dealing with grain chemistry and electronic excited states.

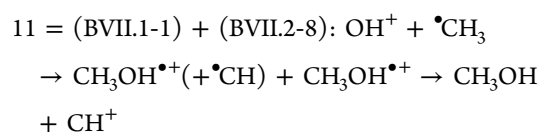
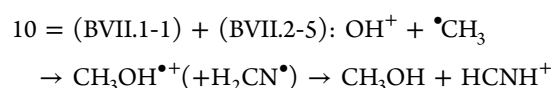
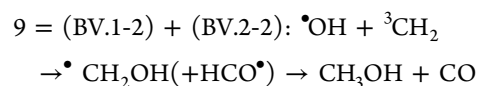
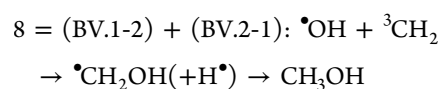
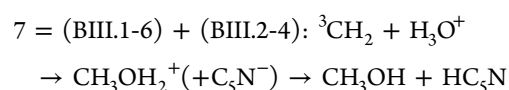
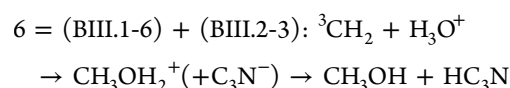
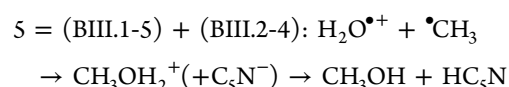
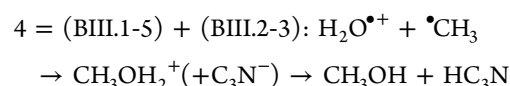
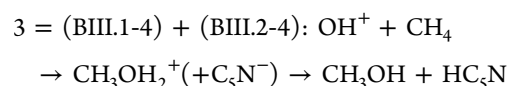
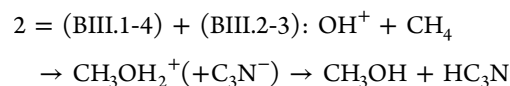
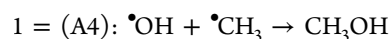
CONCLUSIONS

A systematic search for chemical routes leading to methanol formation in gas phase has been conducted using computational chemistry, at CBS-QB3 level of theory. The calculations were performed at five different temperatures (100, 80, 50, 20, and 10 K) and at three pressures (0.1, 0.01, and 0.001 atm) for each temperature.

The search was focused on identifying reactions with the necessary features to be viable in the ISM. A searching strategy was applied to that purpose. It consisted of including all the possible reactions (with a maximum of two stages) that involve chemical species already identified in the ISM, and that are consistent with chemical routes toward chemical complexity (678 reactions). Intermediates were considered, provided that they are only one elementary step away from methanol (with such step involving only the transfer of one H atom, one proton, one hydride, or one electron). All the endergonic reactions were excluded (216 reactions kept), and then those reactions with ΔG higher than -60 kcal/mol were also excluded (84 reactions kept). The reactions involving isomers that are not the lowest in energy were excluded next (74 reactions kept), as well as those in which both reactants are neutral, closed-shell, species (72 reactions kept). The maximum number of necessary elementary steps was also used as a

criterion to exclude reactions, which led to a subset of 39 possible reactions. Among them, only those predicted to be barrier-less were considered as significant for the methanol formation in the ISM.

This search allowed to recommend 11 possible chemical routes as potential candidates for contributing to methanol formation in the ISM, in the gas phase. They are



On the basis of what has been reported so far, regarding the location of the different chemical species in the ISM regions, routes 8 and 11 are expected to be particularly probable.

Hopefully, including the reactions recommended here in the currently available models for the gas-phase methanol formation in the ISM would help improving the predicted fractional abundance of this molecule in dark clouds. However, further investigations, especially those dealing with grain chemistry and electronic excited states, would be crucial to get a complete picture of the methanol formation in the ISM.

■ ASSOCIATED CONTENT

📄 Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.jpca.7b05797.

Chemical reactions, their labels and Gibbs free energies, maximum number of elementary steps and number of forming and breaking bonds necessary to yield methanol. Gibbs free energies of reaction, reorganization energies and Gibbs free energies of activation for electron transfer reactions, Gibbs free energies of competing reactions, location of the species in the ISM regions, and minimum energy paths (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*(A.G.) E-mail: agalano@prodigy.net.mx, agal@xanum.uam.mx. Telephone: (52) 5558044600.

ORCID

Annia Galano: 0000-0002-1470-3060

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

We gratefully acknowledge the Laboratorio de Visualización y Cómputo Paralelo at Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa for computing time.

■ REFERENCES

- (1) Ehrenfreund, P.; Irvine, W.; Becker, L.; Blank, J.; Brucato, J. R.; Colangeli, L.; Derenne, S.; Despois, D.; Dutrey, A.; Fraaije, H.; et al. Astrophysical and astrochemical insights into the origin of life. *Rep. Prog. Phys.* **2002**, *65*, 1427–1487.
- (2) Senent, M. L.; Hochlaf, M. Reactivity of anions in interstellar media: Detectability and applications. *Astrophys. J.* **2013**, *768*, S9.
- (3) Wakelam, V.; Smith, I. W. M.; Herbst, E.; Troe, J.; Geppert, W.; Linnartz, H.; Öberg, K.; Roueff, E.; Agúndez, M.; Pernot, P.; et al. Reaction networks for interstellar chemical modelling: Improvements and challenges. *Space Sci. Rev.* **2010**, *156*, 13–72.
- (4) Watanabe, N.; Kouchi, A. Ice surface reactions: A key to chemical evolution in space. *Prog. Surf. Sci.* **2008**, *83*, 439–489.
- (5) Tielens, A. G. G. M. The molecular universe. *Rev. Mod. Phys.* **2013**, *85*, 1021–1081.
- (6) Bergin, E. Chemistry in the void. *Chem. Ind. (London)* **2001**, *65*, 659–662.
- (7) Geppert, W. D.; Hamberg, M.; Thomas, R. D.; Österdahl, F.; Hellberg, F.; Zhaunerchyk, V.; Ehlerding, A.; Millar, T. J.; Roberts, H.; Semaniak, J.; et al. Dissociative recombination of protonated methanol. *Faraday Discuss.* **2006**, *133*, 177–190.
- (8) Herbst, E. Three milieux for interstellar chemistry: Gas, dust, and ice. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 3344–3359.
- (9) Balucani, N. Elementary reactions and their role in gas-phase prebiotic chemistry. *Int. J. Mol. Sci.* **2009**, *10*, 2304–2335.
- (10) Kuan, Y. J.; Charnley, S. B.; Huang, H. C.; Kisiel, Z.; Ehrenfreund, P.; Tseng, W. L.; Yan, C. H. Searches for interstellar molecules of potential prebiotic importance. *Adv. Space Res.* **2004**, *33*, 31–39.
- (11) Majumdar, L.; Das, A.; Chakrabarti, S. K.; Chakrabarti, S. Hydro-chemical study of the evolution of interstellar pre-biotic molecules during the collapse of molecular clouds. *Res. Astron. Astrophys.* **2012**, *12*, 1613–1624.
- (12) Das, A.; Majumdar, L.; Chakrabarti, S. K.; Chakrabarti, S. Chemical evolution during the process of proto-star formation by considering a two dimensional hydrodynamic model. *New Astron.* **2013**, *23–24*, 118–125.
- (13) Giri, C.; Goesmann, F.; Meinert, C.; Evans, A. C.; Meierhenrich, U. J. Synthesis and chirality of amino acids under interstellar conditions. *Top. Curr. Chem.* **2012**, *333*, 41–82.

- (14) Dolomatov, M. Y.; Zhuravleva, N. A. Thermodynamic models of the distribution of life-related organic molecules in the interstellar medium. *Astrophys. Space Sci.* **2014**, *351*, 213–218.
- (15) Pizzarello, S. Molecular asymmetry in prebiotic chemistry: An account from meteorites. *Life* **2016**, *6*, 18.
- (16) Emeline, A. V.; Otroshchenko, V. A.; Ryabchuk, V. K.; Serpone, N. Abiogenesis and photostimulated heterogeneous reactions in the interstellar medium and on primitive earth: Relevance to the genesis of life. *J. Photochem. Photobiol., C* **2003**, *3*, 203–224.
- (17) Whittet, D. C. B.; Cook, A. M.; Herbst, E.; Chiar, J. E.; Shenoy, S. S. Observational constraints on methanol production in interstellar and preplanetary ices. *Astrophys. J.* **2011**, *742*, 28.
- (18) Theulé, P.; Duvernay, F.; Danger, G.; Borget, F.; Bossa, J. B.; Vinogradoff, V.; Mispelaer, F.; Chiavassa, T. Thermal reactions in interstellar ice: A step towards molecular complexity in the interstellar medium. *Adv. Space Res.* **2013**, *52*, 1567–1579.
- (19) Andrade, D. P. P.; Boechat-Roberty, H. M.; Martinez, R.; Homem, M. G. P.; da Silveira, E. F.; Rocco, M. L. M. Frozen methanol bombarded by energetic particles: Relevance to solid state astrochemistry. *Surf. Sci.* **2009**, *603*, 1190–1196.
- (20) Dartois, E.; Schutte, W.; Geballe, T. R.; Demyk, K.; Ehrenfreund, P.; D'Hendecourt, L. Methanol: The second most abundant ice species towards the high-mass protostars rafd7009s and w 33a. *Astron. Astrophys.* **1999**, *342*, L32–L35.
- (21) Pontoppidan, K. M.; Dartois, E.; Van Dishoeck, E. F.; Thi, W. F.; D'Hendecourt, L. Detection of abundant solid methanol toward young low mass stars. *Astron. Astrophys.* **2003**, *404*, L17–L20.
- (22) Bennett, C. J.; Chen, S. H.; Sun, B. J.; Chang, A. H. H.; Kaiser, R. I. Mechanistical studies on the irradiation of methanol in extraterrestrial ices. *Astrophys. J.* **2007**, *660*, 1588–1608.
- (23) Garrod, R.; Hee Park, I.; Caselli, P.; Herbst, E. Are gas-phase models of interstellar chemistry tenable? The case of methanol. *Faraday Discuss.* **2006**, *133*, 51–62.
- (24) Liszt, H. S.; Pety, J.; Lucas, R. Limits on chemical complexity in diffuse clouds: Search for ch_3 and $\text{hc } 5\text{n}$ absorption. *Astron. Astrophys.* **2008**, *486*, 493–496.
- (25) Luca, A.; Voulot, D.; Gerlich, D. Low temperature reactions between stored ions and condensable gases: Formation of protonated methanol via radiative association. In *WDS'02 Proceedings of Contributed Papers, PART II, Prague*; Šafránková, J., Ed.; MATFYZ-PRESS: Prague, 2002; pp 294–300.
- (26) Lawson, P. A.; Osborne, D. S.; Adams, N. G. Experimental electron-ion dissociative recombination rate constant and temperature dependence data for protonated methanol, ethanol, dimethyl ether and diethyl ether. *Int. J. Mass Spectrom.* **2014**, *373*, 22–26.
- (27) Charnley, S. B.; Kress, M. E.; Tielens, A. G. G. M.; Millar, T. J. Interstellar alcohols. *Astrophys. J.* **1995**, *448*, 232–239.
- (28) Hudson, R. L.; Moore, M. H. Laboratory studies of the formation of methanol and other organic molecules by water+carbon monoxide radiolysis: Relevance to comets, icy satellites, and interstellar ices. *Icarus* **1999**, *140*, 451–461.
- (29) Hidaka, H.; Watanabe, N.; Shiraki, T.; Nagaoka, A.; Kouchi, A. Conversion of h_2co to ch_3oh by reactions of cold atomic hydrogen on ice surfaces below 20 k. *Astrophys. J.* **2004**, *614*, 1124–1131.
- (30) Ioppolo, S.; Cuppen, H. M.; Linnartz, H. Surface formation routes of interstellar molecules: Hydrogenation reactions in simple ices. *Rendiconti Lincei* **2011**, *22*, 211–224.
- (31) Woon, D. E. Modeling gas-grain chemistry with quantum chemical cluster calculations. I. Heterogeneous hydrogenation of co and h_2co on icy grain mantles. *Astrophys. J.* **2002**, *569*, 541–548.
- (32) Wirstrom, E. S.; Geppert, W. D.; Hjalmarsen, Å.; Persson, C. M.; Black, J. H.; Bergman, P.; Millar, T. J.; Hamberg, M.; Vignen, E. Observational tests of interstellar methanol formation. *Astron. Astrophys.* **2011**, *533*, A24.
- (33) Shannon, R. J.; Blitz, M. A.; Goddard, A.; Heard, D. E. Accelerated chemistry in the reaction between the hydroxyl radical and methanol at interstellar temperatures facilitated by tunnelling. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 745–749.
- (34) Shannon, R. J.; Cossou, C.; Loison, J. C.; Caubet, P.; Balucani, N.; Seakins, P. W.; Wakelam, V.; Hickson, K. M. The fast $\text{c}(3\text{p}) + \text{ch}_3\text{oh}$ reaction as an efficient loss process for gas-phase interstellar methanol. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 26342–26353.
- (35) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A., et al. *Gaussian 09*; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.
- (36) Montgomery, J. A., Jr; Frisch, M. J.; Ochterski, J. W.; Petersson, G. A. A complete basis set model chemistry. Vi. Use of density functional geometries and frequencies. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 2822–2827.
- (37) Montgomery, J. A., Jr; Frisch, M. J.; Ochterski, J. W.; Petersson, G. A. A complete basis set model chemistry. Vii. Use of the minimum population localization method. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 6532–6542.
- (38) Qi, X. J.; Feng, Y.; Liu, L.; Guo, Q. X. Assessment of performance of g3b3 and cbs-qb3 methods in calculation of bond dissociation energies. *Chin. J. Chem.* **2005**, *23*, 194–199.
- (39) Guner, V.; Khuong, K. S.; Leach, A. G.; Lee, P. S.; Bartberger, M. D.; Houk, K. N. A standard set of pericyclic reactions of hydrocarbons for the benchmarking of computational methods: The performance of ab initio, density functional, casscf, caspt2, and cbs-qb3 methods for the prediction of activation barriers, reaction energetics, and transition state geometries. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 11445–11459.
- (40) Casanovas, R.; Frau, J.; Ortega-Castro, J.; Salvà, A.; Donoso, J.; Munoz, F. Simplification of the cbs-qb3 method for predicting gas-phase deprotonation free energies. *Int. J. Quantum Chem.* **2010**, *110*, 323–330.
- (41) Simmie, J. M. A database of formation enthalpies of nitrogen species by compound methods (cbs-qb3, cbs-apno, g3, g4). *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 10511–10526.
- (42) Zehe, M. J.; Jaffe, R. L. Theoretical calculation of jet fuel thermochemistry. 1. Tetrahydrodicyclopentadiene (jp10) thermochemistry using the cbs-qb3 and g3(mp2)//b3lyp methods. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 4387–4391.
- (43) Ess, D. H.; Houk, K. N. Activation energies of pericyclic reactions: Performance of dft, mp2, and cbs-qb3 methods for the prediction of activation barriers and reaction energetics of 1,3-dipolar cycloadditions, and revised activation enthalpies for a standard set of hydrocarbon pericyclic reactions. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 9542–9553.
- (44) Bates, D. R. Products of dissociative recombination of polyatomic ions. *Astrophys. J.* **1986**, *306*, L45–L47.
- (45) Geppert, W. D.; Thomas, R.; Ehlerding, A.; Semaniak, J.; Österdahl, F.; af Ugglas, M.; Djurić, N.; Paál, A.; Larsson, M. Extraordinary branching ratios in astrophysically important dissociative recombination reactions. *Faraday Discuss.* **2004**, *127*, 425–437.
- (46) Larsson, M.; Thomas, R. Three-body reaction dynamics in electron-ion dissociative recombination. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 4471–4480.
- (47) Woon, D. E.; Herbst, E. Quantum chemical predictions of the properties of known and postulated neutral interstellar molecules. *Astrophys. J., Suppl. Ser.* **2009**, *185*, 273–288.

CERTIFICADO

Registro Público del Derecho de Autor

Para los efectos de los artículos 13, 162, 163 fracción I, 164 fracción I, 168, 169, 209 fracción III y demás relativos de la Ley Federal del Derecho de Autor, se hace constar que la **OBRA** cuyas especificaciones aparecen a continuación, ha quedado inscrita en el Registro Público del Derecho de Autor, con los siguientes datos:

AUTORES: GALANO JIMENEZ ANNIA
GAMEZ GARCIA VICTORIA GUADALUPE
PATIÑO LEYVA OCTAVIO
VILLUENDAS REY YENNY

TITULO: SEARCHING TOOL FOR ASTROCHEMICAL REACTIONS (STAR)

RAMA: PROGRAMAS DE COMPUTACION

TITULAR: UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA (CON FUNDAMENTO EN EL ARTICULO 103 SEGUNDO PARRAFO DE LA L.F.D.A.)

Con fundamento en lo establecido por el artículo 168 de la Ley Federal del Derecho de Autor, las inscripciones en el registro establecen la presunción de ser ciertos los hechos y actos que en ellas consten, salvo prueba en contrario. Toda inscripción deja a salvo los derechos de terceros. Si surge controversia, los efectos de la inscripción quedarán suspendidos en tanto se pronuncie resolución firme por autoridad competente.

Con fundamento en los artículos 2, 208, 209 fracción III y 211 de la Ley Federal del Derecho de Autor; artículos 64, 103 fracción IV y 104 del Reglamento de la Ley Federal del Derecho de Autor; artículos 1, 3 fracción I, 4, 8 fracción I y 9 del Reglamento Interior del Instituto Nacional del Derecho de Autor, se expide el presente certificado.

Número de Registro: 03-2017-120611352100-01

México D.F., a 8 de diciembre de 2017

EL DIRECTOR DEL REGISTRO PÚBLICO DEL DERECHO DE AUTOR

JESUS PARETS GOMEZ



SECRETARÍA DE CULTURA
INSTITUTO NACIONAL DEL
DERECHO DE AUTOR
DIRECCIÓN DEL REGISTRO
PÚBLICO
DEL DERECHO DE AUTOR



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00142

Matrícula: 2133802910

ESTUDIO TEÓRICO DE REACCIONES QUÍMICAS EN FASE GAS PARA LA FORMACIÓN DE METANOL Y FORMAMIDA EN EL MEDIO INTERESTELAR

En la Ciudad de México, se presentaron a las 11:30 horas del día 30 del mes de enero del año 2018 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DRA. ANA MARIA FRANCISCA VIVIER JEGOUX
DR. MARCELO ENRIQUE GALVAN ESPINOSA
DRA. ANA MARIA MARTINEZ VAZQUEZ
DR. FERNANDO CORTES GUZMAN
DR. JOEL IRETA MORENO

Bajo la Presidencia de la primera y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTORA EN CIENCIAS (QUIMICA)

DE: VICTORIA GUADALUPE GAMEZ GARCIA

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

Aprobar

Acto continuo, la presidenta del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



VICTORIA GUADALUPE GAMEZ GARCIA

ALUMNA

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JOSE GILBERTO CORDOBA HERRERA

PRESIDENTA

DRA. ANA MARIA FRANCISCA VIVIER JEGOUX

VOCAL

DR. MARCELO ENRIQUE GALVAN ESPINOSA

VOCAL

DRA. ANA MARIA MARTINEZ VAZQUEZ

VOCAL

DR. FERNANDO CORTES GUZMAN

SECRETARIO

DR. JOEL IRETA MORENO