

*Máster en Técnicas Avanzadas en Química*

*Facultad de Ciencias. Universidad de Valladolid.*



---

**Universidad de Valladolid**

*Estudios estructurales de complejos con agua.*

*Pablo Pinacho Morante.  
Tutores: Susana Blanco Rodríguez  
y Juan Carlos López Alonso.*







## Resumen

En la actualidad, las técnicas experimentales en el campo de la espectroscopía molecular permiten el estudio de aductos formados en fase gas, entre los que son especialmente importantes los complejos en los que una molécula está rodeada de un número limitado de moléculas de agua. Una de las mayores dificultades radica en la predicción inicial de los espectros, ya que no existen modelos estructurales para este tipo de sistemas. Debido a esto, ha crecido el interés por la utilización de cálculos “ab initio” que permiten explorar el espacio conformacional de los aductos, proporcionando predicciones razonables de las posibles estructuras de dichos complejos y de los parámetros espectroscópicos. En este contexto, se ha realizado una comparación entre diferentes métodos “ab initio”, para explorar cuáles son capaces de proporcionar los parámetros espectroscópicos más cercanos a los obtenidos experimentalmente. En este trabajo de Máster nos hemos centrado en la espectroscopía de rotación. Así, los parámetros a determinar son principalmente las constantes de rotación que se pueden obtener a partir de las geometrías “ab initio”.

Se ha partido de 36 niveles de cálculo, resultantes de la combinación de varios de los métodos y bases más habituales en Química Computacional; con cada uno de ellos se ha realizado el cálculo de la optimización de la geometría para cuatro complejos de formamida con una y dos moléculas de agua, que fueron caracterizados de manera experimental previamente a este trabajo. La comparación entre los valores de las constantes de rotación experimentales y teóricas, han permitido seleccionar únicamente los seis niveles de cálculo con mejores resultados.

A continuación, trabajando exclusivamente estos los seis niveles de cálculo, se ha procedido a realizar la predicción del espectro de microondas, tanto en los complejos de formamida, como en complejos microsolvatados de otros tres sistemas para los cuáles también se dispone del espectro de microondas experimental. Se ha hecho la comparación entre las frecuencias de las transiciones de rotación experimentales y las teóricas, encontrándose dos niveles de cálculo, ambos con constantes computacionales razonables, que predicen adecuadamente el espectro de microondas en estos sistemas. Se pueden emplear ambos niveles de cálculo para la predicción del espectro de microondas en futuras investigaciones en sistemas de complejos microsolvatados.



## Summary

Nowadays, molecular spectroscopy allows the study of gas phase complexes. One of most interest type of complexes, are those in which one molecule is surrounded by a small amount of water molecules. One of the mayor difficulties for those studies is predict the microwave spectra before starting the experimentation, because there are no structural models for such kind of systems. The use of "ab initio" methods for this purpose have been generalized, because they allow exploring the topography of the potential energy surface of those complexes, giving the values of several spectroscopic parameters. In this context, the results of several different "ab initio" methods have been compared, to explore which of these methods are able to give sets of spectroscopic parameters in agreement to the experimental ones. In this TFM, we have focused on rotational spectroscopy, and so, the parameters we need to calculate, are basically the rotational constants which can be derived from the "ab initio" geometries.

Some of the most used methods and basis sets in Computational Chemistry have been combined, to obtain the initially used 36 levels of theory. With each of these levels, a geometry optimization has been performed for four complexes of formamide with one and two water molecules; those complexes were experimentally studied before this work. By comparing the experimental and theoretical values of the rotational constant we have selected just six of those levels of theory, the ones which lead to better results.

In a second step, keeping just these six levels of theory, microwave spectra have been predicted for those formamide complexes and for microsolvation complexes of another three systems, for which, experimental spectra are also available. By comparing experimental and theoretical frequencies for rotation transitions, we have found two levels of theory, which are able to predict reasonably well the microwave spectra of those systems. Both levels of theory can be used to predict microwave spectra for microsolvation complexes in future researches.





<b>1. Introducción.</b>	
1.1. Introducción.	Pág. 1
1.2. Sistemas de complejos estudiados.	Pág. 2
1.3. Predicciones teóricas.	Pág. 7
1.4. Referencias.	Pág. 9
<b>2. Métodos Computacionales.</b>	
2.1. Introducción.	Pág. 13
2.2. Método de Hartree-Fock o método del campo autoconsistente.	Pág. 17
2.3. Bases de funciones.	Pág. 24
2.4. Métodos Post Hartree-Fock.	Pág. 26
2.5. Métodos y bases utilizados.	Pág. 33
2.6. Referencias.	Pág. 35
<b>3. Resultados y Conclusiones.</b>	
3.1. Introducción.	Pág. 39
3.2. Constantes de rotación en los complejos hidratados de formamida.	Pág. 42
3.3. Comparación de espectros.	Pág. 48
3.4. Conclusiones.	Pág. 75
3.5. Referencias.	Pág. 76

## Índice de Tablas:

### Capítulo 1 – Introducción:

- **Tabla 1.1.** Dependencia del valor de la energía de los niveles de rotación para un trompo asimétrico con las constantes de rotación. Pág. 7

### Capítulo 3 – Resultados y conclusiones:

- **Tabla 3.1.** Métodos y base empleados para la optimización de la estructura. Pág. 39
- **Tabla 3.2.** Constantes de rotación “ab initio” y ratio con las constantes experimentales de la formamida. Pág. 41
- **Tabla 3.3.** Constantes de rotación “ab initio” y ratio con las constantes experimentales para el complejo formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1a manteniendo la simetría plana. Pág. 43
- **Tabla 3.4.** Constantes de rotación “ab initio” y ratio con las constantes experimentales para el complejo formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1a en la simetría no plana. Pág. 44
- **Tabla 3.5.** Constantes de rotación “ab initio” y ratio con las constantes experimentales para el complejo formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1b. Pág. 44
- **Tabla 3.6.** Constantes de rotación “ab initio” y ratio con las constantes experimentales para el complejo formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1c. Pág. 45
- **Tabla 3.7.** Constantes de rotación “ab initio” y ratio con las constantes experimentales para el complejo formamida-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> en la conformación 2a. Pág. 47
- **Tabla 3.8.** Parámetros de rotación experimentales y predichos mediante cálculos “ab initio” para el complejo formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1a manteniendo la simetría plana. Pág. 49
- **Tabla 3.9.** Parámetros de rotación experimentales y predichos mediante cálculos “ab initio” para el complejo formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1a en la simetría no plana. Pág. 51
- **Tabla 3.10.** Parámetros de rotación experimentales y predichos mediante cálculos “ab initio” para el complejo formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1b. Pág. 53
- **Tabla 3.11.** Parámetros de rotación experimentales y predichos mediante cálculos “ab initio” para el complejo formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1c. Pág. 55
- **Tabla 3.12.** Parámetros de rotación experimentales y predichos mediante cálculos “ab initio” para el complejo formamida-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> en la conformación 2a. Pág. 57

## Índice

- **Tabla 3.13.** Parámetros de rotación experimentales y predichos mediante cálculos “ab initio” para el complejo trans N-Metilformamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1a. Pág. 61
- **Tabla 3.14.** Parámetros de rotación experimentales y predichos mediante cálculos “ab initio” para el complejo Trans N-Metilformamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1b. Pág. 63
- **Tabla 3.15.** Parámetros de rotación experimentales y predichos mediante cálculos “ab initio” para el complejo β-Propiolactona-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>. Pág. 66
- **Tabla 3.16.** Parámetros de rotación experimentales y predichos mediante cálculos “ab initio” para el complejo β-Propiolactona-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>. Pág. 68
- **Tabla 3.17.** Parámetros de rotación experimentales y predichos mediante cálculos “ab initio” para el complejo Glicina en la conformación I-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>. Pág. 71
- **Tabla 3.18.** Parámetros de rotación experimentales y predichos mediante cálculos “ab initio” para el complejo Glicina en la conformación I-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>. Pág. 73

### Anexo – Tablas de resultados:

- **Tabla A.1.** Constantes de rotación “ab initio” y ratio con las constantes experimentales de la formamida. Pág. A - 1
- **Tabla A.2.** Constantes de rotación “ab initio” y ratio con las constantes experimentales para el complejo formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1a manteniendo la simetría plana. Pág. A - 2
- **Tabla A.3.** Constantes de rotación “ab initio” y ratio con las constantes experimentales para el complejo formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1a en la simetría no plana. Pág. A - 3
- **Tabla A.4.** Constantes de rotación “ab initio” y ratio con las constantes experimentales para el complejo formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1b. Pág. A - 4
- **Tabla A.5.** Constantes de rotación “ab initio” y ratio con las constantes experimentales para el complejo formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1c. Pág. A - 5
- **Tabla A.6.** Constantes de rotación “ab initio” y ratio con las constantes experimentales para el complejo formamida-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> en la conformación 2a. Pág. A - 6
- **Tabla A.7.** Frecuencias experimentales de diferentes transiciones de rotación de la formamida y predicciones a partir de los resultados obtenidos mediante cálculos “ab initio” de la tabla 3.2 del capítulo 3. Pág. A - 7
- **Tabla A.8.** Frecuencias experimentales de diferentes transiciones de rotación del complejo formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1a manteniendo la simetría plana, y

- predicciones a partir de los resultados obtenidos mediante cálculos “ab initio” recogidos en la tabla 3.8 del capítulo 3. Pág. A - 8
- **Tabla A.9.** Frecuencias experimentales de diferentes transiciones de rotación del complejo formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1a en la simetría no plana, y predicciones a partir de los resultados obtenidos mediante cálculos “ab initio” recogidos en la tabla 3.9 del capítulo 3. Pág. A - 10
  - **Tabla A.10.** Frecuencias experimentales de diferentes transiciones de rotación del complejo formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1b, y predicciones a partir de los resultados obtenidos mediante cálculos “ab initio” recogidos en la tabla 3.10 del capítulo 3. Pág. A - 12
  - **Tabla A.11.** Frecuencias experimentales de diferentes transiciones de rotación del complejo formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1c, y predicciones a partir de los resultados obtenidos mediante cálculos “ab initio” recogidos en la tabla 3.11 del capítulo 3. Pág. A - 14
  - **Tabla A.12.** Frecuencias experimentales de diferentes transiciones de rotación del complejo formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 2a, y predicciones a partir de los resultados obtenidos mediante cálculos “ab initio” recogidos en la tabla 3.12 del capítulo 3. Pág. A - 15
  - **Tabla A.13.** Frecuencias experimentales de diferentes transiciones de rotación del complejo trans N-Metilformamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1a, y predicciones a partir de los resultados obtenidos mediante cálculos “ab initio” recogidos en la tabla 3.13 del capítulo 3. Pág. A - 17
  - **Tabla A.14.** Frecuencias experimentales de diferentes transiciones de rotación del complejo trans N-Metilformamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1b, y predicciones a partir de los resultados obtenidos mediante cálculos “ab initio” recogidos en la tabla 3.14 del capítulo 3. Pág. A - 19
  - **Tabla A.15.** Frecuencias experimentales de diferentes transiciones de rotación del complejo β-Propiolactona-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>, y predicciones a partir de los resultados obtenidos mediante cálculos “ab initio” recogidos en la tabla 3.15 del capítulo 3. Pág. A - 22
  - **Tabla A.16.** Frecuencias experimentales de diferentes transiciones de rotación del complejo β-Propiolactona-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, y predicciones a partir de los resultados obtenidos mediante cálculos “ab initio” recogidos en la tabla 3.16 del capítulo 3. Pág. A - 24
  - **Tabla A.17.** Frecuencias experimentales de diferentes transiciones de rotación del complejo Glicina en la conformación I-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>, y predicciones a partir de los resultados obtenidos mediante cálculos “ab initio” recogidos en la tabla 3.17 del capítulo 3. Pág. A - 26
  - **Tabla A.18.** Frecuencias experimentales de diferentes transiciones de rotación del complejo Glicina en la conformación I-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, y predicciones a partir de los resultados obtenidos mediante cálculos “ab initio” recogidos en la tabla 3.18 del capítulo 3. Pág. A - 28

## Índice de Figuras:

### Capítulo 1 – Introducción:

- **Figura 1.1.** Molécula de la formamida. Pág. 2
- **Figura 1.2.** Confórmeros estables detectados del complejo de la formamida con una molécula de agua y con dos moléculas de agua. Pág. 3
- **Figura 1.3.** Confórmeros de la N-Metilformamida. Pág. 4
- **Figura 1.4.** Complejo trans N-Metilformamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1a y complejo trans N-Metilformamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1b. Pág. 4
- **Figura 1.5.** Molécula de la β-Propiolactona. Pág. 5
- **Figura 1.6.** Complejo β-Propiolactona-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> y complejo β-Propiolactona-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>. Pág. 5
- **Figura 1.7.** Isómeros más estables de glicina en fase gas. Pág. 6
- **Figura 1.8.** Complejo Glicina en la conformación I-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> y complejo Glicina en la conformación I-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>. Pág. 6

### Capítulo 2 – Métodos Computacionales.

- **Figura 2.1.** Representación de una Superficie de Energía potencial. Pág. 16
- **Figura 2.2.** Distintas posibilidades del método de HF. Pág. 23

### Capítulo 3 – Resultados y conclusiones:

- **Figura 3.1.** Comparación de energías de la formamida según métodos/bases. Pág. 40
- **Figura 3.2.** Complejo formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1a. Pág. 42
- **Figura 3.3.** Conformación plana teórica y no plana experimental del complejo formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1a. Pág. 42
- **Figura 3.4.** Complejo formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1b. Pág. 44
- **Figura 3.5.** Complejo formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1c. Pág. 45
- **Figura 3.6.** Complejo formamida-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> en la conformación 2a. Pág. 46
- **Figura 3.7.** Vista lateral del complejo formamida-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> en la conformación 2a. Pág. 46

- **Figura 3.8.** Transiciones de rotación  $1_{0,1} \leftarrow 0_{0,0}$ ;  $1_{1,0} \leftarrow 1_{0,1}$ ;  $2_{1,2} \leftarrow 1_{1,1}$ ;  $1_{1,1} \leftarrow 0_{0,0}$ ;  $2_{0,2} \leftarrow 1_{0,1}$ ;  $2_{1,1} \leftarrow 1_{1,0}$ ; experimentales y predichas con los niveles de cálculo para el complejo formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1a, manteniendo la simetría plana en orden creciente de frecuencia experimental. Pág. 50
- **Figura 3.9.** Transiciones de rotación  $1_{0,1} \leftarrow 0_{0,0}$ ;  $1_{1,0} \leftarrow 1_{0,1}$ ;  $2_{1,2} \leftarrow 1_{1,1}$ ;  $1_{1,1} \leftarrow 0_{0,0}$ ;  $2_{0,2} \leftarrow 1_{0,1}$ ;  $2_{1,1} \leftarrow 1_{1,0}$ ; experimentales y predichas con los niveles de cálculo para el complejo formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1a, en la simetría no plana en orden creciente de frecuencia experimental. Pág. 52
- **Figura 3.10.** Transiciones de rotación para el estado fundamental de vibración  $2_{1,2} \leftarrow 1_{1,1}$ ;  $2_{0,2} \leftarrow 1_{0,1}$ ;  $2_{1,1} \leftarrow 1_{1,0}$ ;  $3_{1,3} \leftarrow 2_{1,2}$ ;  $3_{0,3} \leftarrow 2_{0,2}$ ;  $3_{1,2} \leftarrow 2_{1,1}$ ;  $4_{1,4} \leftarrow 3_{1,3}$ ;  $4_{0,4} \leftarrow 3_{0,3}$ ;  $4_{1,3} \leftarrow 3_{1,2}$ ; experimentales y predichas con los niveles de cálculo para el complejo formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1b, en orden creciente de frecuencia experimental. Pág. 54
- **Figura 3.11.** Transiciones de rotación para el estado de vibración etiquetado como B en la referencia 6b  $2_{0,2} \leftarrow 1_{0,1}$ ;  $3_{0,3} \leftarrow 2_{0,2}$ ;  $4_{0,4} \leftarrow 3_{0,3}$ ;  $5_{0,5} \leftarrow 4_{0,4}$ ; experimentales y predichas con los niveles de cálculo para el complejo formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1c, en orden creciente de frecuencia experimental. Pág. 56
- **Figura 3.12.** Transiciones de rotación  $1_{1,1} \leftarrow 0_{0,0}$ ;  $2_{1,2} \leftarrow 1_{1,1}$ ;  $2_{0,2} \leftarrow 1_{0,1}$ ;  $2_{1,1} \leftarrow 1_{1,0}$ ;  $3_{1,3} \leftarrow 2_{1,2}$ ;  $3_{0,3} \leftarrow 2_{0,2}$ ;  $3_{1,2} \leftarrow 2_{1,1}$ ;  $4_{1,4} \leftarrow 3_{1,3}$ ;  $4_{0,4} \leftarrow 3_{0,3}$ ; experimentales y predichas con los niveles de cálculo para el complejo formamida-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> en la conformación 2a, en orden creciente de frecuencia experimental. Pág. 58
- **Figura 3.13.** Conformaciones de la N-Metilformamida. Pág. 59
- **Figura 3.14.** Complejo trans N-Metilformamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1a y complejo trans N-Metilformamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1b. Pág. 60
- **Figura 3.15.** Transiciones de rotación  $2_{1,2} \leftarrow 1_{1,1}$ ;  $2_{0,2} \leftarrow 1_{0,1}$ ;  $2_{1,1} \leftarrow 1_{1,0}$ ;  $3_{1,3} \leftarrow 2_{1,2}$ ;  $3_{0,3} \leftarrow 2_{0,2}$ ;  $3_{2,2} \leftarrow 2_{2,1}$ ;  $3_{2,1} \leftarrow 2_{2,0}$ ;  $3_{1,2} \leftarrow 2_{1,1}$ ;  $4_{1,4} \leftarrow 3_{1,3}$ ; experimentales y predichas con los niveles de cálculo para el complejo trans N-Metilformamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1a, en orden creciente de frecuencia experimental. Pág. 62
- **Figura 3.16.** Transiciones de rotación  $3_{1,3} \leftarrow 2_{1,2}$ ;  $3_{0,3} \leftarrow 2_{0,2}$ ;  $3_{1,2} \leftarrow 2_{1,1}$ ;  $4_{1,4} \leftarrow 3_{1,3}$ ;  $4_{0,4} \leftarrow 3_{0,3}$ ;  $4_{1,3} \leftarrow 3_{1,2}$ ;  $5_{1,5} \leftarrow 4_{1,4}$ ;  $5_{0,5} \leftarrow 4_{0,4}$ ;  $5_{1,4} \leftarrow 4_{1,3}$ ;  $1_{1,0} \leftarrow 1_{0,1}$ ; experimentales y predichas con los niveles de cálculo para el complejo trans N-Metilformamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1b, en orden creciente de frecuencia experimental. Pág. 64
- **Figura 3.17.** Molécula de la β-Propiolactona. Pág. 65
- **Figura 3.18.** Complejo β-Propiolactona-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> y complejo β-Propiolactona-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>. Pág. 65

- **Figura 3.19.** Transiciones de rotación  $1_{1,1} \leftarrow 0_{0,0}$ ;  $3_{1,3} \leftarrow 2_{1,2}$ ;  $3_{0,3} \leftarrow 2_{0,2}$ ;  $3_{1,2} \leftarrow 2_{1,1}$ ;  $4_{1,4} \leftarrow 3_{1,3}$ ;  $4_{0,4} \leftarrow 3_{0,3}$ ;  $4_{1,3} \leftarrow 3_{1,2}$ ;  $5_{1,5} \leftarrow 4_{1,4}$ ;  $5_{0,5} \leftarrow 4_{0,4}$ ;  $5_{2,4} \leftarrow 4_{2,3}$ ; experimentales y predichas con los niveles de cálculo para el complejo  $\beta$ -Propiolactona-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>, en orden creciente de frecuencia experimental. Pág. 67
- **Figura 3.20.** Transiciones de rotación  $3_{1,3} \leftarrow 2_{1,2}$ ;  $3_{0,3} \leftarrow 2_{0,2}$ ;  $3_{1,2} \leftarrow 2_{1,1}$ ;  $4_{1,4} \leftarrow 3_{1,3}$ ;  $4_{0,4} \leftarrow 3_{0,3}$ ;  $4_{1,3} \leftarrow 3_{1,2}$ ;  $5_{1,5} \leftarrow 4_{1,4}$ ;  $5_{0,5} \leftarrow 4_{0,4}$ ;  $5_{1,4} \leftarrow 4_{1,3}$ ; experimentales y predichas con los niveles de cálculo para el complejo  $\beta$ -Propiolactona-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, en orden creciente de frecuencia experimental. Pág. 69
- **Figura 3.21.** Molécula de glicina en la conformación I. Pág. 70
- **Figura 3.22.** Complejo Glicina en la conformación I-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> y complejo Glicina en la conformación I-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>. Pág. 70
- **Figura 3.23.** Transiciones de rotación  $3_{1,3} \leftarrow 2_{1,2}$ ;  $3_{0,3} \leftarrow 2_{0,2}$ ;  $3_{1,2} \leftarrow 2_{1,1}$ ;  $4_{1,4} \leftarrow 3_{1,3}$ ;  $4_{0,4} \leftarrow 3_{0,3}$ ;  $4_{1,3} \leftarrow 3_{1,2}$ ;  $5_{1,5} \leftarrow 4_{1,4}$ ;  $5_{0,5} \leftarrow 4_{0,4}$ ;  $5_{1,4} \leftarrow 4_{1,3}$ ; experimentales y predichas con los niveles de cálculo para el complejo Glicina en la conformación I-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>, en orden creciente de frecuencia experimental. Pág. 72
- **Figura 3.24.** Transiciones de rotación  $3_{1,3} \leftarrow 2_{1,2}$ ;  $3_{0,3} \leftarrow 2_{0,2}$ ;  $3_{1,2} \leftarrow 2_{1,1}$ ;  $4_{1,4} \leftarrow 3_{1,3}$ ;  $4_{0,4} \leftarrow 3_{0,3}$ ;  $4_{1,3} \leftarrow 3_{1,2}$ ;  $5_{1,5} \leftarrow 4_{1,4}$ ;  $5_{0,5} \leftarrow 4_{0,4}$ ;  $5_{1,4} \leftarrow 4_{1,3}$ ; experimentales y predichas con los niveles de cálculo para el complejo Glicina en la conformación I-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, en orden creciente de frecuencia experimental. Pág. 74





# Capítulo 1 - Introducción



### 1.1 Introducción.

En este trabajo se ha hecho un estudio sobre qué métodos y bases escogidos entre aquellos comúnmente empleados en Química Computacional son los más apropiados para predecir la estructura de complejos de microsolvatación en cuatro sistemas de biomoléculas diferentes. La predicción de la estructura es importante, porque hay diversas propiedades que son inherentes a la geometría que pueden ayudar a la asignación definitiva de conformeros observados experimentales incluso aunque posean energías de equilibrio muy cercanas entre ellos. Algunas de las propiedades moleculares que dependen de la estructura incluyen el momento dipolar eléctrico y los parámetros de rotación, tales como las constantes de rotación o las constantes de acoplamiento de cuadrupolo para aquellas moléculas que posean átomos con momento de spin nuclear  $\geq 1$ . Para saber si los métodos proporcionan buenas predicciones es necesario hacer una comparación con los parámetros determinados experimentalmente mediante espectroscopía de microondas con transformada de Fourier combinada con la técnica de jets supersónicos para la generación de complejos en fase gas.

La espectroscopía de microondas mide las frecuencias de las transiciones entre los niveles de rotación del sistema, los cuales dependen de la estructura molecular. La espectroscopía de microondas con transformada de Fourier combinada con las técnica de haces moleculares es la más adecuada ya que posee una alta resolución y es muy sensible a las variaciones de distribución de masa y geometrías por lo que permite una rápida discriminación entre diversos conformeros.

#### 1.1.1 Biomoléculas:

Las moléculas que forman parte de los seres vivos y que desempeñan una función en los procesos biológicos son conocidas como biomoléculas<sup>1</sup>. Éstas, pueden estar compuestas por unos pocos átomos (como un monosacárido) o por agregaciones de cientos de átomos (como las proteínas). Es fundamental conocer los mecanismos de actuación de estas moléculas ya que toman parte directamente en el proceso de la vida. Sin embargo se encuentran en fase condensada donde se establecen multitud de interacciones de distintos tipos ya sea con el disolvente o con las moléculas cercanas, por lo que en la gran mayoría de los casos es imposible caracterizar cada interacción.

Las biomoléculas poseen un gran número de enlaces sencillos. La rotación interna alrededor de dichos enlaces les otorga una gran flexibilidad que da lugar a la existencia de diferentes conformeros, cada uno con una energía de estabilización. Dicha energía, puede estar condicionada por las interacciones inter o intramoleculares, haciendo que un conformero concreto sea mucho más estable que el resto.

De las posibles interacciones entre moléculas los enlaces de hidrógeno son los más importantes debido a que están presentes en la mayoría de los sistemas y a su especial fortaleza<sup>2</sup>; los enlaces de hidrógeno que se forman en las biomoléculas determinan su estructura y funcionalidad como ocurre por ejemplo en proteínas y ácidos nucleídos. Estos enlaces de hidrógeno pueden producirse entre distintas partes de la misma biomolécula o

## Introducción

entre dos moléculas distintas. Dentro de las moléculas capaces de formar enlaces de hidrógeno, la molécula de agua es una de las más importantes debido su doble comportamiento de aceptor y dador de protones y a su pequeño tamaño.

El agua es el disolvente universal y constituye la matriz en la que están inmersas las moléculas dentro de los organismos vivos y como tal son soluciones a nivel macroscópico. El estudio de la interacción a nivel molecular entre el agua y moléculas similares a las biomoléculas puede ayudar a la comprensión de los efectos que los procesos de solvatación tienen sobre las biomoléculas, procesos que incluyen la determinación de la estructura y el plegamiento en proteínas, estabilizaciones de carga o estabilizaciones de confórmeros<sup>3</sup>.

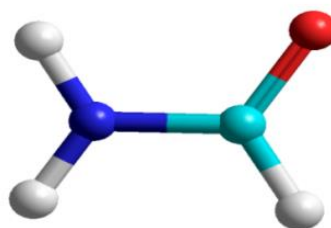
Es necesario por tanto la formación de complejos de sistemas que sirvan como modelos de las interacciones entre el agua y las biomoléculas. Estos complejos, de microsolvatación, cuando se unen un número pequeño de moléculas de agua, pueden formarse con moléculas que contengan grupos representativos de aquellos presentes en las grandes biomoléculas como por ejemplo el grupo amida representativo del enlace peptídico que se forma entre aminoácidos para dar lugar a las proteínas. Es necesario también hacer la determinación de la estructura de dichos complejos para ver las interacciones existentes, este estudio de la estructura es más sencillo si se trabaja en fase gas, ya que las moléculas se ven libres de muchas de las interacciones presentes en las fases condensadas.

Con la técnica de jets supersónicos<sup>4</sup> se generan fácilmente los complejos en fase gas, cuyo estudio posterior puede llevarse a cabo con la espectroscopía de microondas con transformada de Fourier<sup>5</sup>, cumpliéndose los dos requisitos explicados.

## 1.2 Sistemas de complejos estudiados.

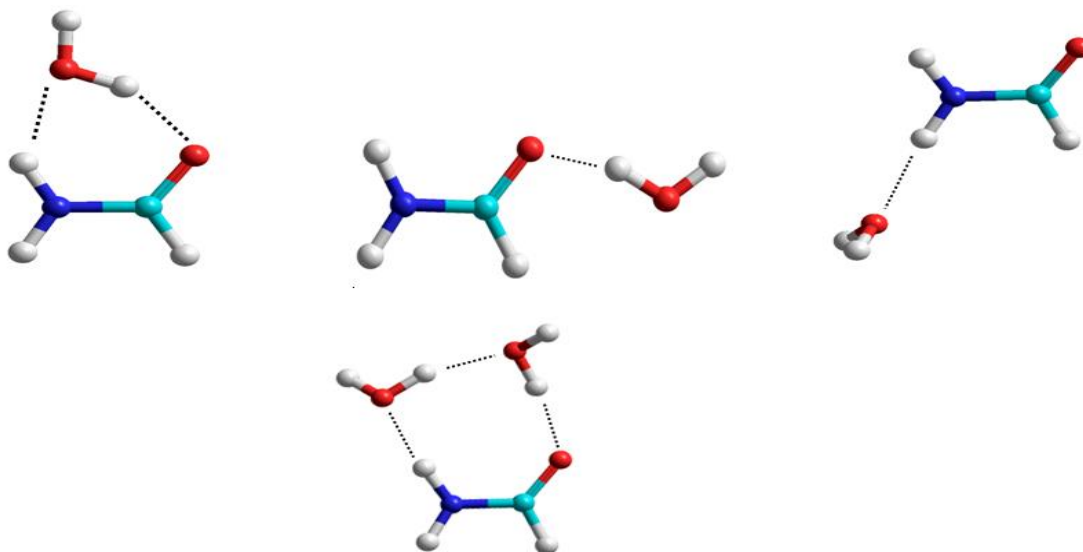
### 1.2.1 Complejos hidratados de formamida:

Resultan interesantes los estudios de complejos microsolvatados en fase gas de sistemas similares al enlace peptídico, ya que sirven de modelo de las interacciones entre este tipo de enlace y el agua, pero sin las restricciones del resto de la estructura de la proteína. La formamida (cuya fórmula molecular es  $\text{NH}_2\text{COH}$  y su estructura se representa en la Figura 1.1) puede formar el mismo tipo de enlaces de hidrógeno con el agua que el esqueleto de las proteínas y sirve por tanto para modelizar este tipo de interacciones.



**Figura 1.1.** Molécula de la formamida

Se han caracterizado experimentalmente cuatro complejo microsolvatados de la formamida con una y dos moléculas de agua<sup>6</sup>, según se representan en la Figura 1.2.

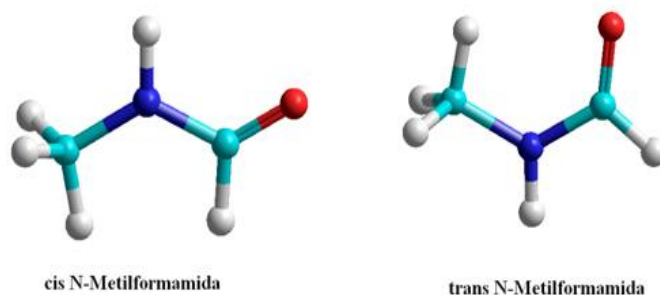


**Figura 1.2.** Conforméros estables detectados del complejo de la formamida con una molécula de agua (arriba) y con dos moléculas de agua (abajo).

Se puede apreciar que en los distintos conforméros existen distintos tipos de enlaces de hidrógeno; en el conforméromás estable (en la esquina superior izquierda en la Figura 1.2) se establecen dos enlaces de hidrógeno, en los que el agua actúa como aceptor y dador de protones formándose un ciclo de seis eslabones. El segundo conforméromás según la energía de este sistema de complejos (en el centro en la fila superior en la Figura 1.2), se forma cuando la molécula de agua interactúa únicamente con el grupo carbonilo actuando como dador de protones; a diferencia del siguiente complejo según la energía (en la esquina superior derecha en la Figura 1.2) en el cuál, la molécula de agua actúa como aceptor de protones al interactuar con la amina. Por último, se ha caracterizado experimentalmente el complejo más estable de microsolvatación de la formamida con dos moléculas de agua (en la fila inferior en la Figura 1.2), en este complejo se establecen tres enlaces de hidrógeno cerrando un ciclo de ocho eslabones.

### 1.2.2 Complejos hidratados de N-Metilformamida:

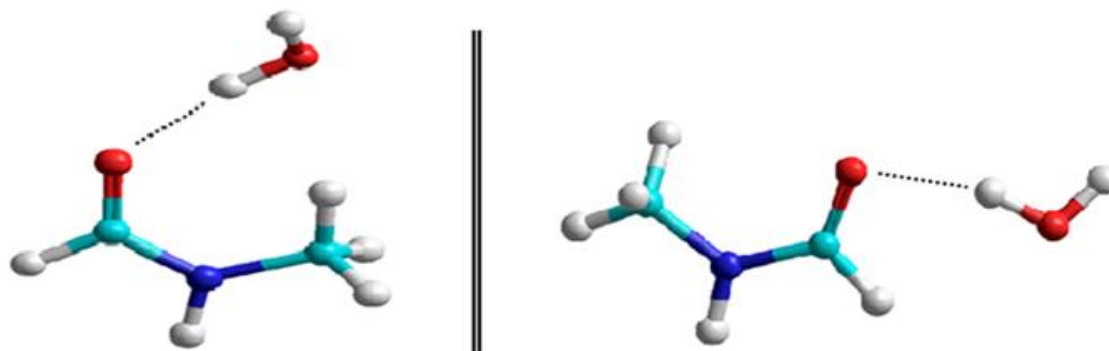
La diferencia de este sistema con la molécula anterior, es que en la N-Metilformamida ( $\text{CH}_3\text{NHCOH}$ ) se ha sustituido uno de los hidrógenos de la amina por un grupo metilo con rotación interna impedida por el efecto de los hidrógenos. La N-Metilformamida presenta dos conformaciones según la amina se encuentre en cis o en trans respecto al carbonilo, ambas conformaciones se representan en la Figura 1.3.



**Figura 1.3.** Conformaciones de la N-Metilformamida.

Es interesante el caso de esta molécula, ya que el estudio de sus complejos microsolvatados puede ampliar el conocimiento sobre cómo se hidratan las proteínas al igual que la formamida, por presentar también el grupo amida. Además, la N-Metilformamida en su conformación trans representa un modelo mejor que la formamida para la hidratación de proteínas, ya que la mayoría de los enlaces peptídicos adoptan una disposición trans.

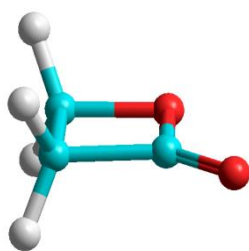
Experimentalmente se han descrito dos conforméromos del complejo de microsolvatación de N-Metilformamida en disposición trans con una molécula de agua<sup>7</sup>. En el conforméromo más estable (trans N-Metilformamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1a, representado a la izquierda en la Figura 1.4), la molécula de agua se enlaza a través de un enlace de hidrógeno con el carbonilo y establece además interacciones débiles con los hidrógenos del metilo, la fortaleza de estos enlaces se puede determinar por el cambio en la energía de barrera de rotación del grupo metilo. El segundo conforméromo (trans N-Metilformamida-H<sub>2</sub>O en la conformación b, representado a la derecha en la Figura 1.4), es similar al complejo 1b de la formamida y en él, la molécula de agua actúa como dador de protones interaccionando exclusivamente con el carbonilo.



**Figura 1.4.** Complejo trans N-Metilformamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1a (izquierda) y complejo trans N-Metilformamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1b (derecha).

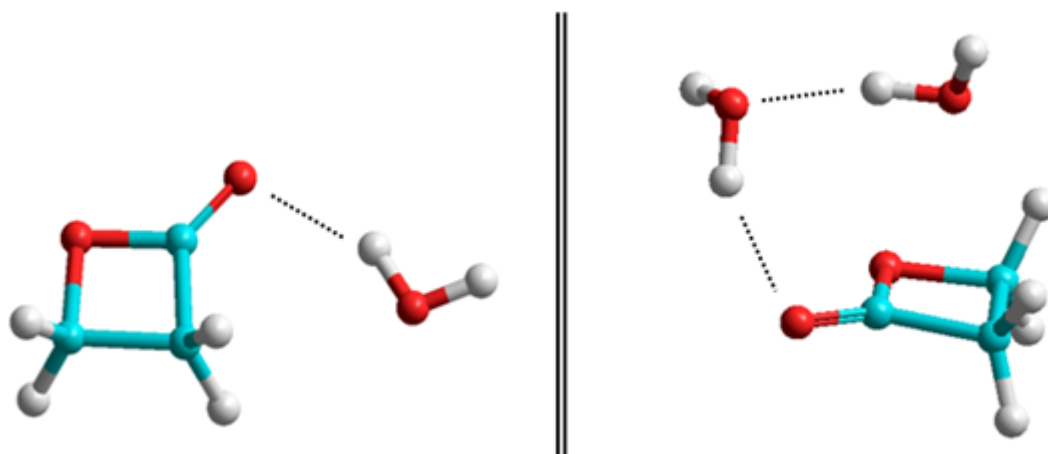
### 1.2.3 Complejos hidratados de β-Propiolactona:

La β-Propiolactona (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>) es un ester cíclico (lactona) de 4 eslabones muy estudiado por sus propiedades bactericidas, antivíricas y anticancerígenas<sup>8</sup>, y cuya estructura se muestra en la Figura 1.5.



**Figura 1.5.** Molécula de la  $\beta$ -Propiolactona.

El esqueleto de la  $\beta$ -Propiolactona está formado por un anillo plano en el cual el agua puede interactuar en distintas posiciones dando lugar a los diferentes conformeros de microsolvatación. Experimentalmente se han detectado complejos con una y con dos moléculas de agua<sup>9</sup>, el complejo más estable con una molécula de agua se forma cuando ésta interactúa con el carbonilo dando lugar al complejo asimétrico que se muestra a la izquierda en la Figura 1.6. También se ha detectado experimentalmente el complejo más estable con dos moléculas de agua, en el cual ambas actúan como dador de protones tal y como se muestra a la derecha en la Figura 1.6.



**Figura 1.6.** Complejo  $\beta$ -Propiolactona-( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>1</sub> (izquierda) y complejo  $\beta$ -Propiolactona-( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>2</sub> (derecha).

#### 1.2.4 Complejos hidratados de glicina:

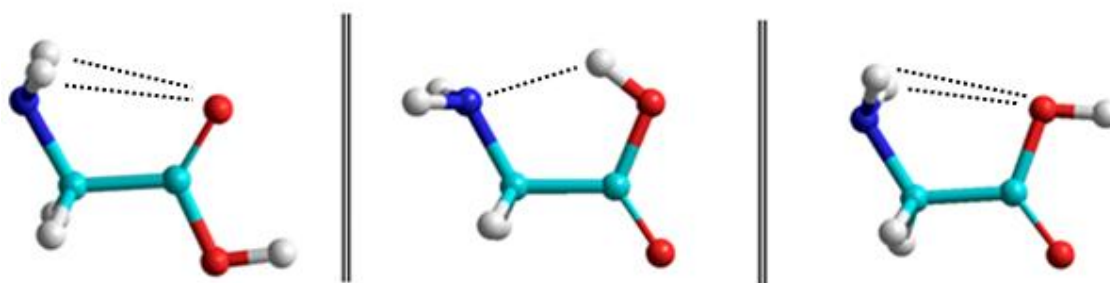
Como último caso se ha estudiado la hidratación de un aminoácido, uno de los eslabones que forman las proteínas. Los estudios de microsolvatación de los aminoácidos sirven como modelos para explicar los procesos por los cuales la hidratación de los aminoácidos provoca un cambio entre estructuras neutras en fase gas a las estructuras con carga que presentan los aminoácidos en fases condensadas<sup>10</sup>.

Se ha investigado la glicina ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ), el aminoácido más sencillo y el único no quiral basándose en las descripciones experimentales de los complejos de glicina con una y dos moléculas de agua<sup>11</sup>. Los complejos microsolvatados de la glicina son los más sencillos que se

## Introducción

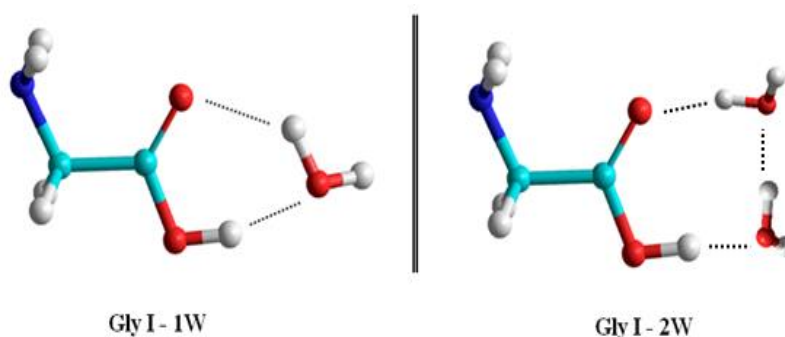
pueden formar con un aminoácido, y sirven como modelo para comprender la interacción entre los aminoácidos y el agua.

En fase gas la glicina puede adoptar tres conformaciones en función de la posición relativa del grupo ácido y del grupo amino<sup>12</sup>. La geometría de la molécula de glicina en la conformación I, es la estructura más estable debido a la presencia de dos enlaces de hidrógeno entre los hidrógenos de la amina y el átomo de oxígeno del grupo carbonilo, dicho conformero se representa a la izquierda en la Figura 1.7. Le sigue en energía el conformero de glicina en la conformación II, en el cual la única interacción estabilizante es un enlace de hidrógeno entre el nitrógeno y el hidrógeno hidroxílico, como se aprecia en la imagen central de la Figura 1.7. La conformación III de la glicina es la tercera en energía, en esta conformación el enlace de hidrógeno se forma entre los hidrógenos de la amina y el átomo de oxígeno del grupo alcohol, tal y como se muestra a la derecha en la Figura 1.7.



**Figura 1.7.** Isómeros más estables de glicina en fase gas<sup>12</sup>.

Los complejos entre glicina y agua estudiados, se dan cuando la glicina se encuentra en la conformación I, la más baja en energía. En el complejo con una molécula de agua se establecen dos enlaces de hidrógeno entre la molécula de agua y el grupo ácido de la glicina, formándose un ciclo de seis eslabones. El complejo con dos moléculas de agua es similar, introduciéndose la segunda molécula en el ciclo antes formado, ahora se establecen tres enlaces de hidrógeno y se cierra un ciclo de ocho eslabones. Ambos complejos se muestran en la Figura 1.8.



**Figura 1.8.** Complejo Glicina en la conformación I-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> (izquierda) y complejo Glicina en la conformación I-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (derecha).



### 1.3 Predicciones teóricas.

Los cálculos teóricos se realizan como una etapa de predicción de la estructura y de los parámetros inherentes a dicha estructura. Los parámetros más importantes en espectroscopía de rotación son<sup>13</sup>:

- El momento dipolar eléctrico: El momento dipolar eléctrico es el operador de las transiciones entre niveles de rotación, siendo por tanto condición necesaria pero no suficiente que el valor del momento dipolar eléctrico sea distinto de cero:

$$\int \Psi'^* \mu \Psi'' d\tau \quad \mu \neq 0 \quad (1.1)$$

Esta integral en el caso de trompos asimétricos queda:

$$\langle J'K'_{-1}K'_{+1} | \mu_x | J''K''_{-1}K''_{+1} \rangle \quad x = a, b, c \quad (1.2)$$

En esta expresión se separa el momento dipolar eléctrico en tres componentes en cada uno de los ejes principales de inercia de la molécula y se tiene por tanto  $\mu_a$ ,  $\mu_b$  y  $\mu_c$ ;  $J$  es el número cuántico que representa el momento angular de la molécula y  $K_{-1}$  y  $K_{+1}$  son dos pseudonúmeros cuánticos.

El valor del momento dipolar eléctrico en cada una de las componentes guarda relación con la intensidad de la transición.

- Las constantes de rotación A, B y C: Estas constantes son proporcionales a la inversa de los momentos de inercia  $A = \hbar^2/2\pi I_a$ . Dichos momentos de inercia, a su vez dependen de la distribución de los átomos en torno a los ejes principales de inercia de la molécula, y si cambia la distribución de átomos, afecta al valor de las constantes de rotación. Además, la energía de los niveles de rotación depende del valor de esas constantes como se muestra en la Tabla 1.1.

$J_{K_{-1}K_{+1}}$	Energy
$0_{00}$	0
$1_{10}$	$A + B$
$1_{11}$	$A + C$
$1_{01}$	$B + C$
$2_{20}$	$2A + 2B + 2C + 2[(B - C)^2 + (A - C)(A - B)]^{1/2}$
$2_{21}$	$4A + B + C$
$2_{11}$	$A + 4B + C$
$2_{12}$	$A + B + 4C$
$2_{02}$	$2A + 2B + 2C - 2[(B - C)^2 + (A - C)(A - B)]^{1/2}$
$3_{30}$	$5A + 5B + 2C + 2[4(A - B)^2 + (A - C)(B - C)]^{1/2}$
$3_{31}$	$5A + 2B + 5C + 2[4(A - C)^2 - (A - B)(B - C)]^{1/2}$
$3_{21}$	$2A + 5B + 5C + 2[4(B - C)^2 + (A - B)(A - C)]^{1/2}$
$3_{22}$	$4A + 4B + 4C$
$3_{12}$	$5A + 5B + 2C - 2[4(A - B)^2 + (A - C)(B - C)]^{1/2}$
$3_{13}$	$5A + 2B + 5C - 2[4(A - C)^2 - (A - B)(B - C)]^{1/2}$
$3_{03}$	$2A + 5B + 5C - 2[4(B - C)^2 + (A - B)(A - C)]^{1/2}$
$4_{41}$	$10A + 5B + 5C + 2[4(B - C)^2 + 9(A - C)(A - B)]^{1/2}$
$4_{31}$	$5A + 10B + 5C + 2[4(A - C)^2 - 9(A - B)(B - C)]^{1/2}$
$4_{32}$	$5A + 5B + 10C + 2[4(A - B)^2 + 9(A - C)(B - C)]^{1/2}$
$4_{23}$	$10A + 5B + 5C - 2[4(B - C)^2 + 9(A - C)(A - B)]^{1/2}$
$4_{13}$	$5A + 10B + 5C - 2[4(A - C)^2 - 9(A - B)(B - C)]^{1/2}$
$4_{14}$	$5A + 5B + 10C - 2[4(A - B)^2 + 9(A - C)(B - C)]^{1/2}$
$5_{42}$	$10A + 10B + 10C + 6[(B - C)^2 + (A - B)(A - C)]^{1/2}$
$5_{24}$	$10A + 10B + 10C - 6[(B - C)^2 + (A - B)(A - C)]^{1/2}$

**Tabla 1.1.** Dependencia del valor de la energía de los niveles de rotación para un trompo asimétrico con las constantes de rotación.

## Introducción

Con los valores de las constantes de rotación se puede hacer una predicción del espectro de microondas, cuya comparación con el espectro experimental permite la diferenciación entre distintos isómeros.

- Las constantes de acoplamiento de cuadrupolo nuclear: En el caso de que en el sistema exista al menos un átomo con distribución de carga no esférica (representado por el valor del momento de spin nuclear  $I$ , como en algunos de los sistemas que se han estudiado, que presentan átomos de  $^{14}\text{N}$  con un valor  $I=1$ ) se observa una estructura hiperfina del espectro, es decir, un desdoblamiento de las transiciones de los niveles de rotación, que aparece como consecuencia de la interacción entre el gradiente del campo eléctrico generado por todas las cargas del sistema con el momento de cuadrupolo del núcleo cuya distribución de carga no sea esférica. Del análisis de la estructura hiperfina del espectro se pueden obtener los valores de las constantes de acoplamiento de cuadrupolo cuya comparación con los valores teóricos se utiliza para discriminar entre distintos conformeros que no se puedan identificar únicamente con los valores de las constantes de rotación.

De tal manera que en una primera etapa se realiza el cálculo “ab initio” para la optimización de la geometría de la molécula y de las propiedades descritas, con las cuales se procede a predecir el espectro de microondas. Una vez obtenidas las frecuencias de las transiciones se mide en el entorno para localizar la transición con la cual se determinan los valores experimentales de las constantes de rotación y de acoplamiento de cuadrupolo.

Esta metodología explica la importancia de la necesidad de realizar una predicción que proporcione unas buenas constantes desde el principio, ya que si no, se puede alargar la etapa de búsqueda de las transiciones experimentales por trabajar en una región alejada en el espectro. Además, existe la complicación añadida que debido a la enorme flexibilidad de las moléculas y a la posibilidad de formación de distintos complejos según el sitio de unión de las moléculas, en las condiciones experimentales de trabajo se forman multitud de conformeros, cada uno de los cuales contribuye con sus transiciones al espectro experimental. Si se dispone de una buena predicción se pueden determinar con fiabilidad las líneas correspondientes a cada conformero, aunque estén cerca en el espectro, reduciendo el nivel de complejidad de la asignación del espectro de microondas.

Habitualmente en los estudios de espectroscopía de rotación estas predicciones se realizan al nivel de la teoría de perturbaciones de Møller-Plesset de segundo orden y empleando una base de Pople que incluye funciones de polarización y funciones difusas, aunque no es la base más completa. La elección de este método se fundamenta en que es un método bastante preciso, aunque no se había investigado hasta ahora si existen otros métodos capaces de obtener predicciones de igual calidad con menor coste computacional lo que ha sido el motivo para realizar este trabajo, encontrar entre una serie de métodos aquél con el que se obtenga la mejor predicción con el menor coste computacional.

## 1.4 Referencias.

- 
- <sup>1</sup> J. B. Reece, "Campbell Biology" 10<sup>o</sup> Ed. Pearson: 2013.
- <sup>2</sup> a) L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond" Cornell University Press: Ithaca, NY, 1960.  
b) J. A. Jeffrey y W. Saenger, "Hydrogen bonding in biological structures" Springer: Berlin 1991.  
c) IUPAC Technical Report. *Pure Appl. Chem.* 83. No. 8. (2011) 1619–1636.
- <sup>3</sup> a) D. Liu, T. Wyttenbach, C. J. Carpenter, M. T. Bowers; *J. Am. Chem. Soc.* (2004) 126, 3251.  
b) S. J. Xu, M. Nilles, K. H. Bowen. *J. Chem. Phys.*; (2003) 119, 10696.  
c) M. Schmitt, M. Bohm, C. Ratzer, C. Vu, I. Kalkman, W. L. Meerts. *J. Am. Chem. Soc.*; (2005) 127, 10356.
- <sup>4</sup> D. H. Levy; *Science*, (1981) 214-1518, 263-269.
- <sup>5</sup> a) T. J. Balle, W. H. Flygare, *Rev. Sci. Instrum.*; (1981) 52, 33.  
b) J.-U. Grabow, W. Stahl, *Z. Naturforsch. A*; (1990) 45, 1043.  
c) J. L. Alonso, F. J. Lorenzo, J. C. Lopez, A. Lesarri, S. Mata, H. Dreizler; *Chem. Phys.*, (1997) 218.
- <sup>6</sup> a) F. J. Lovas, R. D. Suenram, G. T. Fraser, C. W. Gillies, J. Zozom; *J. Chem. Phys.*, (1988) 88, 722.  
b) S. Blanco, J. C. Lopez, A. Lesarri, J. L. Alonso; *J. Am. Chem. Soc.*, (2006) 128, 12111-12121.
- <sup>7</sup> W. Caminati, J. C. Lopez, S. Blanco, S. Mata, J. L. Alonso; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (2010) 12, 10230–10234.
- <sup>8</sup> a) R. K. Hoffman, *Appl. Microbiol.*, (1968) 16-4, 641.  
b) Y. A. Smirnov, A. K. Gitelman, E. A. Govorkova, et al. *Virus Research*, (2004) 99-2, 205.  
c) N. H. Colburu y R. K. Boutwell, *Cancer Res.*, (1968) 28-4, 653.
- <sup>9</sup> M. I. Peña Calvo, "Aminoácidos Y Bases Nitrogenadas: Espectros de Rotación en Jets Supersónicos con Ablación Láser". Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid, Facultad de Ciencias, Departamento de Química Física y Química Inorgánica, 2011.
- <sup>10</sup> a) T. J. Kistenmacher, G. A. Rand, R. E. Marsh, *Acta Crystallogr., Sect. B*, (1974) 30, 2573–2578.  
b) C. H. Gorbitz, B. Dalhus, *Acta Crystallogr., Sect. C*, (1996) 52, 1754.
- <sup>11</sup> a) J. L. Alonso, E. J. Cocinero, A. Lesarri, M. E. Sanz and J. C. López; *Angew. Chem. Int. Ed.* 45, (2006) 3471-3474.  
b) J. L. Alonso, I. Peña, M. E. Sanz, V. Vaquero, S. Mata, C. Cabezas, J. C. López; *Chem. Commun.* 49, (2013) 3443-3445.
- <sup>12</sup> a) P. D. Godfrey, R. D. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, (1995) 117, 2019.  
b) F. J. Lovas, Y. Kawashima, J.-U. Grabow, R. D. Suenram, G. T. Fraser, E. Hirota, *Astrophys. J.*, (1995) 455, L201.  
c) S. J. McGlone, P. S. Elmes, R. D. Brown, P. D. Godfrey, *J. Mol. Struct.*, (1999) 485–486, 225.
- <sup>13</sup> a) W. Gordy, R. L. Cook. "Microwave Molecular Spectra" Wiley, 1984.  
b) C. N. Banwell, E. M. McCash. "Fundamentals of Molecular Spectroscopy" 4<sup>o</sup> Ed. McGraw Hill: London 1994.



# Capítulo 2 - Métodos Computacionales



## 2.1 Introducción.

La aparición y desarrollo de la Mecánica Cuántica a finales del Siglo XIX y comienzos del XX revolucionó la ciencia ya que, gracias a las teorías cuánticas se pudo, entre otras comprender la naturaleza dual de la luz o proponer un modelo atómico coherente con los datos experimentales. Al aplicar el mecanismo mecanocuántico al estudio de las moléculas o la estructura molecular se entra en el campo de acción de la Química Cuántica la cual es una disciplina teórica que a partir de la resolución de la Ecuación de Schrödinger puede proporcionar resultados sobre propiedades tales como:

- Enlaces químicos.
- Orbitales atómicos y moleculares
- Geometrías de los sistemas.
- Energías correspondientes a estos enlaces químicos, orbitales y geometrías.
- Propiedades moleculares: dipolos eléctricos, dipolos magnéticos, constantes de rotación, modos normales de vibración...
- Interacciones entre átomos a larga distancia (enlaces de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals, fuerzas de dispersión de London...)

Los fundamentos mecanocuánticos (mecanismos, Ecuación de Schrödinger...) han sido ampliamente estudiados y el tratamiento se recoge en multitud de libros. Varios de estos libros forman la base cuando se hacen estudios sobre Química Cuántica, Química Computacional o Espectroscopía<sup>14</sup>.

La Ecuación de Schrödinger no tiene solución exacta excepto para sistemas monoeléctricos (como son el átomo de hidrógeno o los átomos hidrogenoides) y no es posible obtener la función de onda exacta, por lo que ha habido que desarrollar métodos para resolverla de forma aproximada. Estos métodos que dan una solución aproximada se dividen en grupos según el tipo de modelo del que partan y el procedimiento que apliquen:

- Métodos “ab initio” si parten de leyes físicas sin utilizar valores experimentales.
- Métodos Semiempíricos que utilizan valores determinados experimentalmente para facilitar la resolución del problema y que resultan de utilidad para moléculas de tamaño relativamente grande.

Al margen de estos métodos existen otras metodologías que no se basan en la Mecánica Cuántica ni intentan resolver la Ecuación de Schrödinger y que pueden ser aplicables en distintos tipos de estudio por ser más rápidos, predecir mejor otras propiedades, o porque debido al tamaño del sistema resulte imposible aplicar la metodología “ab initio” (como ocurre en los estudios conformacionales de proteínas<sup>15</sup>). Una de las metodologías no mecanocuánticas más utilizada es la de los denominados métodos de Mecánica Molecular que se basan en la Mecánica Clásica. La decisión de con qué tipo de métodos trabajar depende de qué resultados sean necesarios o qué propiedades moleculares se quieran analizar.

En el trabajo que se presenta se ha utilizado el grupo de los métodos “ab initio” porque son capaces de predecir con buenos resultados las geometrías moleculares y las propiedades asociadas a la geometría como: momentos dipolares eléctricos, constantes de rotación,

constantes de acoplamiento de cuadrupolo nuclear<sup>16</sup>, u otras propiedades que resultan de interés en la investigación en espectroscopía de rotación. Así por ejemplo, los resultados obtenidos con espectroscopía de microondas son de gran ayuda para la asignación de diferentes conformaciones y así poder determinar experimentalmente las estructuras más estables<sup>17</sup>.

Dentro de los métodos “ab initio” hay varias categorías para intentar resolver la Ecuación de Schrödinger:

- Método de Hartree-Fock: Con el que dieron comienzo los métodos “ab initio”. Fue desarrollado por Hartree y Fock en 1930<sup>18</sup> como una alternativa para la resolución de sistemas mayores que el átomo de hidrógeno. El método de Hartree-Fock (HF) también es denominado habitualmente método del Campo Autoconsistente (SCF) y considera que cada electrón del sistema se mueve en un campo eléctrico promedio creado por el resto de electrones. No tiene en cuenta la energía de correlación verdadera entre los electrones.
- Métodos Post Hartree-Fock: se basan en el método de Hartree-Fock pero introducen la correlación electrónica por medio de diferentes aproximaciones, incluyen: Métodos de Interacción de Configuraciones, Métodos Multiconfiguracionales, Métodos de Perturbaciones, Métodos Coupled-Cluster...
- Métodos de la teoría del funcional de la densidad (DFT): desarrollados posteriormente, se basan en la demostración de Hohenberg y Kohn<sup>19</sup> de que para el estado fundamental, la energía solo depende de la densidad electrónica y desarrollan expresiones para esa densidad electrónica.

En los últimos años el uso de ordenadores se ha destacado como una herramienta básica en la investigación química, lo que ha dado lugar al desarrollo de una nueva rama dentro de la Química Cuántica, la Química Computacional, que incorpora estos métodos en forma de algoritmos que son resueltos por programas informáticos. Los algoritmos computacionales se han ido desarrollando para que cada vez se requiera menos tiempo por parte del programa para completar el cálculo, junto a esto, el incremento en la potencia de los ordenadores ha permitido una amplia difusión y un uso cada vez más extendido de la Química Computacional. La importancia de la Química Computacional queda demostrada por el hecho de que en los últimos 15 años, se ha otorgado en dos ocasiones el Premio Nobel en Química por la investigación en este campo. La primera ocasión fue en 1998<sup>20</sup> a John Pople “por su desarrollo de métodos computacionales en química cuántica” compartido con Walter Kohn “por su desarrollo de la teoría del funcional de densidad”. La segunda ocasión ha sido en el año 2013<sup>21</sup>, compartido entre Martin Karplus, Michael Levitt y Arieh Warshel “por el desarrollo de métodos multiescala para sistemas químicos complejos”.

Hoy en día, los programas informáticos que incorporan estos algoritmos permiten la optimización de geometrías, identificar estados de transición, calcular energías de enlace, frecuencias de vibración, parámetros asociados a la rotación molecular y muchas otras propiedades de átomos, moléculas y complejos moleculares. Los métodos y bases que se utilizan se escogen en función de la precisión que se necesite y del tiempo de computación. Los más precisos suelen ser los que requieren más tiempo, pero en ocasiones, se puede



conseguir una solución lo suficientemente buena utilizando un método bastante menos costoso.

### 2.1.1 Estudio de Moléculas: Aproximación de Born-Oppenheimer:

La Ecuación de Schrödinger para una partícula independiente del tiempo en un espacio tridimensional es:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

Para los sistemas poliatómicos con más de un electrón la Ecuación de Schrödinger no puede resolverse de forma exacta; la función de onda y la energía del sistema dependen de las coordenadas de los electrones ( $\vec{r}$ ) y de la posición de los núcleos ( $\vec{R}$ ).

$$\hat{H}\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = E\Psi(\vec{R}, \vec{r}) \quad (2.2)$$

El Hamiltoniano es el operador cuyo observable es la energía, y por tanto el Hamiltoniano total para estos sistemas es una suma de operadores que incluyen términos cinéticos de los núcleos, cinéticos de los electrones, potencial de repulsión entre electrones, potencial atractivo entre electrones y núcleos; y potenciales de repulsión entre núcleos:

$$\hat{H} = \hat{T}_{nn}(\vec{R}) + \hat{T}_{ee}(\vec{r}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) + \hat{V}_{en}(\vec{R}, \vec{r}) + \hat{V}_{nn}(\vec{R}) \quad (2.3)$$

Que en unidades atómicas para un sistema de N electrones y M núcleos, queda definido como:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha}^M \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{\alpha}^M \sum_i^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} + \sum_{\alpha}^M \sum_{\beta}^M \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} \quad (2.4)$$

El término de energía potencial entre electrones y núcleos  $\hat{V}_{en}(\vec{R}, \vec{r})$  impide separar el Hamiltoniano en una parte solo dependiente de la posición de los núcleos, y otra solo dependiente de la posición de los electrones y la ecuación de Schrödinger para sistemas de este tipo es de difícil resolución. Los electrones van a moverse en el entorno de un campo electrostático creado por la posición de los núcleos en cada instante (que se toma como una constante), y a su vez, los núcleos se van a encontrar en un potencial electrostático promedio provocado por los movimientos de los electrones. Se puede hacer una simplificación del problema recurriendo a la Aproximación de Born-Oppenheimer que parte del hecho que los núcleos atómicos son mucho más pesados y lentos que los electrones. De este modo, se podrá hacer una separación de los movimientos nucleares y electrónicos considerando que estos movimientos son independientes entre sí. Se fija la posición de los núcleos en el espacio y esa posición será ahora un parámetro constante en la función de onda electrónica que puede ser resuelta, es decir que el término  $\hat{T}_{nn}(\vec{R})$  será nulo ya que se ha supuesto una posición fija de los núcleos en el espacio y por tanto no contribuirán a la energía cinética. Además, al tomar la posición entre los núcleos como una distancia fija, el término de energía potencial entre los núcleos  $\hat{V}_{nn}(\vec{R})$  tendrá un valor constante y su efecto será cambiar el valor de la Energía por una cantidad constante. En el término  $\hat{V}_{en}(\vec{R}, \vec{r})$ ,  $\vec{R}$  es ahora también un parámetro constante y

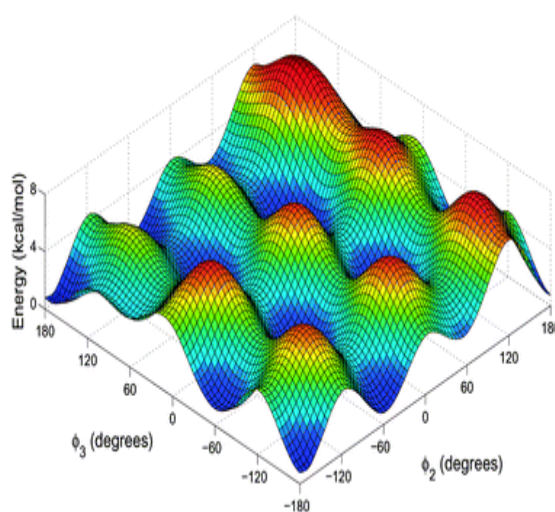
no una variable, y aunque dependa de la posición de los electrones respecto a los núcleos, se puede especificar solo con la variable posición de los electrones ( $\vec{r}$ ).

Los términos restantes conforman el Hamiltoniano Electrónico, con el cual se formula la Ecuación de Schrödinger electrónica:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_{ee}(\vec{r}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) + \hat{V}_{en}(\vec{r}) \quad (2.5)$$

$$\hat{H}_e \psi_e(\vec{R}, \vec{r}) = E_e(\vec{R}) \psi_e(\vec{R}, \vec{r}) \quad (2.6)$$

Esta ecuación es más fácil de resolver y al hacerlo se obtiene la función de onda electrónica, y la energía electrónica para esa configuración de los núcleos. Al resolver la Ecuación de Schrödinger electrónica para distintas posiciones de los núcleos y representar la energía electrónica obtenida frente a la posición de los núcleos, se obtiene la Superficie de Energía Potencial (SEP).



**Figura 2.1.** Representación de una Superficie de Energía Potencial.

El conocimiento de la SEP es un factor clave que permite conocer la estructura y las propiedades moleculares o la reactividad al identificar los puntos críticos, que son los mínimos y los máximos:

- Mínimos: Pueden ser mínimos absolutos (el punto con menor energía de toda la SEP) o locales. Indican estructuras de equilibrio y configuraciones estables
- Máximos o puntos de silla: Las cúspides de la SEP. Normalmente están asociados a configuraciones intermedias o barreras de potencial.

## 2.2 Método de Hartree-Fock (HF) o método del campo autoconsistente (SCF)<sup>18</sup>.

Este método es la base de los métodos “ab initio”. Se fundamenta en considerar que cada electrón se mueve en un campo eléctrico promedio que es generado por el resto de los electrones, de esta manera no calcula la interacción entre cada par de electrones entre sí, es decir, que cada uno de los electrones se ve influido por el campo que crean los demás electrones en conjunto.

Se parte de la Ecuación de Schrödinger electrónica, en la cual el Hamiltoniano electrónico es de la forma:

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^N \hat{h}(i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.7)$$

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2} \nabla^2(i) - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} \quad (2.8)$$

Donde los sumatorios en  $i$  y  $j$  se extienden a los  $N$  electrones que tenga el sistema y el sumatorio en  $\alpha$  se extiende a los  $M$  núcleos.

El término  $\hat{h}(i)$ , Hamiltoniano monoelectrónico, representa la energía que tendría un electrón si únicamente estuviera él en la molécula e incluye la energía cinética para ese electrón y la atracción entre ese electrón y los núcleos.

Hay que resolver la Ecuación de Schrödinger electrónica y obtener el conjunto de las funciones de onda cada una con su energía. Los pasos a seguir en este método son:

- 1) Elegir unas funciones de base que conforman la función de onda de prueba que se introduce en la Ecuación de Schrödinger. Con estas funciones de onda de prueba se forma el Determinante de Slater.
- 2) Definir unos operadores mecanocuánticos que aparecen como consecuencia del empleo del Hamiltoniano electrónico de la ecuación (2.7) y de las funciones de prueba que conforman el Determinante de Slater y definir una expresión para la Energía a través de estos operadores.
- 3) Minimizar la expresión de la energía respecto de las funciones de prueba (método de variaciones). En este paso se obtienen las Ecuaciones de Fock que se deben resolver para obtener la función de onda resultante la cual tendrá una energía asociada.
- 4) Con la función de onda obtenida se construye un nuevo sistema de Ecuaciones de Fock y se resuelve obteniendo una segunda función de onda con su energía. Si la función de onda y la energía en este segundo cálculo son muy diferentes de las obtenidas en el primero, se vuelve a construir un sistema de Ecuaciones de Fock y se resuelve hasta que se obtenga una función de onda con su energía que apenas difiera de los resultados de la etapa anterior.

A continuación se explican en mayor profundidad los pasos enumerados:

### 2.2.1. Determinante de Slater:

El método HF comienza construyendo la función de onda total como un producto de funciones monoeléctricas (cada una de ellas describe el estado para un único electrón). Estas funciones monoeléctricas son lo que se denomina spin-orbitales formadas por el producto de la parte espacial y de la función de spin. Según el principio de exclusión de Pauli, la función de onda total debe ser antisimétrica respecto al intercambio de dos electrones. Esto se garantiza construyendo la función mediante el determinante de Slater.

$$\Psi(1,2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \chi_1(1) & \cdots & \chi_N(1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(N) & \cdots & \chi_N(N) \end{bmatrix} \quad (2.9)$$

En este determinante, cada fila representa uno de los electrones del sistema, mientras que cada columna representa un spin-orbital distinto para ese electrón. El intercambiar dos electrones, equivale a intercambiar dos filas y por tanto el determinante cambia de signo. Si hay dos filas iguales, lo que equivale a dos electrones descritos por el mismo spin-orbital el determinante se anula. De esta manera se asegura la antisimetría y que se cumpla el principio de exclusión de Pauli.

El determinante de Slater se puede escribir de forma resumida:

$$\Psi(1,2, \dots, N) = |\chi_1(1)\chi_2(2) \dots \chi_N(N)| \quad (2.10)$$

Así pues, lo primero que hay que hacer es construir el determinante de Slater a partir de un conjunto ortonormal de spin-orbitales, que son aquellos spin-orbitales que están normalizados y que son ortogonales entre sí. Estos spin-orbitales pueden estar sometidos a restricciones de simetría.

$$\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.11)$$

$$\delta_{ij} = 0 \text{ si } i \neq j \quad \delta_{ij} = 1 \text{ si } i = j \quad (2.12)$$

### 2.2.2 Definición de Operadores:

En un sistema de N electrones en el que se tiene un determinante de Slater de la forma de la Ec. (2.10) al introducirlo en la Ecuación de Schrödinger, operar y reorganizar los términos se obtiene una expresión para la energía total del sistema:

$$E = \sum_{i=1}^N h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.13)$$

Donde  $h_{ii}$  es la integral correspondiente al elemento ii de la Matriz del operador Hamiltoniano monoeléctrico para el electrón 1 ( $\hat{h}(1)$ ).

$$h_{ii} = \langle \chi_i | \hat{h}(1) | \chi_i \rangle \quad (2.14)$$

$J_{ij}$  es la integral de Coulomb que da cuenta del potencial electrostático que experimenta el electrón 1 localizado en el orbital  $\chi_i$  por encontrarse en un campo creado por el electrón 2 localizado en el spin-orbital  $\chi_j$ . Mientras que  $K_{ij}$  es la integral de intercambio y aparece como una consecuencia de la antisimetría introducida en la función de onda de prueba a través del Determinante de Slater.

$$J_{ij} = \left\langle \chi_i(1)\chi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_i(1)\chi_j(2) \right\rangle \quad (2.15) \quad K_{ij} = \left\langle \chi_i(1)\chi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_j(1)\chi_i(2) \right\rangle \quad (2.16)$$

Estas integrales pueden considerarse como los elementos  $ij$  de las matrices de dos operadores. El operador de Coulomb ( $\hat{J}_j$ ) y el Operador de intercambio ( $\hat{K}_j$ ).

$$\hat{J}_j(1)\chi_i(1) = \left( \int \chi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_j(2) d\tau_2 \right) \chi_i(1) \quad (2.17)$$

$$\hat{K}_j(1)\chi_i(1) = \left( \int \chi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(2) d\tau_2 \right) \chi_j(1) \quad (2.18)$$

Y por tanto las integrales de Coulomb y de Intercambio se pueden expresar como:

$$J_{ij} = \langle \chi_i(1) | \hat{J}_j(1) | \chi_i(1) \rangle \quad (2.19) \quad K_{ij} = \langle \chi_i(1) | \hat{K}_j(1) | \chi_i(1) \rangle \quad (2.20)$$

Finalmente se define el operador de Fock ( $\hat{f}(i)$ ), que da cuenta de la energía cinética del electrón y de la atracción hacia los núcleos a través del operador del Hamiltoniano monoeléctrico y además de la repulsión media con el campo creado por los demás electrones a través de los operadores de Coulomb y de intercambio.

$$\hat{f}(1) = \hat{h}(1) + \sum_{j=1}^N (\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)) \quad (2.21)$$

En el Operador de Fock están integrados los spin-orbitales del Determinante de Slater a través de las definiciones de los operadores de Coulomb y de intercambio.

### 2.2.3 Minimización de la Energía: Método variacional:

El método variacional parte del Teorema de Eckart<sup>22</sup>, según el cual, el valor esperado de la energía obtenido para una función de onda aproximada es siempre mayor que el valor real de la energía. Se busca el conjunto de parámetros que den un valor mínimo de la energía esperada, es decir el más aproximado al verdadero, que serán los que den la función de onda que mejor defina el estado del sistema.

$$\frac{dE}{d\chi_i} = 0 \quad \text{Recordando (2.13) para la energía} \quad E = \sum_{i=1}^N h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij})$$

Con los operadores que se han introducido anteriormente se opera y al reordenar la expresión se obtienen las ecuaciones de Fock:

$$\hat{f}(1)\chi_i(1) = \sum_j^N \epsilon_{ij}\chi_j(1) \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (2.22)$$

No existe un único conjunto de spin-orbitales que minimicen la energía y que sean la solución de las ecuaciones de Fock. Uno de estos conjuntos da lugar a una matriz para los elementos  $\varepsilon_{ij}$  que resulta una matriz diagonal, los spin-orbitales de este conjunto son los denominados spin-orbitales canónicos, en función de los cuales las ecuaciones de Fock se convierten en:

$$\hat{f}(1)\chi_i(1) = \varepsilon_i\chi_i(1) \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (2.23)$$

En estas ecuaciones, a cada spin-orbital le corresponde un parámetro ( $\varepsilon_i$ ) que tiene unidades de energía y que por tanto se asocia con la energía orbital. Para un electrón descrito por el spin-orbital  $\chi_i$ ,  $\varepsilon_i$  da su energía cinética, la energía de atracción del electrón con los núcleos y la energía de repulsión promedio con el resto de electrones.

$$\varepsilon_i = h_{ii} + \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.24)$$

Utilizando esta expresión la energía electrónica total (2.13) se puede poner en función del conjunto de estas energías orbitales resultantes para cada spin-orbital:

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.25)$$

#### 2.2.4 Iteración:

De la resolución de las ecuaciones de Fock se obtiene un conjunto de spin-orbitales con sus energías orbitales ( $\varepsilon_i$ ) que conforman la función de onda que describe el estado del sistema. Este primer conjunto de spin-orbitales se ha obtenido a partir de unas funciones de prueba, por lo que se desconoce si los spin-orbitales son una buena aproximación al estado del sistema.

Para averiguarlo, con este primer conjunto de spin-orbitales obtenidos se construye un nuevo operador de Fock y un nuevo sistema de ecuaciones y se resuelve de nuevo, obteniendo un nuevo conjunto de spin-orbitales con sus energías. Se comparan ambos conjuntos de spin-orbitales y las energías; si la diferencia es grande, se procede a repetir el cálculo a partir del último conjunto de spin-orbitales obtenidos. En el momento que la diferencia sea menor que cierto valor fijado de antemano se acepta que se ha obtenido el mejor conjunto de spin-orbitales posibles. Cuando se ha cumplido esta condición se dice que el sistema ha alcanzado la convergencia y que se ha obtenido un conjunto de spin-orbitales que es consistente con el campo potencial creados por ellos mismos, por este motivo al método de Hartree-Fock también se le conoce como método del Campo Autoconsistente.

### 2.2.5 Aplicación del método de HF a sistemas moleculares:

El tratamiento que se ha hecho hasta ahora es exclusivamente para átomos polieletrónicos, sin embargo generalmente los sistemas de mayor interés suelen ser moleculares y hay que hacer una modificación al tratamiento general del método HF para poder aplicarlo a moléculas.

La aplicación del método de HF a moléculas poliatómicas hace necesario introducir la aproximación de Roothaan<sup>23</sup>, según la cual los spin-orbitales monoeléctricos que conforman el determinante de Slater pueden ponerse como combinación lineal de un conjunto formado por K funciones base ( $\phi_i$ ).

$$\chi_i = \sum_{v=1}^K c_{vi} \phi_v \quad (2.26)$$

Se introduce aquí por tanto el concepto de orbital atómico y de orbital molecular. En los átomos las funciones monoeléctricas describen los orbitales atómicos que están centrados en el núcleo atómico, y la función de onda total se expresa como el producto antisimétrico de estas funciones monoeléctricas. De manera análoga en sistemas moleculares la función de onda se puede expresar como el producto antisimétrico de orbitales moleculares, que son orbitales que están extendidos a varios núcleos.

En la aproximación de Roothaan se expresan los orbitales moleculares como una combinación lineal de los orbitales atómicos (OM-CLOA).

Cuando los spin-orbitales del determinante de Slater (ahora descritos por orbitales moleculares) se expresan de esa forma, se obtiene a un nuevo conjunto de ecuaciones, las ecuaciones de Roothaan-Hall que son el equivalente a las ecuaciones de Hartree-Fock cuando tomamos un conjunto de orbitales atómicos como base:

$$F(1) \sum_{v=1}^K c_{iv} \phi_v = \varepsilon_i \sum_{v=1}^K c_{iv} \phi_v \quad (2.27)$$

En esta expresión se multiplica por la izquierda por  $\phi_\mu^*$ , e introduciendo las integrales de recubrimiento:  $S_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu(1) | \phi_\nu(1) \rangle$  (2.28)

Se puede expresar el conjunto de ecuaciones como:

$$\sum_{v=1}^K [F_{\mu v} - \varepsilon_i S_{\mu v}] c_{iv} = 0 \quad \mu = 1, 2, \dots, K \quad (2.29)$$

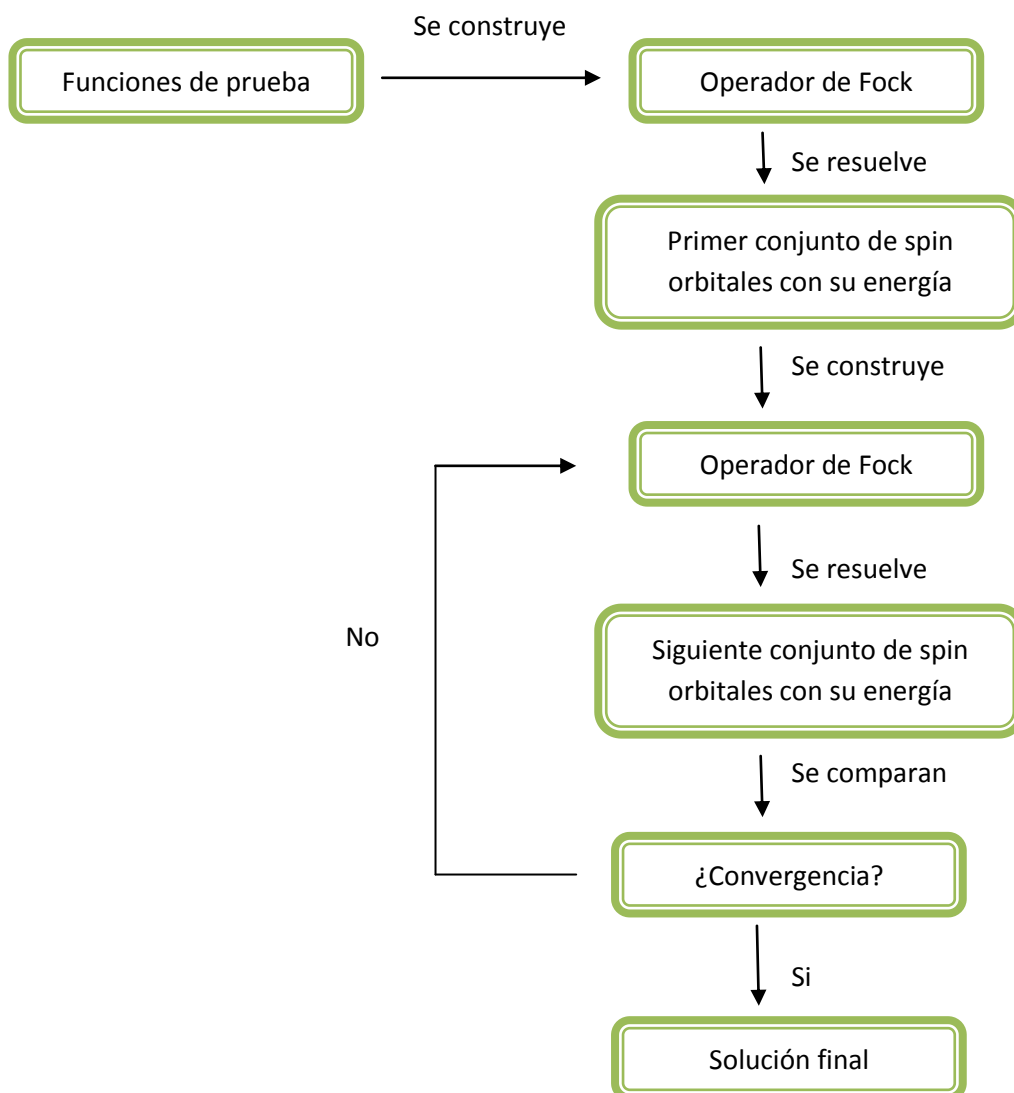
Se obtiene un sistema de ecuaciones lineales denominado ecuaciones seculares en el que hay K incógnitas, los coeficientes  $c_{iv}$ . La solución distinta de la trivial en la que todos los coeficientes son cero, requiere que el determinante de los coeficientes sea cero. A este determinante se le denomina determinante secular y su resolución proporciona las energías de los orbitales moleculares y los coeficientes de combinación de los orbitales atómicos.

La expresión anterior se puede expresar de forma más compacta:

$$FC = SCE \quad (2.30)$$

Donde F es la matriz del operador de Fock, C es el conjunto de coeficientes de combinación de los spin-orbitales, S es la matriz de la integral de recubrimiento y E es la matriz de las energías orbitales. Al resolver este conjunto de ecuaciones se obtienen los coeficientes de combinación de los spin-orbitales.

Resumiendo; los pasos para aplicar el método de Hartree-Fock son:



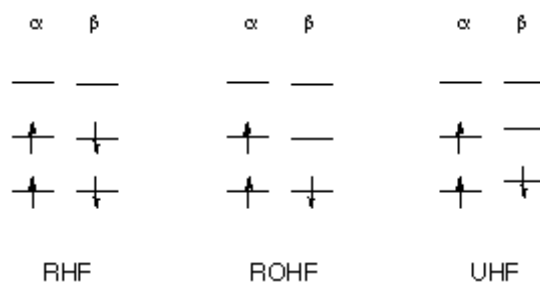


### 2.2.6 Hartree-Fock restringido y no restringido:

El método HF se puede aplicar en distintas situaciones dependiendo de la configuración electrónica del sistema que se esté estudiando:

- Cuando se tienen todos los electrones del sistema apareados, es decir es un sistema de capa cerrada los electrones estarán descritos por pares en el mismo orbital espacial, cada uno descrito con una función de spin que dependerá de la que tenga el electrón apareado con él de tal manera que siempre se cumpla el principio de exclusión de Pauli. En esta situación los spin-orbitales están restringidos, es el método de Hartree-Fock restringido (RHF).
- Cuando se tienen electrones desapareados se tiene un sistema de capa abierta, sobre el cual es posible hacer dos distinciones:
  - o Que cada electrón se describa por su propio orbital espacial sin que haya ningún electrón apareado, cada electrón estará descrito por una función orbital y una función de spin que será independiente de la función de spin de los demás electrones del sistema. En esta situación se aplica el método de Hartree-Fock no restringido (UHF).
  - o También puede darse la situación que haya varios electrones apareados en el mismo orbital espacial pero que alguno quede no apareado o en capa abierta, entonces se aplica el método de Hartree-Fock restringido de capa abierta (ROHF).

Las distintas situaciones se aprecian bien en la siguiente ilustración, donde en los orbitales moleculares se representa por separado la función espacial (niveles horizontales) de la función de spin (funciones  $\alpha$  y  $\beta$ ):



**Figura 2.2** Distintas posibilidades del método de HF.

Los diferentes tratamientos se diferencian en la forma del Determinante de Slater que se utiliza:

- RHF:  $\Psi_{\text{RHF}} = |\chi_1(1)\bar{\chi}_1(2)\chi_2(3)\bar{\chi}_2(4) \dots \chi_N(2N-1)\bar{\chi}_N(2N)|$  (2.31)

- UHF:  $\Psi_{\text{UHF}} = |\chi_1(1)\chi_2(2) \dots \chi_N(N)|$  (2.32)

- ROHF:  $\Psi_{\text{ROHF}} = |\chi_1(1)\bar{\chi}_1(2)\chi_2(3)\bar{\chi}_2(4) \dots \chi_N(2N-1)\chi_M(2N)|$  (2.33)

El método de Hartree-Fock tiene una serie de limitaciones. La principal es que no incluye la energía de interacción entre cada pareja de electrones, en este métodos los electrones se mueven en un campo electrónico promedio creado por los restantes electrones del sistema. Esta manera de describir el movimiento electrónico es una aproximación, ya que el movimiento de un electrón depende en cada instante de la posición del resto de electrones, es decir que el movimiento de los electrones esta correlacionado. Sin embargo en el método HF no se incluye esta correlación del movimiento, ni por tanto la energía de correlación, que se define como la diferencia de la energía exacta del sistema y la que se calcula en el límite de Hartree-Fock (la mejor aproximación posible para este método partiendo de un conjunto infinito de orbitales monoeléctricos).

Además, es un método iterativo con lo que son necesarias varias etapas de cálculo hasta obtener un resultado. Estas etapas pueden limitarse si se escoge desde el principio un conjunto de funciones de base que sea adecuado, es decir que sea una buena aproximación a los orbitales reales del sistema. La elección de esta base de funciones es un factor crítico y es importante conocer las bases de funciones por lo que se describen brevemente a continuación antes de seguir con la descripción de los distintos métodos computacionales para la resolución de la Ecuación de Schrödinger.

### 2.3 Bases de funciones.

El conjunto de funciones que se escoja es fundamental para una buena resolución del método, si las funciones no representan de manera bastante aproximada a la real, el cálculo puede tardar mucho en alcanzar la convergencia o incluso no converger. Estas funciones de prueba son las “bases de funciones” y son distintas representaciones de los orbitales atómicos. La elección de la base de funciones es un factor crítico a la hora de obtener buenos resultados, esta elección se fundamenta en dos características: qué tipo de funciones, y cuántas de ellas tomar.

#### 2.3.1 Tipos de bases de funciones:

Hay varios tipos de bases de funciones siendo dos las que más han destacado en la Química Computacional: Orbitales Tipo Slater<sup>24</sup> (STO) y Orbitales Tipo Gaussiano<sup>25</sup> (GTO). Ambos tipos son funciones de base centradas en los átomos, modificaciones de los orbitales atómicos hidrógenoides que se obtienen al resolver la Ecuación de Schrödinger para el átomo de Hidrógeno. Conservan la parte de los Armónicos esféricos para describir la función angular y se diferencian en la función radial.

- STO: descritos por la expresión:

$$\chi_{n,l,m}^{STO} = N Y_{l,m} r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (2.34)$$

En la que N es la constante de Normalización,  $Y_{l,m}$  son los armónicos esféricos, n l y m representan los números cuánticos principal, orbital y magnético, y  $\zeta$  es un parámetro que da cuenta de la carga nuclear efectiva. La expresión depende de n-1 en la

potencia de  $r$ , a diferencia de los orbitales atómicos hidrogenoides, en los cuales la potencia de  $r$  es una expresión polinómica.

- GTO: descritos por la expresión:

$$\chi_{n,l,m}^{GTO} = NY_{l,m} r^{n-1} e^{-\alpha r^2} \quad (2.35)$$

Los GTO difieren de los STO en la función exponencial, donde ahora  $r$  está elevada al cuadrado y aparece  $\alpha$ , que es un parámetro variacional. Los cálculos con GTO resultan mucho más sencillos de resolver, sin embargo los GTO describen mal el comportamiento del electrón en las cercanías del núcleo, y además la forma de la función decae más rápidamente cuando se aleja del núcleo que los STO. En general los GTO proporcionan peores aproximaciones en los cálculos que los STO, sin embargo se pueden mejorar gracias a una propiedad: la combinación lineal de dos GTO centrados cada uno en un punto del espacio es otro GTO centrado en el segmento que los une. De esta manera, combinando varios GTO se pueden conseguir aproximaciones más precisas que con un único GTO y que aun así resultan más sencillos de resolver que con STO. Los GTO que se combinan se denominan funciones primitivas, y los resultantes funciones contraídas.

### 2.3.2 Numero de bases:

El número de funciones de base que se elige es importante porque cuantas más funciones se tenga más preciso será el cálculo, aunque llevará más tiempo realizarlo. La Base Mínima es aquella en la que cada Orbital Atómico está descrito por un STO, aunque es una aproximación que no da buenos resultados, así que hay que aumentar la base lo que supone un aumento del número de funciones primitivas que conforman cada orbital atómico. Si se describe cada Orbital atómico con una combinación de dos funciones de base que difieren en el término exponencial se denomina base doble- $\zeta$  (doble zeta). Si se utiliza una combinación de 3 funciones de base se denomina base triple- $\zeta$  (triple zeta), así en adelante con el número de funciones de base que se combinen.

Las bases también se pueden desdoblar, es decir se puede utilizar un conjunto de bases para describir el comportamiento interno de un orbital (la zona más cercana al núcleo), y otro conjunto para describir la zona más externa de ese mismo orbital (la zona más alejada del núcleo). Esto se puede hacer para todo tipo de orbitales, pero se suele aplicar solo a los orbitales de valencia.

En las moléculas se suele hacer un tratamiento distinto de los orbitales interiores y de los orbitales de valencia, de tal manera que se pueden encontrar bases que utilizan diferentes contracciones de orbitales atómicos para los orbitales interiores y para los orbitales de valencia. Los orbitales de valencia pueden además estar desdoblados, con la parte más interna descrita por la contracción de varias GTO primitivas y la parte más externa descrita por otra contracción distinta de GTO primitivas.

En una molécula, los Orbitales Atómicos están distorsionados por el hecho de estar en el entorno de otros átomos, y la distribución de carga ya no estará centrada en el átomo, es decir, que hay una cierta polarización de la distribución de carga. Para representar este efecto,

se incluyen en los cálculos funciones de polarización, que son funciones de base que representan orbitales no ocupados en el estado fundamental (orbitales con el número cuántico orbital,  $l$ , superior al de los orbitales de valencia del átomo).

Hay moléculas o complejos en los que nos interesa conocer la densidad electrónica a gran distancia del núcleo (como pueden ser complejos con enlaces de Hidrógeno, aniones...) y entonces se añaden a la base funciones difusas, que son orbitales GTO de tipo  $s$  y  $p$  cuyo exponente orbital es muy pequeño.

Todas estas opciones de extensión de las bases no son excluyentes, se puede tener una base de funciones desdoblada formada por bases contraídas para los orbitales internos y otros distintos para los orbitales de valencia, con funciones de polarización y funciones difusas.

## 2.4 Métodos post Hartree-Fock.

Cómo ya se ha explicado, el problema al utilizar el método de Hartree-Fock es que la energía que se obtiene con este método es únicamente una aproximación a la energía exacta del sistema, y ni siquiera es una buena aproximación ya que no tiene en cuenta la energía de correlación entre cada par de electrones del sistema. Para intentar solventar este problema se han desarrollado varios métodos que incluyen la energía de correlación, entre estos métodos aquellos que parten de la función de HF se denominan métodos Post Hartree-Fock. En este apartado se detalla el mecanismo de dos de los más importantes, y que se han utilizado en el presente trabajo, el método de perturbaciones de Møller-Plesset y el método de agregados acoplados (Coupled Cluster).

### 2.4.1 Método de perturbaciones de Møller-Plesset (MPn):

La teoría de perturbaciones como aproximación para la resolución de la Ecuación de Schrödinger fue desarrollada por Rayleigh y Schrödinger, cómo no es un método variacional puede dar valores de la energía que sean mayores o menores que el valor exacto. La teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger parte de la idea de que el sistema bajo objeto de estudio es muy similar a otro sistema del cual ya se conoce su solución. Se define el Hamiltoniano del sistema a tratar como una combinación del Hamiltoniano del sistema del cual se tiene la solución ( $\hat{H}^{(0)}$ ) más un término perturbativo ( $\hat{H}$ ), que aportará la diferencia que existe entre los dos sistemas.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1) \qquad \hat{H}^{(0)}\Psi^{(0)} = E^{(0)}\Psi^{(0)} \quad (2.36)$$

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda\hat{H}' \quad (2.37)$$

El término de la perturbación está parametrizado a través de  $\lambda$ , que puede tomar cualquier valor continuo desde cero hasta uno, para que se incluyan los casos desde cuando no hay modificación (sistema ya conocido  $\lambda=0$ ) a cuando hay una diferencia grande ( $\lambda=1$ ). Para

cualquier valor de  $\lambda$  se pueden obtener los valores de las energías y las funciones de onda utilizando un desarrollo en series de Taylor, se obtienen expresiones de la forma:

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots \quad (2.38)$$

$$\Psi = \Psi^{(0)} + \lambda \Phi^{(1)} + \lambda^2 \Phi^{(2)} + \dots \quad (2.39)$$

Eventualmente se trabajará con  $\lambda=1$  y las expresiones (2.38) y (2.39) quedarán como una suma de los términos de orden cero, de orden uno, de orden dos, hasta orden n. Los valores  $E^{(0)}$  y  $\Psi^{(0)}$  son las soluciones ya conocidas, o de orden cero, los valores  $E^{(1)}$  y  $\Phi^{(1)}$  dan la corrección de la solución de primer orden, los valores  $E^{(2)}$  y  $\Phi^{(2)}$  dan la corrección de la solución de segundo orden, y así sucesivamente. Si se sustituye este desarrollo en series de Taylor en la Ecuación de Schrödinger para el sistema de estudio, se obtiene:

$$\begin{aligned} (\hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{H}')(\Psi^{(0)} + \lambda \Phi^{(1)} + \lambda^2 \Phi^{(2)} + \dots) = \\ = (E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots)(\Psi^{(0)} + \lambda \Phi^{(1)} + \lambda^2 \Phi^{(2)} + \dots) \end{aligned} \quad (2.40)$$

Para que esta expresión sea cierta, para cualquier valor de  $\lambda$ , es necesario que los términos en cada orden de  $\lambda$  sean iguales:

$$\lambda^0: \hat{H}^{(0)}\Psi^{(0)} = E^{(0)}\Psi^{(0)} \quad (2.41)$$

$$\lambda^1: (\hat{H}^{(0)}\Phi^{(1)}) + (\hat{H}'\Psi^{(0)}) = (E^{(0)}\Phi^{(1)}) + (E^{(1)}\Psi^{(0)}) \quad (2.42)$$

$$\lambda^2: (\hat{H}^{(0)}\Phi^{(2)}) + (\hat{H}'\Phi^{(1)}) = (E^{(0)}\Phi^{(2)}) + (E^{(1)}\Phi^{(1)}) + (E^{(2)}\Psi^{(0)}) \quad (2.43)$$

$$\lambda^n: (\hat{H}^{(0)}\Phi^{(n)}) + (\hat{H}'\Phi^{(n-1)}) = \sum_{i=0}^n E^{(i)}\Phi^{(n-i)} \quad (2.44)$$

Donde según la potencia de  $\lambda$ , representa la ecuación de orden cero (solución ya conocida) o las correcciones de primer, segundo... enésimo orden.

La corrección de la función de onda de primer orden, puede ponerse como combinación lineal de n funciones de onda de orden cero.

$$\Phi_n^{(1)} = \sum_i^n c_i \Psi_i^{(0)} \quad (2.45)$$

Si se opera en la ecuación de primer orden, se puede obtener la corrección de la energía y de la función de onda de primer orden:

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}' | \Psi^{(0)} \rangle \quad (2.46)$$

$$\Phi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \Psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_n^{(0)} \rangle}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})} \Psi_m^{(0)} \quad (2.47)$$

De forma análoga se puede obtener la corrección de la energía y la función de onda de segundo orden. Al final se sustituyen los valores obtenidos en las expresiones de la energía y función de onda totales.

El Método de Perturbaciones de Møller-Plesset<sup>26</sup> (MPPT) parte de la teoría de perturbaciones general de Rayleigh-Schrödinger y pretende incluir la energía de correlación entre pares de electrones, energía que no se podía obtener con el método de HF. En el MPPT el Hamiltoniano de orden cero ( $\hat{H}^{(0)}$ ) que se toma es una combinación de operadores de Fock monoelectrónicos, extendido al número total de electrones del sistema. Las funciones de onda de orden cero son los determinantes de Slater obtenidos con el método de Hartree-Fock. Para un sistema de 2N electrones:

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_{n=1}^{2N} \hat{f}(n) \quad (2.48) \quad E^{(0)} = 2 \sum_{n=1}^N \varepsilon_n \quad (2.49)$$

Con estas definiciones se obtiene una energía de orden cero, que corresponde a la suma de las energías de los orbitales moleculares que conforman el determinante de Slater del método Hartree-Fock.

El Hamiltoniano de la perturbación se define como aquel que da cuenta de la interacción entre electrones. El Hamiltoniano perturbativo incluye la correlación entre los electrones y se corresponde con la diferencia entre la verdadera repulsión entre los electrones y el potencial promedio de HF.

$$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}^{(0)} \quad (2.50)$$

$$\hat{H}' = 2 \sum_{i=1}^N \hat{h}(i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - 2 \sum_{i=1}^N \hat{h}(i) - \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N (2J_j(i) - K_j(i)) \quad (2.51)$$

$$\hat{H}' = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N v_{HF}(i) \quad (2.52)$$

Es decir, que el Hamiltoniano perturbativo corresponde a la diferencia entre la repulsión que experimenta cada par de electrones y el potencial interelectrónico promedio, que es el potencial del método de Hartree-Fock.

La energía que se obtiene en MPPT aplicando solo la corrección de la energía hasta primer orden (MP1) coincide con la energía calculada con el método de Hartree-Fock. Se pueden seguir calculando y sumando correcciones de órdenes mayores.

$$E^{(0)} = 2 \sum_{n=1}^N \varepsilon_n \quad (2.53)$$

$$E^{(0)} + E^{(1)} = \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}^{(0)} + \hat{H}' | \Psi^{(0)} \rangle = E_{HF} \quad (2.54)$$

Al añadir la corrección de primer orden a la energía, se obtiene la energía del método de HF, por lo que la correlación electrónica verdadera se introduce a partir de la corrección de segundo orden.

$$E^{(2)} = \sum_{n \neq 0}^N \frac{\left( \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_0^{(0)} \rangle \right)^2}{(E_0^{(0)} - E_n^{(0)})} \quad (2.55)$$

Se pueden calcular correcciones de mayor orden (MPn), pero resultan más costosas computacionalmente y no siempre proporcionan mejores resultados por lo que generalmente MP2 es el método más empleado.

La mayor limitación del MPPT es que necesita que la función de onda de orden cero (la que representa la solución de HF) sea una muy buena aproximación de la función de onda real, es decir que el término perturbativo que se introduce sea muy pequeño.

#### 2.4.2 Método Coupled Cluster (CC):

El método de agregados acoplados o Coupled Cluster (CC) parte de la función de onda HF y construye una función de onda multielectrónica que incorpora la energía de correlación a través de un operador exponencial<sup>27</sup>:

$$\Psi_{CC} = e^{\hat{T}} \Psi^{(0)} \quad (2.56)$$

Al término exponencial se le puede aplicar un desarrollo en series de Taylor:

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + \frac{1}{2}\hat{T}^2 + \frac{1}{6}\hat{T}^3 + \dots \quad (2.57)$$

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots + \hat{T}_N \quad (2.58)$$

En la función de onda general del método Coupled Cluster  $\Psi^{(0)}$  es la función de onda de HF, y  $\hat{T}$  son operadores que modifican la función de onda para incluir excitaciones de primer, segundo, tercer... enésimo orden de la función de onda de HF.  $\hat{T}_1$  genera excitaciones simples reemplazando un electrón en un spin-orbital ocupado a otro spin-orbital virtual (vacío).  $\hat{T}_2$  genera excitaciones dobles intercambiando dos electrones en dos spin-orbitales ocupados a otros dos spin-orbitales virtuales, y así en adelante.

$$\hat{T}_1 \Psi^{(0)} = \sum_i^{\text{ocu}} \sum_a^{\text{vac}} t_i^a \Psi_i^a \quad (2.59)$$

$$\hat{T}_2 \Psi^{(0)} = \sum_i^{\text{ocu}} \sum_{j>i}^{\text{ocu}} \sum_a^{\text{vac}} \sum_{b>a}^{\text{vac}} t_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} \quad (2.60)$$

Donde i y j representan orbitales moleculares ocupados, mientras que a y b hacen referencia a los orbitales moleculares vacíos o virtuales que se ocupan con los electrones que han sido excitados y los términos t son los coeficientes a calcular.

Si a la hora de aplicar el método Coupled Cluster se incluyeran todos los operadores, hasta  $\hat{T}_N$ , se obtendría una función de onda exacta, pero este proceso es muy costoso computacionalmente y solo se puede implementar en sistemas muy pequeños por lo que habitualmente se trabaja solo con las excitaciones simples y dobles. Se obtiene entonces una función de onda aproximada denominada *Coupled Cluster Single and Double* (CCSD) donde únicamente están incluidos los operadores  $\hat{T}_1$  y  $\hat{T}_2$ .

$$\Psi_{\text{CCSD}} = \left( 1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2 + \frac{1}{2}\hat{T}_2^2 + \hat{T}_1\hat{T}_2 + \dots \right) \Psi^{(0)} \quad (2.61)$$

En esta expresión aparecen varias excitaciones simples ( $\hat{T}_1$ ), dobles “conectadas” si se corresponden con un solo operador ( $\hat{T}_2$ ), dobles “desconectadas” si proceden de la multiplicación de dos operadores ( $\hat{T}_1^2$ ), y aunque se han incorporado solo los operadores de excitaciones simples y dobles, también aparecen términos correspondiente a excitaciones triples ( $\hat{T}_1\hat{T}_2$ ) o cuádruples ( $\hat{T}_2^2$ ).

Con la expresión de la función de onda CCSD, la Ecuación de Schrödinger resulta:

$$\begin{aligned} \hat{H}\Psi_{\text{CCSD}} &= \hat{H} \left( 1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2 + \frac{1}{2}\hat{T}_2^2 + \hat{T}_1\hat{T}_2 + \dots \right) \Psi^{(0)} = \\ &= E_{\text{CCSD}} \left( 1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2 + \frac{1}{2}\hat{T}_2^2 + \hat{T}_1\hat{T}_2 + \dots \right) \Psi^{(0)} \end{aligned} \quad (2.62)$$

Operando obtiene la siguiente expresión para la energía del método CCSD:

$$\begin{aligned} \langle \Psi^{(0)} | \hat{H} | \left( 1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2 + \frac{1}{2}\hat{T}_2^2 + \hat{T}_1\hat{T}_2 + \dots \right) \Psi^{(0)} \rangle &= \\ = E_{\text{CCSD}} \langle \Psi^{(0)} | \left( 1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2 + \frac{1}{2}\hat{T}_2^2 + \hat{T}_1\hat{T}_2 + \dots \right) \Psi^{(0)} \rangle &= E_{\text{CCSD}} \end{aligned} \quad (2.63)$$

Aquellas integrales que difieran en más de dos spin-orbitales son cero, así que se elimina su contribución y se obtiene una expresión para la energía en la que aparece un término que es igual a la energía del método HF:

$$E_{\text{CCSD}} = \langle \Psi^{(0)} | \hat{H} | \Psi^{(0)} \rangle + \langle \Psi^{(0)} | \hat{H} | \hat{T}_1 \Psi^{(0)} \rangle + \langle \Psi^{(0)} | \hat{H} | \hat{T}_2 \Psi^{(0)} \rangle + \langle \Psi^{(0)} | \hat{H} | \hat{T}_1^2 \Psi^{(0)} \rangle \quad (2.64)$$

$$E_{\text{HF}} = \langle \Psi^{(0)} | \hat{H} | \Psi^{(0)} \rangle \quad (2.65)$$

Al aplicar los operadores  $\hat{T}_1$  y  $\hat{T}_2$  de las ecuaciones 2.59 y 2.60 respectivamente sobre la función de onda de orden cero, se obtiene la expresión que da cuenta de la energía del método Coupled Cluster:

$$E_{\text{CCSD}} = E_{\text{HF}} + \sum_i^{\text{ocu}} \sum_{j>i}^{\text{ocu}} \sum_a^{\text{vac}} \sum_{b>a}^{\text{vac}} (t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b - t_j^b t_i^a) \langle \Psi^{(0)} | \hat{H} | \Psi_{ij}^{ab} \rangle \quad (2.66)$$

El cálculo de la energía en este método pasa por el cálculo de los coeficientes de los operadores de intercambio y de las integrales sobre las funciones de onda que describen los orbitales tanto los vacíos como los ocupados. La Energía obtenida con el método CCSD es muy precisa; es una buena aproximación a la energía exacta del sistema<sup>14j</sup>.

Se pueden incluir excitaciones triples “conectadas” con el operador  $\hat{T}_3$ . En este método, denominado CCSD(T), primero se obtiene la función de onda y la energía CCSD y después se incorporan las excitaciones triples de forma perturbativa. Este método es muy preciso, pero demasiado costoso computacionalmente como para que compense su uso habitual, de manera que se suelen elegir métodos alternativos.



### 2.4.3 Métodos DFT:

Los métodos DFT se basan en la demostración del primer teorema de Hohenberg y Kohn<sup>19</sup> según el cual, para el estado fundamental, la energía ( $E$ ) depende de la densidad electrónica ( $\rho$ ), y por tanto puede calcularse como un funcional de la densidad de electrones:

$$E(\rho) = T(\rho) + E_{en}(\rho) + E_{ee}(\rho) \quad (2.67)$$

Donde  $T(\rho)$  representa la energía cinética del sistema,  $E_{en}(\rho)$  representa la energía de interacción entre electrones y núcleos (atractiva); y  $E_{ee}(\rho)$  representa la energía de interacción entre los electrones (repulsiva).

El primer paso para aplicar la teoría DFT lo establecieron Kohn y Sham<sup>28</sup> al definir una aproximación a la densidad electrónica a través de una serie de orbitales monoelectrónicos:

$$\rho_{aprox}(\vec{r}) = \sum_i^N \chi_i(\vec{r})\chi_i^*(\vec{r}) \quad (2.68)$$

Y una aproximación a la energía cinética real, que asume que los electrones no tienen interacciones:

$$T_{aprox}(\rho) = \sum_i^N \left\langle \chi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \chi_i \right\rangle \quad (2.69)$$

Se puede definir por tanto la energía del sistema con una nueva expresión, que incluya esta energía cinética más unos términos para la correlación entre electrones:

$$E(\rho) = T_{aprox}(\rho) + E_{en}(\rho) + J(\rho) + E_{xc}(\rho) \quad (2.70)$$

Donde  $J(\rho)$  es la energía de interacción de Coulomb entre electrones y  $E_{xc}(\rho)$  es el término de correlación e intercambio. La comparación entre (2.67) y (2.70) proporciona una expresión para el término de correlación e intercambio:

$$E_{xc}(\rho) = \left( T(\rho) - T_{aprox}(\rho) \right) + \left( E_{ee}(\rho) - J(\rho) \right) \quad (2.71)$$

Este término puede separarse en dos contribuciones, el primer paréntesis es la energía de correlación cinética, y el segundo incluye la energía de intercambio y la energía potencial de correlación.

A continuación, de manera análoga que en el método de Hartree-Fock se busca el conjunto de orbitales que minimicen la energía con la condición de que sean ortogonales entre ellos:

$$\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.11)$$

Se obtiene una serie de ecuaciones, similares a las obtenidas en el método HF, son las ecuaciones de Kohn-Sham:

$$\hat{h}_{KS}(1)\Psi_i = \varepsilon_i\Psi_i \quad (2.72)$$

$$\hat{h}_{KS}(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 + \hat{V}_{ef} \quad (2.73)$$

$$\hat{V}_{ef} = \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 - \sum_{\alpha}^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} + \hat{V}_{XC} \quad (2.74)$$

Donde  $\hat{V}_{ef}$  representa un potencial efectivo que engloba el potencial de repulsión entre los electrones, el de atracción entre los electrones y los núcleos y el potencial de correlación e intercambio, que se define como:

$$\hat{V}_{XC} = \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (2.75)$$

El objetivo es encontrar expresiones para  $E_{xc}$ ; que suele separarse en otros dos términos, uno solo de intercambio  $E_x(\rho)$ , y otro de correlación  $E_c(\rho)$ :

$$E_{xc}(\rho) = E_x(\rho) + E_c(\rho) \quad (2.76)$$

Se han desarrollado multitud de funcionales tanto para el término de correlación como para el de intercambio, en principio cualquier funcional de correlación se puede combinar con cualquier funcional de intercambio, dando así multitud de métodos disponibles. Estos funcionales se han desarrollado basándose en distintas aproximaciones para obtener una formula final para  $E_{xc}$ :

- Aproximación de la densidad local (LDA): En esta aproximación se trata la densidad electrónica como si fuera un gas uniforme de electrones en el entorno molecular. La energía de intercambio viene dada por:

$$E_x^{LDA}(\rho) = -\frac{3}{2} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.77)$$

Un caso particular dentro de esta aproximación es despreciar la contribución de la energía de correlación, y por tanto  $E_{xc}(\rho) = E_x^{LDA}(\rho)$ . No es necesario hacer siempre esta aproximación; se han desarrollado expresiones para la energía de correlación que se pueden combinar con la energía de intercambio, obteniendo funcionales que permiten la resolución del sistema de ecuaciones de Kohn-Sham.

- Aproximación de gradiente generalizado (GGA): Un gas uniforme de electrones no es una buena aproximación para los sistemas moleculares. En GGA, se incorpora a las expresiones de la energía de intercambio y correlación una dependencia con la densidad electrónica ( $\rho$ ) y también con el modulo del gradiente de la densidad electrónica ( $|\nabla\rho|$ ). En una variante de esta aproximación (meta-GGA), el módulo del gradiente de la densidad electrónica está elevado al cuadrado.
- Funcionales híbridos: Los funcionales híbridos son aquellos en los que la función de la energía de intercambio incorpora la energía de intercambio del método Hartree-Fock. Se combinan con funcionales de correlación de otro tipo para dar lugar a métodos capaces de predecir bien las propiedades moleculares, pero con un bajo coste computacional.

## 2.5 Métodos y bases utilizados.

Se han seleccionado varios métodos y bases y se han combinado entre ellos, resultando varios niveles de cálculo con los cuales se han hecho los cálculos para la optimización de la geometría utilizando el programa Gaussian<sup>29</sup>. A continuación se describen los métodos y bases que se han empleado:

- MP2: Teoría de perturbaciones de Møller-Plesset con corrección de segundo orden<sup>26</sup>.
- CCSD: Método Coupled Cluster con excitaciones simples y dobles<sup>27</sup>.
- Funcionales DFT:
  - o SVWN: Método que combina un funcional para la correlación desarrollado por Vosko, Wilk y Nusair<sup>30</sup> y denominado VWN con el funcional de intercambio S de Slater<sup>31</sup>.
  - o PBE1PBE: También conocido como PBE0. Utiliza una expresión de Perdew, Burke y Ernzerhof<sup>32</sup>, que en principio es un funcional puro (es funcional tanto de correlación como de intercambio), pero que se ha combinado con una expresión para la Energía de intercambio de Hartree-Fock dando lugar a un funcional híbrido<sup>33</sup>.
  - o BLYP: Se combinan el funcional B de Becke<sup>34</sup> para el intercambio, el cual incluye el funcional de Slater con unas correcciones del gradiente de la densidad electrónica, con el funcional de correlación de Lee, Yang y Parr<sup>35</sup> (LYP), en el que aparecen términos de la aproximación de la densidad local (LDA) y de la aproximación del gradiente generalizado (GGA).
  - o B3LYP: Es un funcional híbrido y es el funcional más utilizado<sup>36</sup>. Se combina una expresión para la energía de intercambio del método de Hartree-Fock, con una expresión para la energía de correlación que mezcla el funcional VWN con el funcional LYP.

Las bases que se han utilizado, se han escogido porque dan resultados óptimos para los elementos con los que se han trabajado, que son aquellos de la primera y segunda fila de la tabla periódica. Las bases se pueden clasificar según los autores que las han desarrollado:

- 6-31G: Base desarrollada por Pople y sus colaboradores<sup>37</sup>. En esta base los orbitales internos se describen con una combinación de 6 GTO primitivas, y los orbitales de valencia están desdoblados, la parte más interna se describe con una combinación de 3 GTO primitivas y la parte más externa es una GTO.
- 6-311++G(d,p): También base de Pople<sup>37</sup> es una extensión de la anterior en la que se introducen funciones de polarización<sup>38</sup> (orbitales de tipo d para los átomos distintos de hidrógeno, y orbitales de tipo p para los átomos de hidrógeno) y difusas<sup>39</sup> (orbitales GTO de tipo s y p con exponentes bajos) para los átomos de las dos primeras filas de la tabla periódica.
- 6-311++G(3df,3pd): La base de Pople más extensa<sup>37</sup> en la que a la base anterior se le han añadido 3 conjuntos de orbitales tipo d y uno tipo f como funciones de

polarización en los átomos distintos del hidrógeno, y otros tres conjuntos de orbitales tipo p y uno tipo d como polarización para los átomos de hidrógeno.

- cc-pVDZ: Base desarrollada por Dunning y colaboradores<sup>40</sup>. Es una base desdoblada doble zeta que incluye de por sí las funciones de polarización.
- AUG-cc-pVDZ: Es la extensión de la base de Dunning anterior al añadirle las funciones difusas<sup>41</sup>.
- TZVP: base de funciones desdoblada triple zeta desarrollada por Ahlrichs y colaboradores<sup>42</sup>. Esta base ya incluye en su definición las funciones de polarización pero no puede ser aumentada con funciones difusas.

## 2.6 Referencias.

- 
- <sup>14</sup> a) F. L. Pilar. "Elementary Quantum Chemistry" 2º Ed. McGraw-Hill: Singapore, 1990.  
b) J. P. Lowe. "Quantum Chemistry" Academic Press: San Diego, 1978.  
c) A. Szabo and N. S. Ostlund. "Modern Quantum Chemistry". McGraw-Hill: New York, 1989.  
d) I. N. Levine. "Quantum Chemistry" 5º Ed. Prentice-Hall: 2000.  
e) I. N. Levine. "Molecular Spectroscopy" Wiley, 1975.  
f) J. M. Hollas. "Modern Spectroscopy" 4º Ed. Wiley: West Sussex, 2004.  
g) C. N. Banwell, E. M. McCash. "Fundamentals of Molecular Spectroscopy" 4º Ed. McGraw Hill: London, 1994.  
h) W. Gordy, R. L. Cook. "Microwave Molecular Spectra" Wiley, 1984.  
i) H. W. Kroto. "Molecular Rotation Spectra" Dover Publications: New York, 2003.  
j) F. Jensen. "Introduction to Computational Chemistry" 2º Ed. Wiley: West Sussex, 2002.  
k) J. Beltrán, V. Branchadell, M. Moreno, M. Sodupe. "Química Cuántica". Síntesis: Madrid 2002.
- <sup>15</sup> D. J. Ridgen y varios. "From Protein Structure to Function with Bioinformatics" Springer, 2009.
- <sup>16</sup> W. Caminati, J. C. Lopez, S. Blanco, S. Mata, J. L. Alonso; *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2010) 12, 10230–10234.
- <sup>17</sup> J. L. Alonso, C. Perez, M. E. Sanz, J. C. Lopez, S. Blanco; *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2009) 11, 617–627.
- <sup>18</sup> a) D. R. Hartree; *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, (1928) 24, 328.  
b) V. A. Fock; *Z. Phys.*, (1930) 15,126.
- <sup>19</sup> P. Hohenberg, W. Kohn; *Phys. Rev.*, (1964) 136, B864.
- <sup>20</sup> Press Release: The 1998 Nobel Prize in Chemistry.  
[http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1998/press.html](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1998/press.html)
- <sup>21</sup> Press Release: The 2013 Nobel Prize in Chemistry  
[http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2013/press.html](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2013/press.html)
- <sup>22</sup> C. E. Eckart; *Phys. Rev.*, (1939) 36,878.
- <sup>23</sup> C. C. Roothaan; *J. Rev. Mod. Phys.*, (1951) 23, 69.
- <sup>24</sup> J. C. Slater; *Phys. Rev.*, (1930) 36,57.
- <sup>25</sup> S. F. Boys; *Proc. Roy. Soc.*, (1950) 20, 542.
- <sup>26</sup> C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, (1934) 46,618.
- <sup>27</sup> a) J. Cizek; *J. Chem. Phys.*, (1966) 45,4265.  
b) J. Cížek, "Advances in Chemical Physics" Wiley Interscience: New York 1969.  
c) R. J. Bartlett; *J. Phys. Chem.*, (1989) 93,1967.
- <sup>28</sup> W. Khon, L. J. Sham; *Phys. Rev.* (1965) 140,A1133.
- <sup>29</sup> a) Gaussian 03, Revision B.04, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.  
b) Gaussian 09, Revision B.01, 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, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. 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, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.

<sup>30</sup> S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair; *Can. J. Phys.*, (1980) 58, 1200-11.

<sup>31</sup> J. C. Slater "The Self-Consistent Field for Molecular and Solids, Quantum Theory of Molecular and Solids, Vol. 4" McGraw-Hill: New York 1974.

<sup>32</sup> J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof; *Phys. Rev. Lett.*, (1996) 77, 3865-68.

<sup>33</sup> C. Adamo and V. Barone; *J. Chem. Phys.*, (1999) 110, 6158-69.

<sup>34</sup> A. D. Becke; *Phys. Rev. A*, (1988) 38, 3098-100.

<sup>35</sup> C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr; *Phys. Rev. B*, (1988) 37, 785-89.

<sup>36</sup> A. D. Becke; *J. Chem. Phys.*, (1993) 98, 5648-52.

<sup>37</sup> R. Ditchfield, W. J. Hehre, and J. A. Pople; *J. Chem. Phys.*, (1971) 54, 724.

<sup>38</sup> M. J. Frisch, J. A. Pople, and J. S. Binkley; *J. Chem. Phys.*, (1984) 80, 3265-69.

<sup>39</sup> T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, and P. v. R. Schleyer; *J. Comp. Chem.*, (1983) 4, 294-301.

<sup>40</sup> T. H. Dunning Jr.; *J. Chem. Phys.*, (1989) 90, 1007-23.

<sup>41</sup> R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr., and R. J. Harrison; *J. Chem. Phys.*, (1992) 96, 6796-806.

<sup>42</sup> A. Schaefer, C. Huber, and R. Ahlrichs; *J. Chem. Phys.*, (1994) 100, 5829-35.

# Capítulo 3 - Resultados y conclusiones





### 3.1 Introducción.

En este capítulo se van a presentar los resultados de los cálculos realizados sobre distintos sistemas moleculares hidratados, los cuales van a proporcionar las geometrías de los sistemas.

En un primer paso estos cálculos se han realizado para la molécula de la formamida y para cuatro complejos microsolvatados de formamida que se encuentran descritos en la bibliografía<sup>6</sup>. Se han hecho los cálculos para las combinaciones de seis métodos y seis bases descritos en el capítulo anterior, es decir se realizan 36 niveles de cálculo, la comparación directa entre las constantes de rotación para cada una de ellas y las constantes de rotación experimentales ha permitido hacer una primera selección de aquellas que proporcionan mejores resultados. Con el fin de acotar el nivel de cálculo se ha procedido a realizar una predicción del espectro de microondas, con el objeto de determinar con cuál de ellas la predicción del espectro de rotación se aproxima más al experimental.

Seguidamente, este procedimiento se ha llevado a cabo en otros tres sistemas en los cuales se dispone de constantes de rotación y frecuencias de las transiciones de rotación experimentales. Dichos sistemas se componen de varios complejos de N-Metilformamida-agua<sup>7</sup>,  $\beta$ -Propiolactona-agua<sup>9</sup> y Glicina-agua<sup>11</sup>. En estos tres sistemas también se han predicho los espectros de microondas a partir de las constantes de rotación obtenidas de los cálculos teóricos de optimización de geometría y se han comparado con los espectros de microondas experimentales.

Los cálculos se han realizado con el programa Gaussian<sup>29</sup> y los métodos y bases con los que se ha trabajado, pudiéndose realizar un total de 36 cálculos, se muestran en la tabla 3.1:

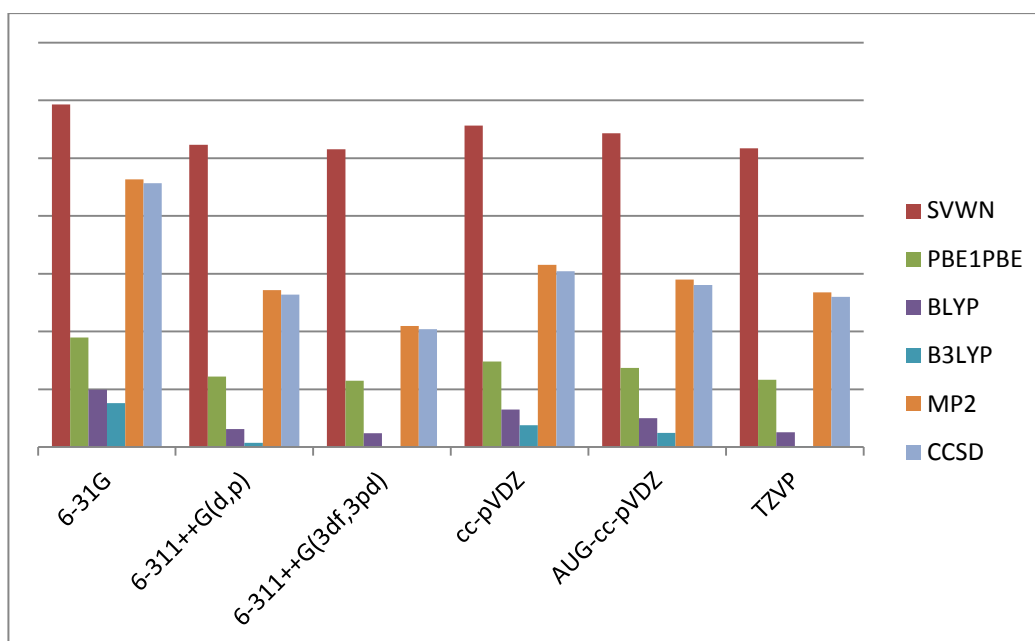
**Tabla 3.1.** Métodos y base empleados para la optimización de la estructura.

Métodos	Bases
MP2	6-31G
CCSD	6-311++G(d,p)
Funcional SVWN	6-311++G(3df,3pd)
Funcional PBE1PBE	cc-pVDZ
Funcional BLYP	AUG-cc-pVDZ
Funcional B3LYP	TZVP

Al comparar los datos experimentales con los datos “ab initio” para los valores de las constantes de rotación pueden darse distintos casos: que los tres valores calculados sean muy parecidos a los experimentales, que dos de ellos sean buenas aproximaciones mientras que el tercero se desvíe mucho, que únicamente una de las constantes de las rotación se prediga bien, o que ninguna de ellas tenga un valor cercano. El caso más favorable, es aquél en el cual los valores de las tres constantes de rotación dan valores relativamente cercanos a los valores experimentales. Si la predicción para los valores de las constantes de rotación proporciona dos valores muy cercanos a los experimentales, mientras que el tercer valor está muy alejado del experimental pueden producirse desviaciones importantes de la frecuencia al predecir el espectro de microondas (un ejemplo de esta situación se puede apreciar en la predicción del

espectro de microondas del complejo trans N-Metilformamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1b al nivel MP2/6-311++G(d,p) que proporciona una mala predicción del espectro por la enorme diferencia en el valor predicho de la constante de rotación A).

El cálculo de optimización de geometría que se ha llevado a cabo proporciona además el valor de la energía para dicha geometría. Los valores calculados de las energías en nuestro caso tienen interés interpretándolos como energías relativas para comparar entre distintos confórmeros ya que no se dispone de un valor experimental absoluto con el cual poder comparar. En la Figura 3.1 se comparan los valores relativos de las energías de la formamida obtenidas para los distintos métodos y bases utilizados:



**Figura 3.1.** Comparación de energías de la formamida según métodos/bases.

Tomando como referencia las energías calculadas con el método CCSD, supuesto el más preciso<sup>14j</sup>, se comprueba que el método MP2 proporciona los valores de energías más cercanos a CCSD independientemente de la base. Además, de todos los funcionales DFT, el que proporciona una energía más cercana a la del método CCSD es el funcional PBE1PBE. El funcional SVWN proporciona una energía muy por encima, mientras que los métodos BLYP y B3LYP dan valores menores. En otros sistemas moleculares estudiados se repite el mismo patrón para las energías y debido a su elevado coste computacional no se ha utilizado el método CCSD para todos los sistemas.

A la vista de los resultados obtenidos de comparar las constantes de rotación teóricas y experimentales, se ha comprobado en todos los casos que el método MP2 y los funcionales PBE1PBE y B3LYP combinados con las bases 6-311++G(d,p) y TZVP son los que globalmente dan mejores resultados. La tabla 3.2 muestra las constantes de rotación predichas para la formamida y el ratio Constante experimental/Constante teórica.

**Tabla 3.2.** Constantes de rotación “ab initio” y ratio con las constantes experimentales de la formamida.

Método	Base	A /MHz	B /MHz	C /MHz	$A_{\text{exp}}^a/A_{\text{teo}}$	$B_{\text{exp}}^a/B_{\text{teo}}$	$C_{\text{exp}}^a/C_{\text{teo}}$
SVWN	6-31G	71910,3	11164,6	9664,2	1,011	1,019	1,018
	6-311++G(d,p)	72919,7	11461,5	9904,7	0,997	0,992	0,993
	6-311++G(3df,3pd)	73062,6	11535,5	9962,5	0,995	0,986	0,987
	cc-pVDZ	72390,2	11389,0	9840,8	1,005	0,999	0,999
	AUG-cc-pVDZ	71997,0	11412,8	9851,2	1,010	0,997	0,998
	TZVP	73094,1	11477,6	9919,9	0,995	0,991	0,991
PBE1PBE	6-31G	72645,4	11160,7	9674,4	1,001	1,019	1,016
	6-311++G(d,p)	73856,9	11423,8	9893,6	0,985	0,996	0,994
	6-311++G(3df,3pd)	74016,1	11486,8	9943,6	0,982	0,990	0,989
	cc-pVDZ	73320,8	11386,8	9856,1	0,992	0,999	0,998
	AUG-cc-pVDZ	73078,1	11387,9	9852,6	0,995	0,999	0,998
	TZVP	74064,5	11441,7	9910,7	0,982	0,994	0,992
BLYP	6-31G	70995,9	10855,3	9415,7	1,024	1,048	1,044
	6-311++G(d,p)	72306,7	11113,4	9632,9	1,006	1,023	1,021
	6-311++G(3df,3pd)	72540,3	11185,5	9691,2	1,002	1,017	1,015
	cc-pVDZ	71724,6	11076,6	9594,9	1,014	1,027	1,025
	AUG-cc-pVDZ	71498,6	11078,0	9591,8	1,017	1,027	1,025
	TZVP	72538,7	11136,2	9654,1	1,002	1,021	1,019
B3LYP	6-31G	72277,8	11072,9	9601,9	1,006	1,027	1,024
	6-311++G(d,p)	73547,2	11333,3	9820,1	0,989	1,004	1,001
	6-311++G(3df,3pd)	73773,2	11402,6	9876,1	0,986	0,997	0,996
	cc-pVDZ	72963,9	11293,1	9779,4	0,997	1,007	1,006
	AUG-cc-pVDZ	72726,2	11296,8	9778,0	1,000	1,007	1,006
	TZVP	73774,2	11355,4	9840,7	0,986	1,002	0,999
MP2	6-31G	71108,4	10850,0	9413,6	1,023	1,048	1,045
	6-311++G(d,p)	73114,9	11284,5	9775,7	0,995	1,008	1,006
	6-311++G(3df,3pd)	73463,2	11384,6	9857,0	0,990	0,999	0,998
	cc-pVDZ	72825,0	11210,9	9715,3	0,999	1,015	1,012
	AUG-cc-pVDZ	72009,8	11176,9	9675,2	1,010	1,018	1,016
	TZVP	73455,7	11326,4	9813,3	0,990	1,004	1,002
CCSD	6-31G	71134,6	10927,4	9472,3	1,022	1,041	1,038
	6-311++G(d,p)	73354,8	11332,3	9815,9	0,991	1,004	1,002
	6-311++G(3df,3pd)	73817,4	11443,3	9907,4	0,985	0,994	0,993
	cc-pVDZ	72960,0	11253,1	9749,4	0,997	1,011	1,009
	AUG-cc-pVDZ	72300,2	11224,2	9715,9	1,006	1,013	1,012
	TZVP	73699,8	11381,3	9858,9	0,987	0,999	0,997

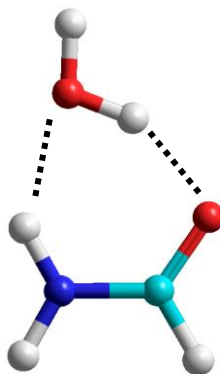
<sup>a</sup> Los valores de las constantes experimentales de la formamida descritos en la referencia 6b son

A = 72716,8847(62) MHz, B = 11373,5814(11) MHz, C = 9833,8812(11) MHz, en paréntesis error estándar en unidades del último dígito.

## 3.2 Constantes de rotación en los complejos hidratados de formamida.

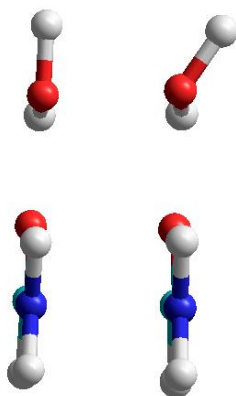
### 3.2.1 Formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1a:

El complejo de formamida con una molécula de agua en la conformación 1a es el más estable<sup>6</sup>, es decir el de menor energía y se representa en la Figura 3.2. En este complejo se establecen dos enlaces de hidrógeno entre la formamida y la molécula de agua; un enlace con el grupo carbonilo en el que el agua actúa como dador de protones y otro con el grupo amino en el que el agua actúa como aceptor de protones formándose así un ciclo de seis eslabones.



**Figura 3.2.** Complejo formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1a.

Se ha determinado experimentalmente<sup>6</sup> que el hidrógeno de la molécula de agua que no está implicado en el enlace de hidrógeno se encuentra ligeramente fuera del plano de la formamida como se puede apreciar en la Figura 3.3.



**Figura 3.3.** Conformación plana teórica (izquierda) y no plana experimental (derecha) del complejo formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1a.

Para dicho complejo, se han hecho cálculos para la conformación plana y para la no plana, los resultados con los 36 niveles del cálculo para los dos casos se dan en las tablas A.2 y A.3 del anexo respectivamente. En la tabla 3.3 se muestran los mejores resultados del complejo plano, es decir manteniendo una simetría  $C_s$ , mientras que en la tabla 3.4 se muestran los mejores resultados del complejo no plano.

**Tabla 3.3.** Constantes de rotación “ab initio” y ratio con las constantes experimentales para el complejo formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1a manteniendo la simetría plana.

Método/Base	A /MHz	B /MHz	C /MHz	A <sub>exp</sub> <sup>b</sup> /A <sub>teo</sub>	B <sub>exp</sub> <sup>b</sup> /B <sub>teo</sub>	C <sub>exp</sub> <sup>b</sup> /C <sub>teo</sub>
PBE1PBE / B1 <sup>a</sup>	11293,0	4807,6	3372,1	0,994	0,954	0,966
PBE1PBE / B2	11313,5	4838,4	3389,0	0,992	0,948	0,962
BLYP / B1	10993,6	4614,7	3250,3	1,021	0,994	1,003
BLYP / B2	11007,5	4638,5	3263,4	1,020	0,989	0,999
B3LYP / B1	11209,6	4686,9	3305,0	1,002	0,979	0,986
B3LYP / B2	11230,8	4710,2	3318,4	1,000	0,974	0,982
MP2 / B1	11129,2	4636,7	3273,1	1,009	0,989	0,996
MP2 / B2	11191,4	4666,6	3293,3	1,003	0,983	0,990

<sup>a</sup> B1 se refiere a la Base 6-311++G(d,p), B2 se refiere a la Base TZVP. <sup>b</sup> Los valores de las constantes experimentales del complejo formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1a descritos en la referencia 6b son A = 11227,9330(23) MHz, B = 4586,9623(16) MHz, C = 3258,8277(12) MHz, en paréntesis error estándar en unidades del último dígito.

**Tabla 3.4.** Constantes de rotación “ab initio” y ratio con las constantes experimentales para el complejo formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1a en la simetría no plana.

Método/Base	A /MHz	B /MHz	C /MHz	A <sub>exp</sub> <sup>b</sup> /A <sub>teo</sub>	B <sub>exp</sub> <sup>b</sup> /B <sub>teo</sub>	C <sub>exp</sub> <sup>b</sup> /C <sub>teo</sub>
PBE1PBE / B1 <sup>a</sup>	11250,0	4770,7	3363,0	0,998	0,961	0,969
PBE1PBE / B2	11261,0	4800,7	3382,5	0,997	0,955	0,963
BLYP / B1	10950,8	4588,0	3246,3	1,025	1,000	1,004
BLYP / B2	10946,7	4594,8	3255,1	1,026	0,998	1,001
B3LYP / B1	11170,9	4659,7	3299,2	1,005	0,984	0,988
B3LYP / B2	11180,7	4675,4	3311,6	1,004	0,981	0,984
MP2 / B1	11067,5	4628,0	3279,4	1,014	0,991	0,994
MP2 / B2	11112,2	4678,6	3311,0	1,010	0,980	0,984

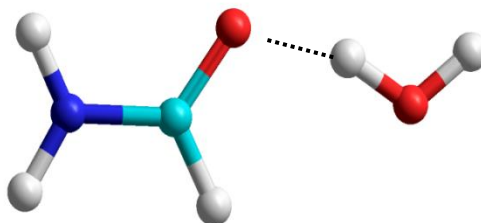
<sup>a</sup> B1 se refiere a la Base 6-311++G(d,p), B2 se refiere a la Base TZVP. <sup>b</sup> Los valores de las constantes experimentales del complejo formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1a descritos en la referencia 6b son A = 11227,9330(23) MHz, B = 4586,9623(16) MHz, C = 3258,8277(12) MHz, en paréntesis error estándar en unidades del último dígito.

Los resultados obtenidos con el método MP2 manteniendo la simetría plana del complejo, son más parecidos a los obtenidos experimentales que los obtenidos para el conformero con el hidrógeno del agua fuera del plano, mientras que los resultados de los funcionales PBE1PBE, BLYP y B3LYP del complejo no plano son más parecidos a los experimentales, aunque en todos los casos resultan muy próximos. Experimentalmente, se detectaron dobletes en las transiciones de rotación, lo que indica que el complejo presenta una conformación no plana, con dos conformaciones equivalentes cada una con el hidrógeno libre del agua a cada lado del plano (imagen derecha de la Figura 3). Del pequeño valor de los dobletes se concluyó que el estado fundamental presentaba una energía muy cercana a la correspondiente para la conformación plana. Por este motivo la función de onda de vibración para el estado fundamental describe a un sistema muy cercano a la conformación plana lo que

explica la proximidad en los valores de las constantes de rotación entre la conformación plana y la conformación no plana.

### 3.2.2 Formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1b:

El siguiente conformero en energía se forma cuando la interacción por enlace de hidrógeno se establece entre un hidrógeno de la molécula de agua y el grupo carbonilo<sup>6</sup>. Hay además una interacción débil entre el hidrógeno de la formamida y el átomo de oxígeno del agua formándose el ciclo de cinco eslabones que se muestra en la Figura 3.4. En el complejo de formamida con agua en su conformación 1b el hidrógeno de la molécula de agua que no interviene en enlaces de hidrógeno también está ligeramente fuera del plano de la formamida. Experimentalmente se detectaron dobletes en las transiciones correspondientes a dos estados de vibración cercanos en energía, los valores experimentales de las constantes de rotación que se han tomado corresponden al estado fundamental de vibración.



**Figura 3.4.** Complejo formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1b.

Los cálculos teóricos de la conformación no plana concuerdan bien con los valores experimentales por lo que, a diferencia del complejo anterior no se han hecho cálculos para las dos situaciones (plana y no plana). Los resultados para los 36 niveles de cálculo para este conformero se recogen en la tabla A.4 del anexo, de estos resultados los mejores se muestran en la tabla 3.5.

**Tabla 3.5.** Constantes de rotación “ab initio” y ratio con las constantes experimentales para el complejo formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1b.

Método/Base	A /MHz	B /MHz	C /MHz	$A_{\text{exp}}^b / A_{\text{teo}}$	$B_{\text{exp}}^b / B_{\text{teo}}$	$C_{\text{exp}}^b / C_{\text{teo}}$
PBE1PBE / B1 <sup>a</sup>	27888,4	2691,5	2454,6	0,938	0,997	0,992
PBE1PBE / B2	27135,9	2729,7	2480,2	0,964	0,983	0,981
B3LYP / B1	30888,6	2535,9	2343,5	0,847	1,058	1,039
B3LYP / B2	28583,6	2621,0	2400,8	0,916	1,024	1,014
MP2 / B1	25978,7	2692,5	2439,7	1,007	0,996	0,998
MP2 / B2	25780,5	2720,1	2460,5	1,015	0,986	0,989

<sup>a</sup> B1 se refiere a la Base 6-311++G(d,p), B2 se refiere a la Base TZVP. <sup>b</sup> Los valores de las constantes experimentales del complejo formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1b descritos en la referencia 6b para el estado de vibración fundamental son A = 26170,8(61) MHz, B = 2682,97653(65) MHz, C = 2433,84992(64) MHz, en paréntesis error estándar en unidades del último dígito.

### 3.2.3 Formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1c:

En el conformero de microsolvatación con una molécula de agua con la energía más alta determinado experimentalmente<sup>6</sup>, el enlace de hidrógeno se establece entre el hidrógeno de la amina en trans al grupo carbonilo y el átomo de oxígeno del agua tal y como se muestra en la Figura 3.5. En el complejo de formamida con agua en su conformación 1c, las transiciones están desdobladas en dobletes, correspondientes a dos estados etiquetados como A y B debido a la existencia de rotación interna libre de la molécula de agua<sup>6</sup>. De las transiciones medidas experimentalmente únicamente se puede obtener el valor de la suma de las constantes de rotación (B+C), se pueden asignar valores a estas constantes pero estarán correlacionadas, mientras que el valor de la constante A no se ha podido determinar experimentalmente. Los valores que se han tomado de las constantes de rotación B y C experimentales son aquellos obtenidos para el estado etiquetado como B<sup>6</sup>.

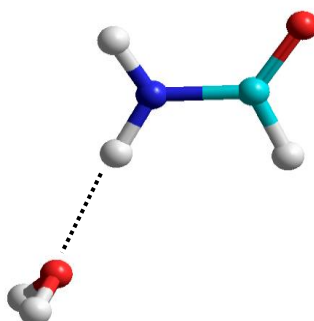


Figura 3.5. Complejo formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1c.

Los resultados de los cálculos con los 36 niveles de cálculo para el complejo de formamida con agua en su conformación 1c se recogen en la tabla A.5 del anexo, los cálculos que mejores resultados han proporcionado se muestran en la tabla 3.6.

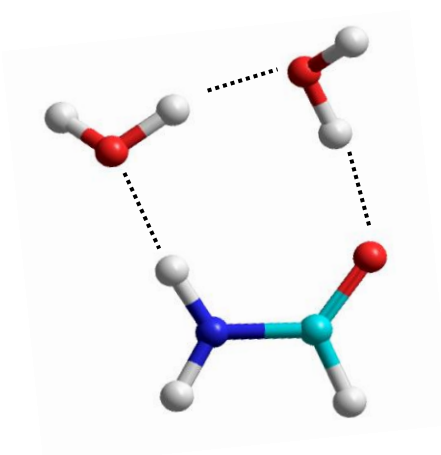
Tabla 3.6. Constantes de rotación “ab initio” y ratio con las constantes experimentales para el complejo formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1c.

Método/Base	A /MHz	B /MHz	C /MHz	A <sub>exp</sub> /A <sub>teo</sub>	B <sub>exp</sub> <sup>b</sup> /B <sub>teo</sub>	C <sub>exp</sub> <sup>b</sup> /C <sub>teo</sub>
PBE1PBE / B1 <sup>a</sup>	37737,4	2083,4	1992,8	-	1,001	0,978
PBE1PBE / B2	37376,4	2099,4	2006,5	-	0,993	0,972
B3LYP / B1	40412,7	2022,1	1943,4	-	1,031	1,003
B3LYP / B2	38112,2	2054,9	1967,9	-	1,014	0,991
MP2 / B1	35340,3	2072,1	1978,6	-	1,006	0,985
MP2 / B2	34752,1	2090,7	1995,1	-	0,997	0,977

<sup>a</sup> B1 se refiere a la Base 6-311++G(d,p), B2 se refiere a la Base TZVP. <sup>b</sup> Los valores de las constantes experimentales del complejo formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1c descritos en la referencia 6b para el estado de rotación interna etiquetado como B, son B = 2083,6092(141) MHz, C = 1949,3169(136) MHz, en paréntesis error estándar en unidades del último dígito.

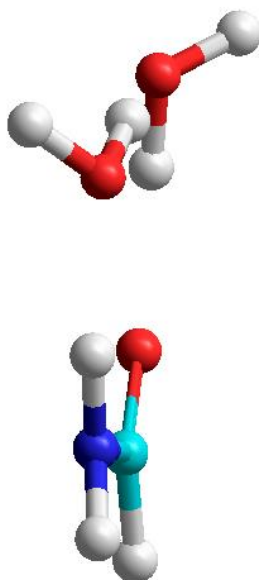
### 3.2.4 Formamida-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> en la conformación 2a:

El complejo microsolvatado con dos moléculas de agua más estable<sup>6</sup> se forma cuando las dos moléculas de agua interaccionan conjuntamente con el grupo amida, se forma un ciclo de ocho eslabones con tres enlaces de hidrógeno como se muestra en la Figura 3.6.



**Figura 3.6.** Complejo formamida-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> en la conformación 2a.

En el complejo de formamida con dos moléculas agua en su conformación 2a los hidrógenos libres de cada una de las moléculas de agua se encuentran ligeramente fuera del plano orientados cada uno hacia uno de los lados del plano, la estructura que se acaba de describir se puede apreciar bien en la vista que ofrece la Figura 3.7.



**Figura 3.7.** Vista lateral del complejo formamida-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> en la conformación 2a.

Los resultados con los 36 niveles de cálculo para este conformero se recogen en la tabla A.6 del anexo, de todos estos resultados los mejores se muestran en la tabla 3.7.



**Tabla 3.7.** Constantes de rotación “ab initio” y ratio con las constantes experimentales para el complejo formamida-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> en la conformación 2a.

Método/Base	A /MHz	B /MHz	C /MHz	A <sub>exp</sub> <sup>b</sup> /A <sub>teo</sub>	B <sub>exp</sub> <sup>b</sup> /B <sub>teo</sub>	C <sub>exp</sub> <sup>b</sup> /C <sub>teo</sub>
<b>PBE1PBE / B1<sup>a</sup></b>	4504,2	2722,0	1707,9	0,973	0,966	0,967
<b>PBE1PBE / B2</b>	4532,3	2746,7	1723,2	0,967	0,958	0,958
<b>BLYP / B1</b>	4364,3	2627,0	1650,2	1,005	1,001	1,001
<b>BLYP / B2</b>	4386,4	2648,6	1664,3	1,000	0,993	0,992
<b>B3LYP / B1</b>	4426,9	2660,9	1671,9	0,990	0,989	0,988
<b>B3LYP / B2</b>	4450,3	2680,9	1685,0	0,985	0,981	0,980
<b>MP2 / B1</b>	4398,5	2642,6	1661,6	0,997	0,995	0,994
<b>MP2 / B2</b>	4452,3	2676,4	1682,8	0,985	0,983	0,981

<sup>a</sup> B1 se refiere a la Base 6-311++G(d,p), B2 se refiere a la Base TZVP. <sup>b</sup> Los valores de las constantes experimentales del complejo formamida-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> en la conformación 2a descritos en la referencia 6b son A = 4384,3559(50) MHz, B = 2630,4957(16) MHz, C = 1651,1140(13) MHz, en paréntesis error estándar en unidades del último dígito.

En algunos de los sistemas, como ocurre en el complejo formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1a y en el formamida-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> en la conformación 2a, se han obtenido mejores resultados con el funcional BLYP que con el funcional PBE1PBE sin embargo este último funcional reproduce mejor las constantes de rotación en la mayoría de los casos. Aunque de manera puntual se hayan obtenido buenos resultados con alguno de los métodos o alguna de las bases que no son las que se han mencionado al principio de este capítulo, el método MP2 y los funcionales PBE1PBE y B3LYP junto con las bases 6-311++G(d,p) y TZVP son los que han proporcionado mejores resultados en la mayoría de los sistemas.

Con el fin de acotar más aún la búsqueda del nivel de cálculo que proporcione mejores resultados se hace la comparación entre los espectros de microondas experimentales y espectros de microondas predichos a partir de los valores de los parámetros de rotación teóricos. En este apartado se han empleado exclusivamente los métodos MP2, PBE1PBE y B3LYP con las bases 6-311++G(d,p) y TZVP, es decir únicamente se han predicho espectros de microondas con los niveles de cálculo que han resultado mejores en el apartado precedente. Hay que tener en cuenta que las predicciones se han realizado con un modelo rígido, mientras que el espectro experimental presenta pequeñas contribuciones semirrígidas.

### 3.3 Comparación de espectros.

Para la predicción de los espectros se ha utilizado el paquete “CALPGM” de Pickett<sup>43</sup>. Los parámetros que son necesarios para predecir el espectro de microondas incluyen: Las tres constantes de rotación (A, B y C en MHz), los valores de las componentes del momento dipolar eléctrico en cada uno de los ejes de inercia de la molécula ( $\mu_a$ ,  $\mu_b$  y  $\mu_c$  en D) y los valores de las constantes de acoplamiento de cuadrupolo ( $\chi_{xy}$ ,  $x,y = a,b,c$ ) dado que se trabaja con sistemas que contienen  $^{14}\text{N}$ , y las transiciones experimentales presentan una estructura hiperfina debido al acoplamiento del cuádruplo nuclear.

Se han comparado las frecuencias experimentales y las frecuencias que se predicen a partir de los parámetros determinados para los seis niveles de cálculo escogidos. Se ha determinado qué nivel de cálculo predice mejor el espectro a partir de la diferencia entre la frecuencia experimental y la predicha. Se ha calculado también la desviación estándar de estas diferencias del ajuste, de tal manera que si un cálculo predice de manera muy precisa una única transición pero el resto las predice muy alejadas, el valor de la desviación estándar será muy grande, indicando que ese nivel de cálculo no es adecuado. El mejor método será aquel cuyas diferencias en frecuencia, y cuya desviación estándar sean las menores.

Se han representado estas frecuencias para las transiciones en todos los niveles de cálculo, de esta manera se tiene además una comprobación visual de cuál de los niveles proporciona frecuencias más cercanas a las experimentales. En esta representación para la intensidad de las transiciones se han empleado unidades arbitrarias que reproducen de manera aproximada la relación de intensidad de las transiciones experimentales.

### 3.3.1 Complejos hidratados de formamida:

#### 3.3.1.1 Formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1a manteniendo la simetría plana:

Se han utilizado los valores de los parámetros de rotación obtenidos de los cálculos de optimización de geometría con los seis niveles de cálculos para predecir el espectro de microondas, estos valores se muestran en la tabla 3.8 y se comparan con los valores experimentales.

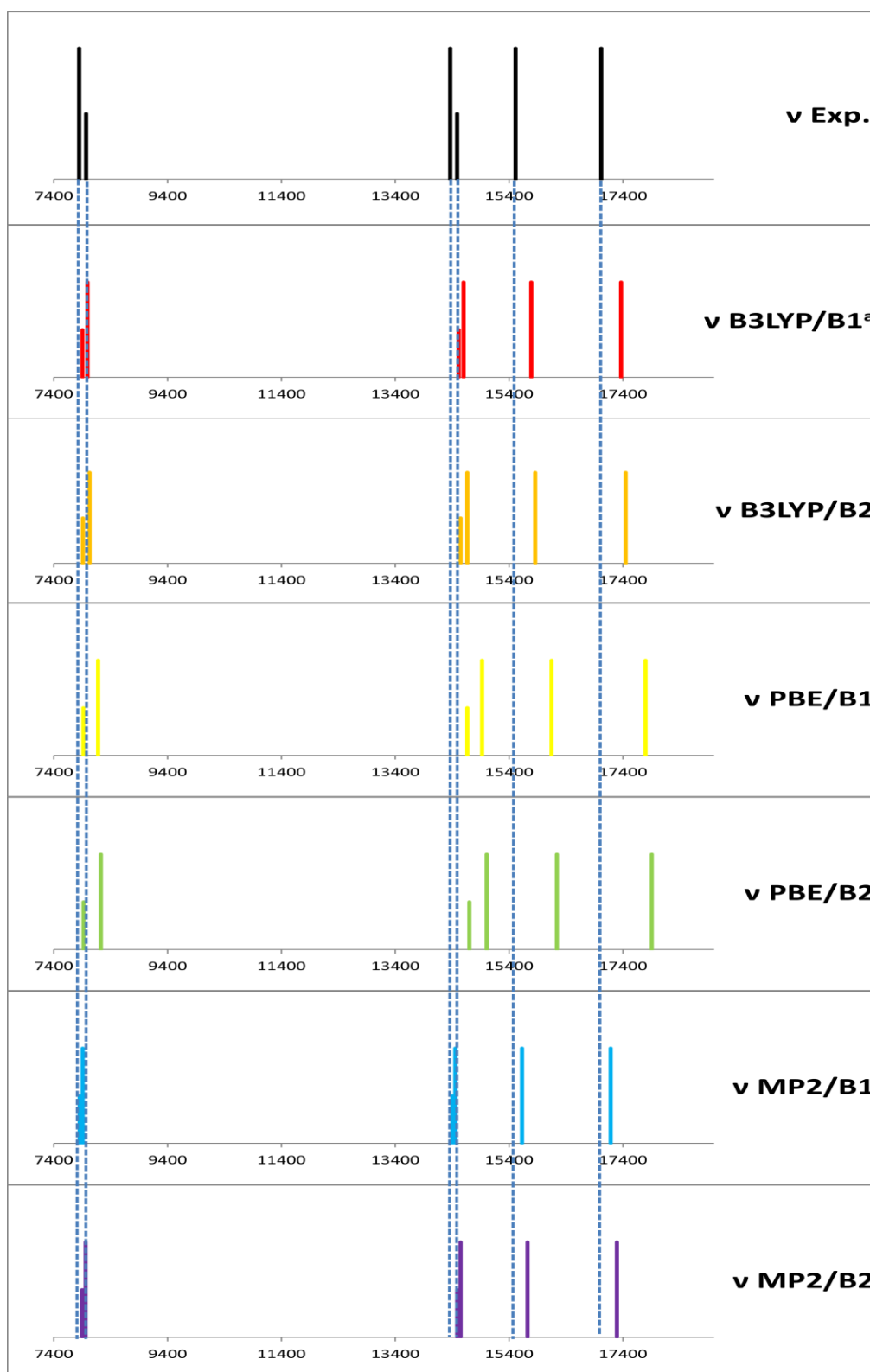
**Tabla 3.8.** Parámetros de rotación experimentales y predichos mediante cálculos “ab initio” para el complejo formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1a manteniendo la simetría plana.

	Experimental <sup>d</sup>	B3LYP/B1 <sup>f</sup>	B3LYP/B2	PBE1PBE/B1	PBE1PBE/B2	MP2/B1	MP2/B2
<b>A<sup>a</sup>/MHz</b>	11227,9330(23) <sup>e</sup>	11209,6	11230,8	11293,0	11313,5	11129,2	11191,4
<b>B/MHz</b>	4586,9623(16)	4686,9	4710,2	4807,6	4838,4	4636,7	4666,6
<b>C/MHz</b>	3258,8277(12)	3305,0	3318,4	3372,1	3389,0	3273,1	3293,3
<b>χ<sub>aa</sub><sup>b</sup>/MHz</b>	1,3321(37)	1,18	1,18	1,13	1,14	1,17	1,18
<b>χ<sub>bb</sub>/MHz</b>	2,0371(20)	1,75	1,73	1,70	1,69	1,70	1,69
<b>χ<sub>cc</sub>/MHz</b>	-3,3693(96)	-2,94	-2,92	-2,83	-2,82	-2,87	-2,88
<b>μ<sub>a</sub>/D</b>	-	0,93	0,87	0,91	0,87	0,80	0,85
<b>μ<sub>b</sub>/D</b>	-	2,12	2,11	2,13	2,12	1,98	1,96
<b>μ<sub>c</sub>/D</b>	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>μ<sub>total</sub>/D</b>	-	2,31	2,28	2,31	2,29	2,13	2,14
<b>σ<sup>c</sup>/kHz</b>	-	153,2	180,3	303,3	341,9	108,2	129,4

<sup>a</sup> A, B, C representan las constantes de rotación. <sup>b</sup> χ<sub>xy</sub> (x,y = a,b,c) son los parámetros de acoplamiento del cuadrupolo nuclear debidos a <sup>14</sup>N. <sup>c</sup> Desviación estándar del ajuste. <sup>d</sup> Valores según referencia 6b. <sup>e</sup> En paréntesis error estándar en unidades del último dígito. <sup>f</sup> B1 se refiere a la Base 6-311++G(d,p), B2 se refiere a la Base TZVP.

Los resultados de las frecuencias obtenidas en los espectros predichos y su comparación con las frecuencias experimentales se recogen en la tabla A.8 del Anexo.

En todos los casos los patrones experimentales son perfectamente reconocibles. Las mejores predicciones se obtienen con el nivel de cálculo MP2 con ambas bases de funciones; de entre las predicciones con el método MP2, aquella con la base 6-311++G(d,p) es la que mejor predice un mayor número de transiciones y tiene la menor desviación estándar. En la figura 3.8 se representan las frecuencias experimentales (en la primera fila) y su comparación con las frecuencias según cada nivel de cálculo (filas siguientes).



<sup>a</sup> B1 se refiere a la Base 6-311++G(d,p), B2 se refiere a la Base TZVP.

**Figura 3.8.** Transiciones de rotación  $1_{0,1} \leftarrow 0_{0,0}$ ;  $1_{1,0} \leftarrow 1_{0,1}$ ;  $2_{1,2} \leftarrow 1_{1,1}$ ;  $1_{1,1} \leftarrow 0_{0,0}$ ;  $2_{0,2} \leftarrow 1_{0,1}$ ;  $2_{1,1} \leftarrow 1_{1,0}$ ; experimentales y predichas con los niveles de cálculo para el complejo formamida- $H_2O$  en la conformación 1a manteniendo la simetría plana, en orden creciente de frecuencia experimental.

3.3.1.2 Formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1a en la simetría no plana:

Se repite el procedimiento, pero en este caso con los valores de los parámetros de rotación obtenidos en los cálculos del complejo con el átomo de hidrógeno fuera del plano que se muestran en la tabla 3.9.

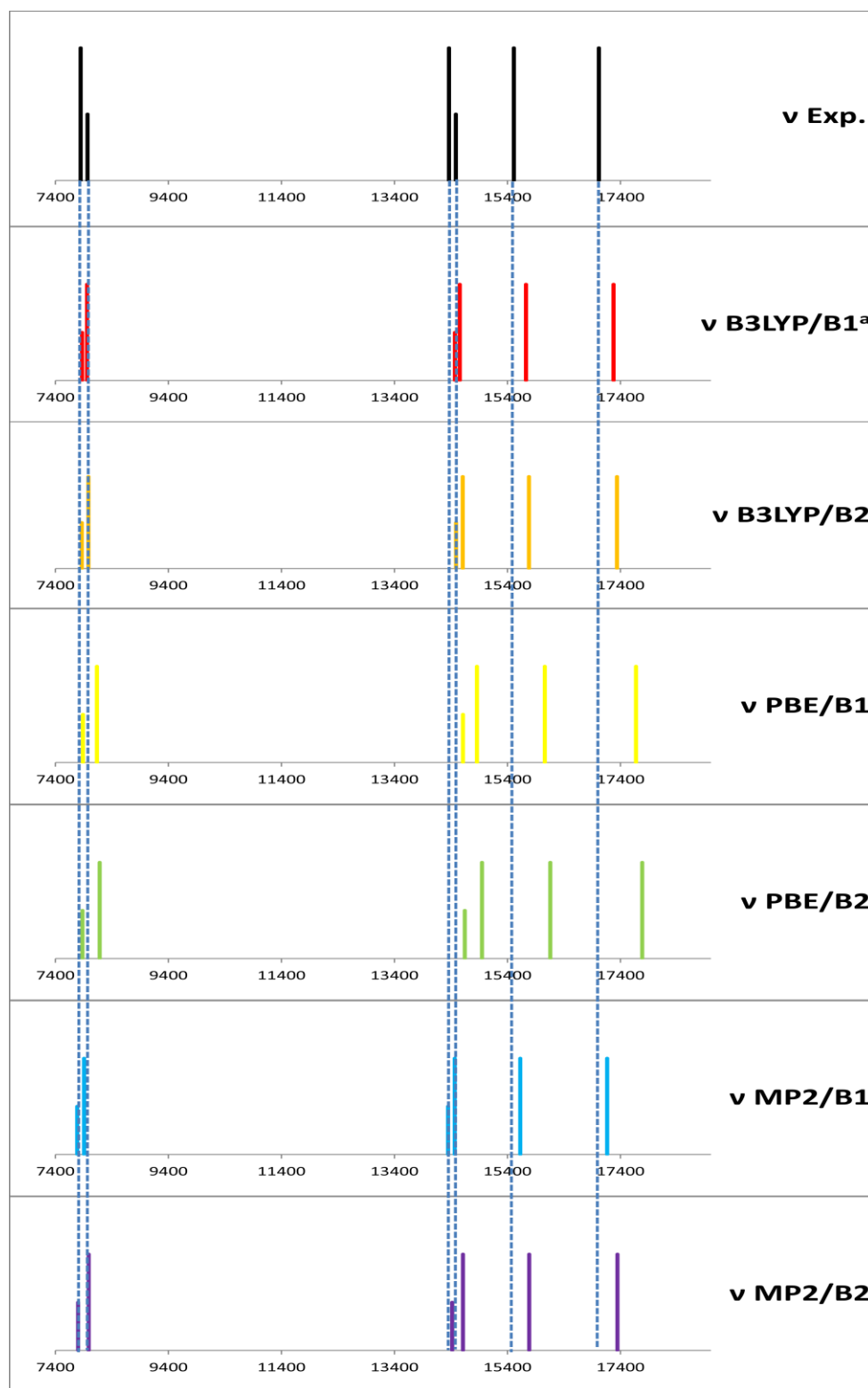
**Tabla 3.9.** Parámetros de rotación experimentales y predichos mediante cálculos “ab initio” para el complejo formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1a en la simetría no plana.

	Experimental <sup>d</sup>	B3LYP/B1 <sup>f</sup>	B3LYP/B2	PBE1PBE/B1	PBE1PBE/B2	MP2/B1	MP2/B2
A <sup>a</sup> /MHz	11227,9330(23) <sup>e</sup>	11170,9	11180,7	11250,0	11261,0	11067,5	11112,2
B/MHz	4586,9623(16)	4659,7	4675,4	4770,7	4800,7	4628,0	4678,6
C/MHz	3258,8277(12)	3299,2	3311,6	3363,0	3382,5	3279,4	3311,0
χ <sub>aa</sub> <sup>b</sup> /MHz	1,3321(37)	1,15	1,14	1,10	1,09	1,05	1,03
χ <sub>bb</sub> /MHz	2,0371(20)	1,76	1,74	1,70	1,69	1,67	1,66
χ <sub>cc</sub> /MHz	-3,3693(96)	-2,91	-2,88	-2,80	-2,78	-2,71	-2,69
μ <sub>a</sub> /D	-	1,17	1,20	1,18	1,23	0,93	0,96
μ <sub>b</sub> /D	-	2,31	2,36	2,34	2,38	2,12	2,14
μ <sub>c</sub> /D	-	-0,92	-1,09	-0,98	-1,13	-0,51	-0,57
μ <sub>total</sub> /D	-	2,75	2,86	2,80	2,91	2,41	2,37
σ <sup>c</sup> /kHz	-	136,2	159,9	272,2	316,3	137,1	197,7

<sup>a</sup> A, B, C representan las constantes de rotación. <sup>b</sup> χ<sub>xy</sub> (x,y = a,b,c) son los parámetros de acoplamiento del cuadrupolo nuclear debidos a <sup>14</sup>N. <sup>c</sup> Desviación estándar del ajuste. <sup>d</sup> Valores según referencia 6b. <sup>e</sup> En paréntesis error estándar en unidades del último dígito. <sup>f</sup> B1 se refiere a la Base 6-311++G(d,p), B2 se refiere a la Base TZVP.

Los resultados de las frecuencias obtenidas en los espectros predichos y su comparación con las frecuencias experimentales están recopilados en la tabla A.9 del Anexo.

En este complejo las predicciones al nivel de cálculo MP2/6-311++G(d,p) y al nivel B3LYP/6-311++G(d,p) son comparables. Ambas predicen bien la frecuencia de las transiciones y son las que tienen menor desviación estándar, mientras que los cálculos con el funcional PBE1PBE son mucho peores. La representación de las transiciones se muestra en la figura 3.9 y se puede comprobar la precisión de ambos niveles de cálculo.



<sup>a</sup> B1 se refiere a la Base 6-311++G(d,p), B2 se refiere a la Base TZVP.

**Figura 3.9.** Transiciones de rotación  $1_{0,1} \leftarrow 0_{0,0}$ ;  $1_{1,0} \leftarrow 1_{0,1}$ ;  $2_{1,2} \leftarrow 1_{1,1}$ ;  $1_{1,1} \leftarrow 0_{0,0}$ ;  $2_{0,2} \leftarrow 1_{0,1}$ ;  $2_{1,1} \leftarrow 1_{1,0}$ ; experimentales y predichas con los niveles de cálculo para el complejo formamida- $H_2O$  en la conformación 1a en la simetría no plana, en orden creciente de frecuencia experimental.

3.3.1.3 Formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1b:

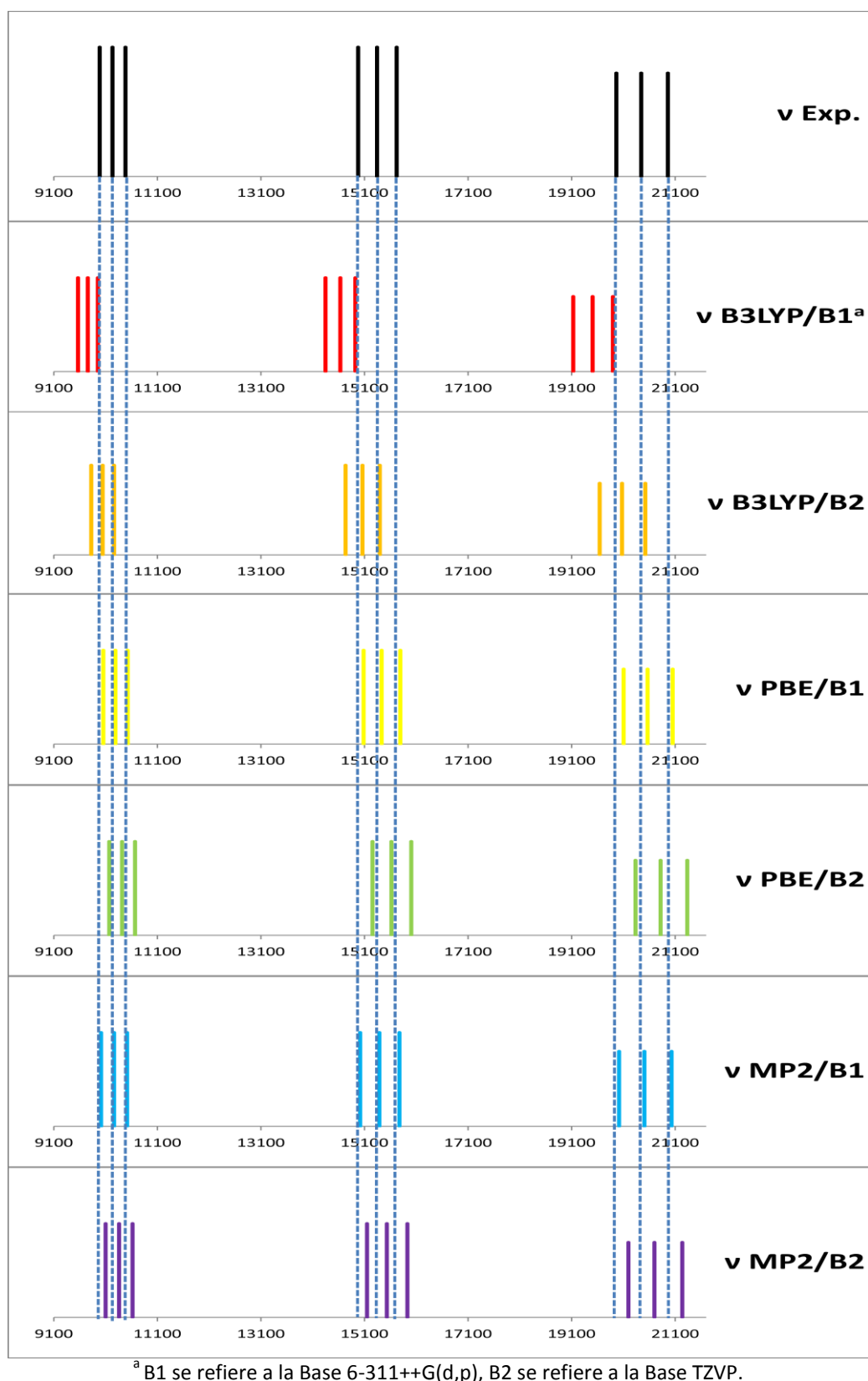
Con los valores de los parámetros de rotación que se muestran en la Tabla 3.10 se predicen los espectros de microondas según cada nivel de cálculo para el complejo en la conformación 1b y se compara la frecuencia de cada transición con la frecuencia experimental en el estado de vibración fundamental; todos los valores de frecuencias tanto experimentales como predichas están recogidas en la tabla A.10 del Anexo.

**Tabla 3.10.** Parámetros de rotación experimentales y predichos mediante cálculos “ab initio” para el complejo formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1b.

	Experimental <sup>d</sup>	B3LYP/B1 <sup>f</sup>	B3LYP/B2	PBE1PBE/B1	PBE1PBE/B2	MP2/B1	MP2/B2
<b>A<sup>a</sup>/MHz</b>	26170,8(61) <sup>e</sup>	30888,6	28583,6	27888,4	27135,9	25978,7	25780,5
<b>B/MHz</b>	2682,97653(65)	2535,9	2621,0	2691,5	2729,7	2692,5	2720,1
<b>C/MHz</b>	2433,84992(64)	2343,5	2400,8	2454,6	2480,2	2439,7	2460,5
<b>χ<sub>aa</sub><sup>b</sup>/MHz</b>	1,8625(22)	1,65	1,62	1,59	1,57	1,60	1,59
<b>χ<sub>bb</sub>/MHz</b>	1,7393(39)	1,57	1,60	1,53	1,56	1,53	1,56
<b>χ<sub>cc</sub>/MHz</b>	-3,6018(39)	-3,22	-3,22	-3,12	-3,13	-3,13	-3,15
<b>μ<sub>a</sub>/D</b>	-	-4,05	-3,80	-3,73	-3,65	-3,35	-3,37
<b>μ<sub>b</sub>/D</b>	-	0,54	0,65	0,71	0,74	0,70	0,71
<b>μ<sub>c</sub>/D</b>	-	0,01	0,00	-0,01	0,00	-0,01	0,00
<b>μ<sub>total</sub>/D</b>	-	4,09	3,86	3,80	3,72	3,42	3,44
<b>σ<sup>c</sup>/kHz</b>	-	194,7	80,1	27,5	73,1	13,0	51,3

<sup>a</sup> A, B, C representan las constantes de rotación. <sup>b</sup> χ<sub>xy</sub> (x,y = a,b,c) son los parámetros de acoplamiento del cuadrupolo nuclear debidos a <sup>14</sup>N. <sup>c</sup> Desviación estándar del ajuste. <sup>d</sup> Valores según referencia 6b. <sup>e</sup> En paréntesis error estándar en unidades del último dígito. <sup>f</sup> B1 se refiere a la Base 6-311++G(d,p), B2 se refiere a la Base TZVP.

En este caso, la mejor predicción se obtiene con el nivel de cálculo MP2/6-311++G(d,p); si bien los datos obtenidos con el funcional PBE1PBE son comparables. En la figura 3.10 se encuentran representadas las transiciones experimentales y las predichas con los seis niveles de cálculo, en dicha figura se aprecia la similitud de las predicciones con el método MP2 y con el funcional PBE1PBE.



**Figura 3.10.** Transiciones de rotación para el estado fundamental de vibración  $2_{1,2} \leftarrow 1_{1,1}$ ;  $2_{0,2} \leftarrow 1_{0,1}$ ;  $2_{1,1} \leftarrow 1_{1,0}$ ;  $3_{1,3} \leftarrow 2_{1,2}$ ;  $3_{0,3} \leftarrow 2_{0,2}$ ;  $3_{1,2} \leftarrow 2_{1,1}$ ;  $4_{1,4} \leftarrow 3_{1,3}$ ;  $4_{0,4} \leftarrow 3_{0,3}$ ;  $4_{1,3} \leftarrow 3_{1,2}$ ; experimentales y predichas con los niveles de cálculo para el complejo formamida- $H_2O$  en la conformación 1b, en orden creciente de frecuencia experimental.



3.3.1.4 Formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1c:

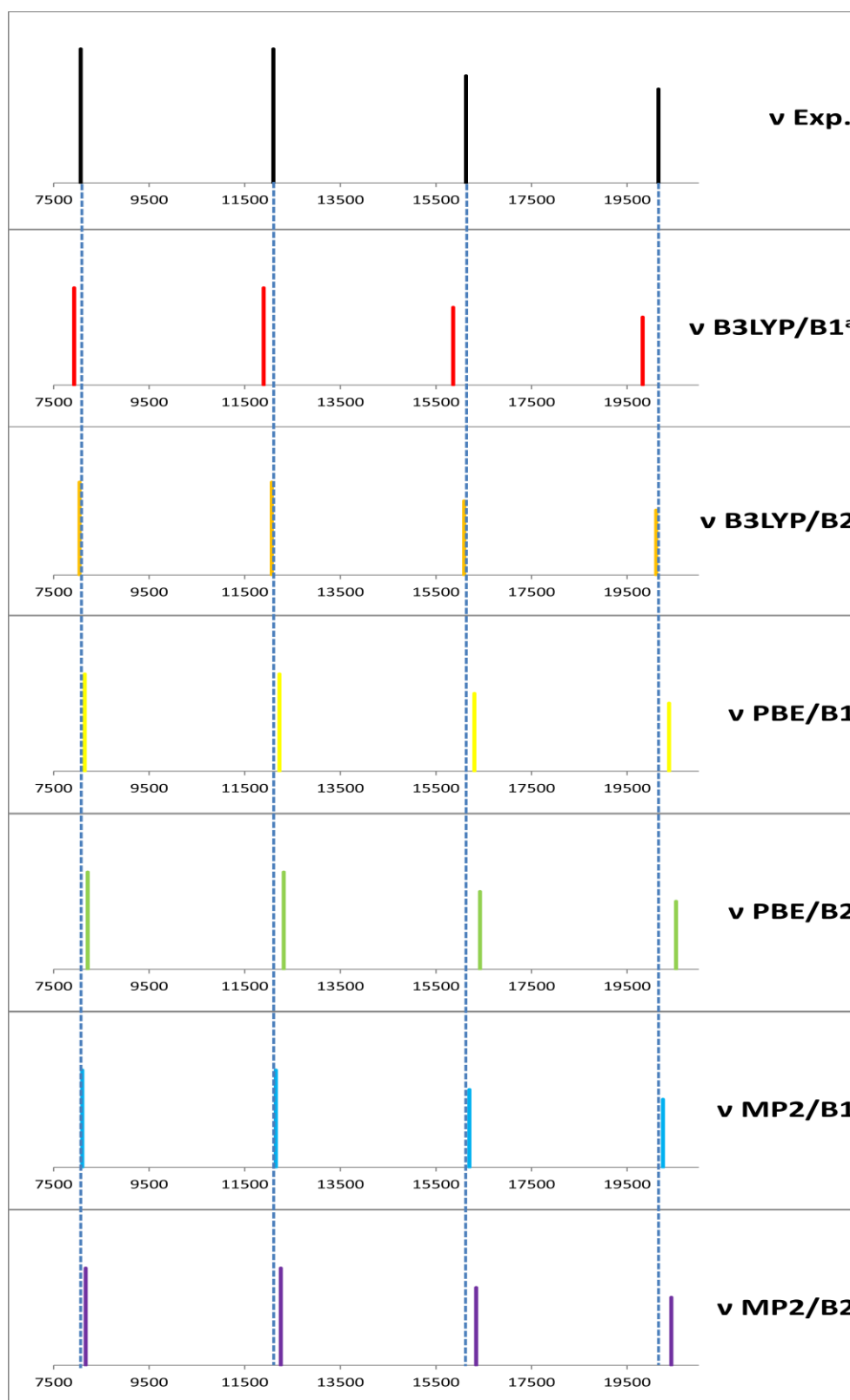
Para este complejo, se han tomado los parámetros de rotación que se muestran en la tabla 3.11, son los parámetros obtenidos con los seis niveles de cálculo. Con estos parámetros se han predicho los espectros de microondas correspondientes, cuyas frecuencias para las transiciones se recogen en la tabla A.11 del anexo.

**Tabla 3.11.** Parámetros de rotación experimentales y predichos mediante cálculos “ab initio” para el complejo formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1c.

	Experimental <sup>d</sup>	B3LYP/B1 <sup>f</sup>	B3LYP/B2	PBE1PBE/B1	PBE1PBE/B2	MP2/B1	MP2/B2
<b>A<sup>a</sup>/MHz</b>	-	40412,7	38112,2	37737,4	37376,4	35340,3	34752,1
<b>B/MHz</b>	2083,6092(141) <sup>e</sup>	2022,1	2054,9	2083,4	2099,4	2072,1	2090,7
<b>C/MHz</b>	1949,3169(136)	1943,4	1967,9	1992,8	2006,5	1978,6	1995,1
<b>χ<sub>aa</sub><sup>b</sup>/MHz</b>	1,5073(78)	1,27	1,25	1,22	1,21	1,22	1,20
<b>χ<sub>bb</sub>/MHz</b>	-	1,73	1,73	1,68	1,69	1,53	1,49
<b>χ<sub>cc</sub>/MHz</b>	-	-3,00	-2,98	-2,89	-2,89	-2,75	-2,69
<b>μ<sub>a</sub>/D</b>	-	6,89	-6,69	-6,68	-6,66	-6,63	-6,35
<b>μ<sub>b</sub>/D</b>	-	0,50	-0,45	-0,31	-0,46	0,40	-0,62
<b>μ<sub>c</sub>/D</b>	-	0,01	0,00	0,00	0,00	0,25	0,07
<b>μ<sub>total</sub>/D</b>	-	6,91	6,71	6,69	6,68	6,64	6,38
<b>σ<sup>c</sup>/kHz</b>	-	78,3	10,2	53,4	88,7	22,7	64,6

<sup>a</sup> A, B, C representan las constantes de rotación. <sup>b</sup> χ<sub>xy</sub> (x,y = a,b,c) son los parámetros de acoplamiento del cuadrupolo nuclear debidos a <sup>14</sup>N. <sup>c</sup> Desviación estándar del ajuste. <sup>d</sup> Valores según referencia 6b. <sup>e</sup> En paréntesis error estándar en unidades del último dígito. <sup>f</sup> B1 se refiere a la Base 6-311++G(d,p), B2 se refiere a la Base TZVP.

Para el complejo formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1c es difícil obtener conclusiones seguras ya que el espectro presenta grandes perturbaciones debidas a la rotación interna de la molécula de agua. Se obtienen resultados similares al nivel del cálculo B3LYP/TZVP y al nivel MP2/6-311++G(d,p) como se puede comprobar, tanto en la tabla 3.11 para los valores de la desviación estándar como en la figura 3.11 para la precisión en la frecuencia de las transiciones.



<sup>a</sup> B1 se refiere a la Base 6-311++G(d,p), B2 se refiere a la Base TZVP.

**Figura 3.11.** Transiciones de rotación para el estado de vibración etiquetado como B en la referencia 6b  $2_{0,2} \leftarrow 1_{0,1}$ ;  $3_{0,3} \leftarrow 2_{0,2}$ ;  $4_{0,4} \leftarrow 3_{0,3}$ ;  $5_{0,5} \leftarrow 4_{0,4}$ ; experimentales y predichas con los niveles de cálculo para el complejo formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1c, en orden creciente de frecuencia experimental.

3.3.1.5 Formamida-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> en la conformación 2a:

Se ha hecho la predicción de los espectros de microondas para el complejo con dos moléculas de agua en su conformación más estable, a partir de los parámetros de rotación que se muestran en la tabla 3.12.

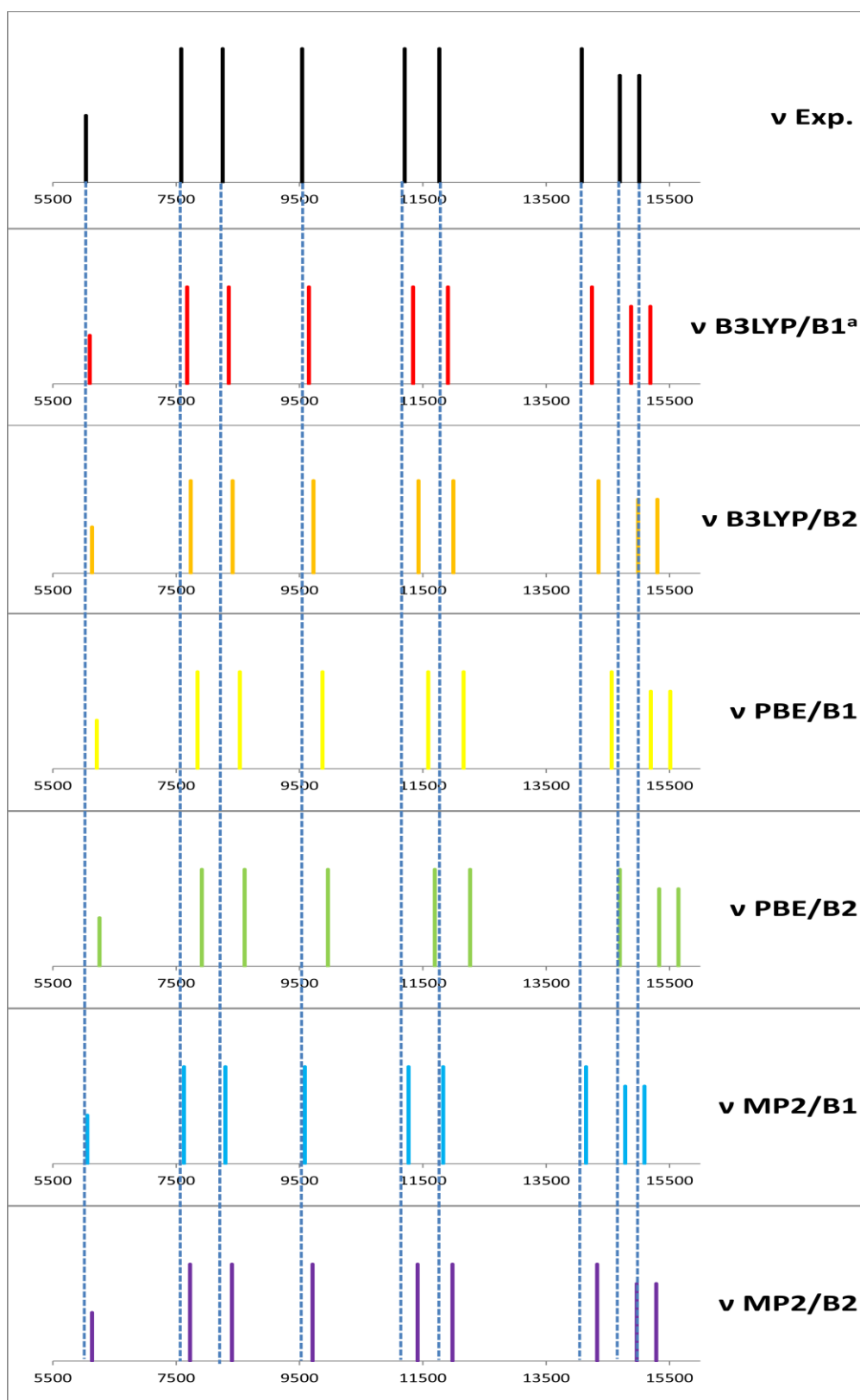
**Tabla 3.12.** Parámetros de rotación experimentales y predichos mediante cálculos “ab initio” para el complejo formamida-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> en la conformación 2a.

	Experimental <sup>d</sup>	B3LYP/B1 <sup>f</sup>	B3LYP/B2	PBE1PBE/B1	PBE1PBE/B2	MP2/B1	MP2/B2
<b>A<sup>a</sup>/MHz</b>	4384,3559(50) <sup>e</sup>	4426,9	4450,3	4504,2	4532,4	4398,5	4452,3
<b>B/MHz</b>	2630,4957(16)	2660,9	2681,0	2722,0	2746,7	2642,6	2676,4
<b>C/MHz</b>	1651,1140(13)	1672,0	1685,0	1707,9	1723,2	1661,6	1682,8
<b>χ<sub>aa</sub><sup>b</sup>/MHz</b>	1,0739(34)	0,89	0,86	0,83	0,80	0,82	0,82
<b>χ<sub>bb</sub>/MHz</b>	2,0063(45)	1,76	1,74	1,70	1,69	1,66	1,67
<b>χ<sub>cc</sub>/MHz</b>	-3,0802(45)	-2,65	-2,60	-2,53	-2,49	-2,48	-2,49
<b>μ<sub>a</sub>/D</b>	-	1,04	1,06	1,04	1,06	0,87	0,92
<b>μ<sub>b</sub>/D</b>	-	1,99	1,90	2,01	1,92	1,77	1,71
<b>μ<sub>c</sub>/D</b>	-	-0,16	-0,17	-0,18	-0,18	-0,49	-0,39
<b>μ<sub>total</sub>/D</b>	-	2,25	2,18	2,27	2,20	2,04	1,98
<b>σ<sup>c</sup>/kHz</b>	-	36,9	61,4	104,0	132,4	18,1	56,2

<sup>a</sup> A, B, C representan las constantes de rotación. <sup>b</sup> χ<sub>xy</sub> (x,y = a,b,c) son los parámetros de acoplamiento del cuadrupolo nuclear debidos a <sup>14</sup>N. <sup>c</sup> Desviación estándar del ajuste. <sup>d</sup> Valores según referencia 6b. <sup>e</sup> En paréntesis error estándar en unidades del último dígito. <sup>f</sup> B1 se refiere a la Base 6-311++G(d,p), B2 se refiere a la Base TZVP.

Los resultados de las frecuencias obtenidas en los espectros predichos y su comparación con las frecuencias experimentales se recogen en la tabla A.12 del Anexo.

En la figura 3.12 se ha representado en la misma escala el espectro experimental y los predichos para los diferentes niveles de cálculo “ab initio” que mejor reproducían las constantes de rotación. Se puede apreciar que todas las predicciones reproducen el patrón del espectro de rotación, si bien el cálculo al nivel MP2/6-311++G(d,p) es el que predice no solo las mejores constantes de rotación, sino también las frecuencias de las transiciones de rotación. En este caso, al igual que con el complejo con una única molécula de agua en la conformación 1a, los cálculos realizados con el funcional PBE1PBE son los que peores resultados proporcionan.



**Figura 3.12.** Transiciones de rotación  $1_{1,1} \leftarrow 0_{0,0}$ ;  $2_{1,2} \leftarrow 1_{1,1}$ ;  $2_{0,2} \leftarrow 1_{0,1}$ ;  $2_{1,1} \leftarrow 1_{1,0}$ ;  $3_{1,3} \leftarrow 2_{1,2}$ ;  $3_{0,3} \leftarrow 2_{0,2}$ ;  $3_{1,2} \leftarrow 2_{1,1}$ ;  $4_{1,4} \leftarrow 3_{1,3}$ ;  $4_{0,4} \leftarrow 3_{0,3}$ ; experimentales y predichas con los niveles de cálculo para el complejo formamida-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> en la conformación 2a, en orden creciente de frecuencia experimental.

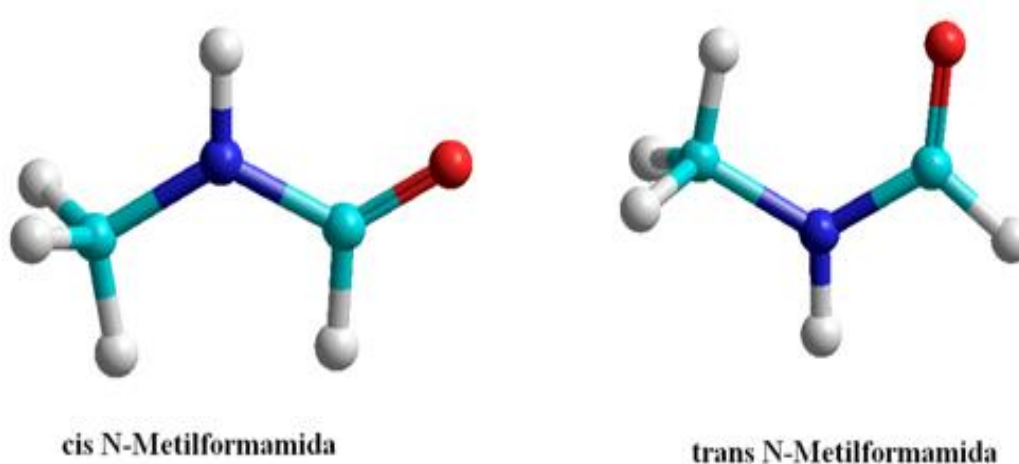
Una vez comprobada la fiabilidad de estos métodos en los complejos microsolvatados de la formamida, se van a realizar los mismos cálculos con los sistemas moléculas de los complejos con agua de N-Metilformamida<sup>7</sup>, B-Propiolactona<sup>9</sup> y Glicina<sup>11</sup>.

El objeto de estos cálculos es comprobar la precisión con que se predicen las constantes de rotación y el espectro de microondas, y comprobar si el estudio sobre otros sistemas permite acotar más aún el nivel de cálculo a emplear en este tipo de estudios.

### 3.3.2 Complejos hidratados de N-Metilformamida:

La N-Metilformamida es otra molécula muy interesante ya que es un derivado de la formamida capaz de formar complejos de microsolvatación a través de enlaces de hidrógeno cuya investigación puede ayudar a comprender mejor el mecanismo de solvatación de péptidos y proteínas.

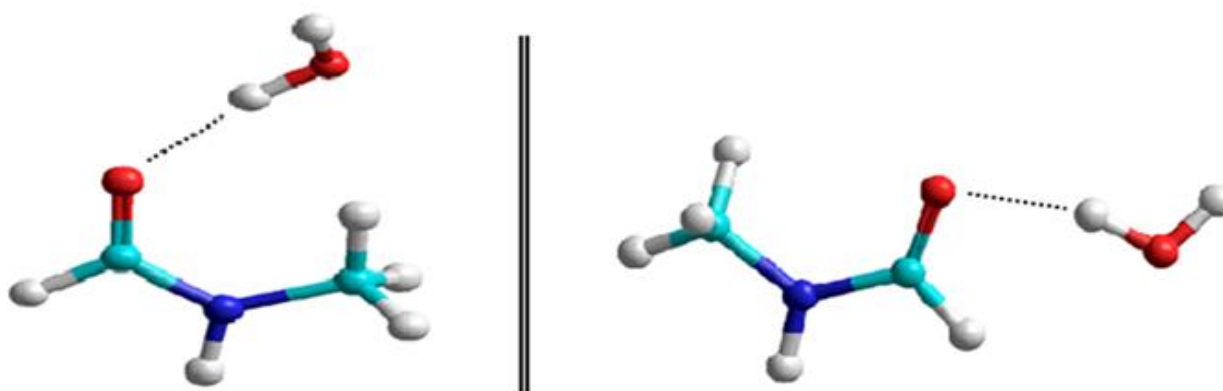
La N-Metilformamida tiene dos conformaciones, según que el hidrógeno de la amina se encuentre en configuración cis o trans con respecto al carbonilo, estas dos conformaciones se muestran en la Figura 3.13.



**Figura 3.13.** Conformaciones de la N-Metilformamida.

Debido al efecto estérico que produce la sustitución de un hidrógeno de la amina por el grupo metilo, los confórmeros no pueden presentar las mismas interacciones con el agua que las detectadas para la formamida. De esta manera en el confórmero cis no se podrá formar un complejo similar al confórmero 1c de la formamida y en el confórmero trans no se podrá formar un complejo con las mismas interacciones que las que se encuentran en el confórmero 1a.

Experimentalmente se han caracterizado dos complejos con una molécula de agua<sup>7</sup>, ambos para el conformero trans de la N-Metilformamida siendo el más estable, aquél en el que la molécula de agua interacciona con el grupo carbonilo a la vez que con el grupo metilo (trans N-Metilformamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1a). El otro complejo detectado (trans N-Metilformamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1b), tiene mayor energía y se forma cuando la molécula de agua se enlaza al grupo carbonilo igual que en el conformero 1b del complejo de la formamida. Ambos complejos aparecen representados en la Figura 3.14.



**Figura 3.14.** Complejo trans N-Metilformamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1a (izquierda) y complejo trans N-Metilformamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1b (derecha).

Al igual que con la formamida del apartado anterior se han realizado los cálculos de optimización de geometría con los seis niveles de cálculos seleccionados; de estos cálculos se obtienen los parámetros de rotación (que incluyen las constantes de rotación y las constantes de acoplamiento de cuadrupolo nuclear, dado que esta molécula también posee un núcleo con momento de spin nuclear  $I=1$ , el <sup>14</sup>N) y el momento dipolar eléctrico a partir de los cuales se predice el espectro de microondas que se compara con el espectro de microondas experimental.

3.3.2.1 *Trans N-Metilformamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1a:*

Para el complejo *trans* N-Metilformamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1a los resultados de los parámetros de rotación obtenidos a partir de los cálculos de optimización de estructura hechos con los seis niveles de cálculo seleccionados, se recogen en tabla 3.13, en la cual también se recogen los valores de los parámetros de rotación determinados experimentalmente<sup>7</sup>.

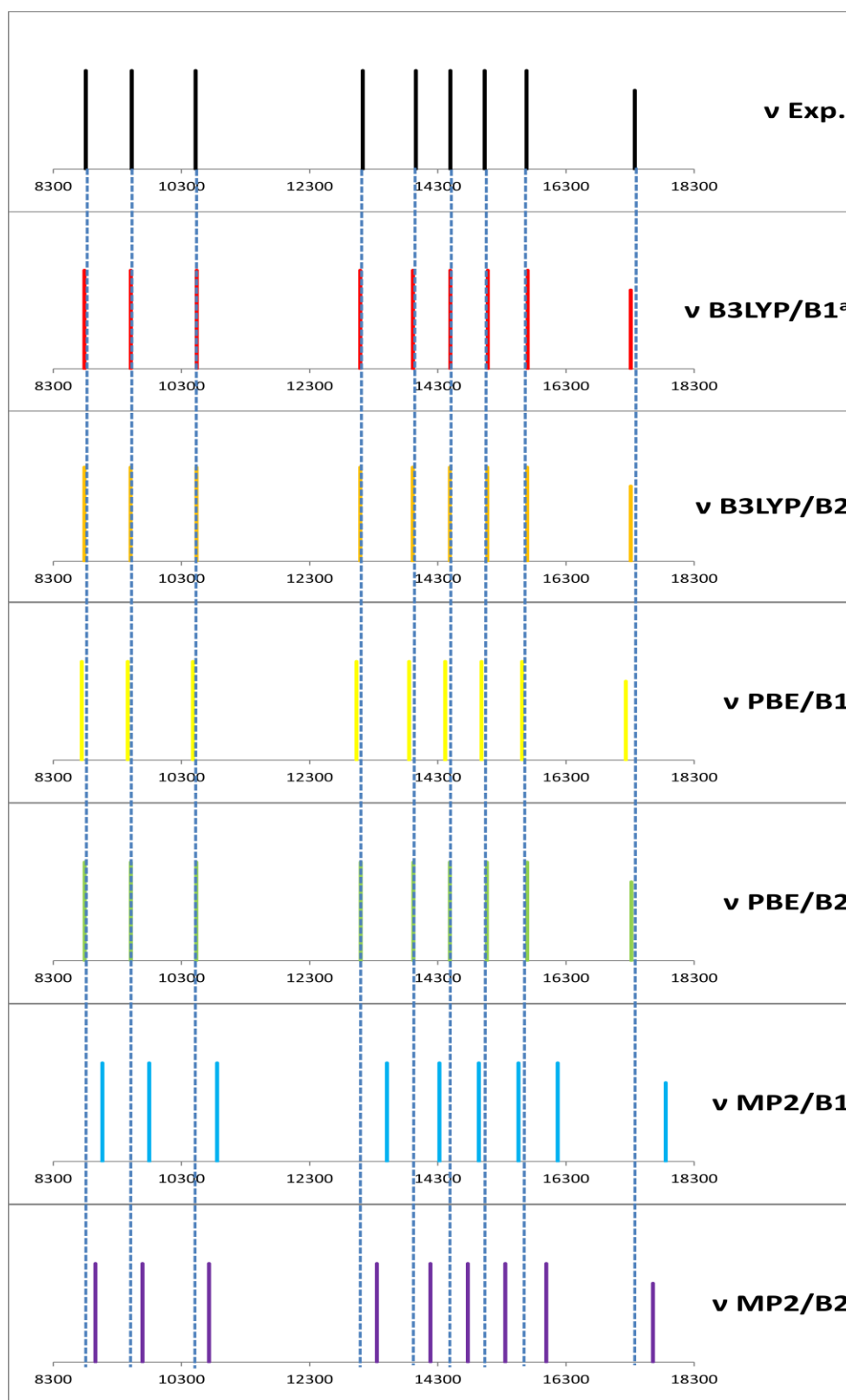
**Tabla 3.13.** Parámetros de rotación experimentales y predichos mediante cálculos “ab initio” para el complejo *trans* N-Metilformamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1a.

	Experimental <sup>d</sup>	B3LYP/B1 <sup>f</sup>	B3LYP/B2	PBE1PBE/B1	PBE1PBE/B2	MP2/B1	MP2/B2
<b>A<sup>a</sup>/MHz</b>	6291,45(15) <sup>e</sup>	6139,3	6124,4	6178,1	6170,5	6138,4	6283,9
<b>B/MHz</b>	2829,90(29)	2853,9	2852,2	2836,0	2851,0	2937,4	2904,8
<b>C/MHz</b>	1980,626(40)	1977,7	1978,0	1969,5	1979,5	2043,3	2018,1
<b>χ<sub>aa</sub><sup>b</sup>/MHz</b>	1,795(9)	1,61	1,61	1,54	1,56	1,17	1,48
<b>χ<sub>bb</sub>/MHz</b>	1,894(9)	1,60	1,57	1,60	1,57	1,47	1,45
<b>χ<sub>cc</sub>/MHz</b>	-3,690(9)	-3,20	-3,18	-3,14	-3,14	-2,63	-2,93
<b>μ<sub>a</sub>/D</b>	-	-3,90	-3,90	-3,90	-4,05	-3,54	-3,62
<b>μ<sub>b</sub>/D</b>	-	0,59	0,55	0,49	0,65	0,69	0,66
<b>μ<sub>c</sub>/D</b>	-	-0,44	-0,70	-0,57	-1,00	0,75	0,46
<b>μ<sub>total</sub>/D</b>	-	3,97	4,00	3,97	4,22	3,69	3,71
<b>σ<sup>c</sup>/kHz</b>	-	32,2	30,8	29,1	25,2	93,8	58,4

<sup>a</sup> A, B, C representan las constantes de rotación. <sup>b</sup> χ<sub>xy</sub> (x,y = a,b,c) son los parámetros de acoplamiento del cuadrupolo nuclear debidos a <sup>14</sup>N. <sup>c</sup> Desviación estándar del ajuste. <sup>d</sup> Valores según referencia 7. <sup>e</sup> En paréntesis error estándar en unidades del último dígito. <sup>f</sup> B1 se refiere a la Base 6-311++G(d,p), B2 se refiere a la Base TZVP.

Los resultados de las frecuencias obtenidas en los espectros predichos y su comparación con las frecuencias experimentales están recogidos en la tabla A.13 del Anexo.

En este caso, se han obtenido buenas predicciones con el funcional PBE1PBE con ambas bases, aunque el mejor nivel de cálculo resulta ser con la base TZVP, es el nivel de cálculo que mejor predice un mayor número de transiciones y tiene menor desviación estándar. Para este complejo el funcional B3LYP también proporciona resultados comparables. En la figura 3.15 se puede apreciar la buena concordancia de ambos funcionales.



<sup>a</sup> B1 se refiere a la Base 6-311++G(d,p), B2 se refiere a la Base TZVP.

**Figura 3.15.** Transiciones de rotación  $2_{1,2} \leftarrow 1_{1,1}$ ;  $2_{0,2} \leftarrow 1_{0,1}$ ;  $2_{1,1} \leftarrow 1_{1,0}$ ;  $3_{1,3} \leftarrow 2_{1,2}$ ;  $3_{0,3} \leftarrow 2_{0,2}$ ;  $3_{2,2} \leftarrow 2_{2,1}$ ;  $3_{2,1} \leftarrow 2_{2,0}$ ;  $3_{1,2} \leftarrow 2_{1,1}$ ;  $4_{1,4} \leftarrow 3_{1,3}$ ; experimentales y predichas con los niveles de cálculo para el complejo trans N-Metilformamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1a, en orden creciente de frecuencia experimental.



3.3.2.2 *Trans N-Metilformamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1b:*

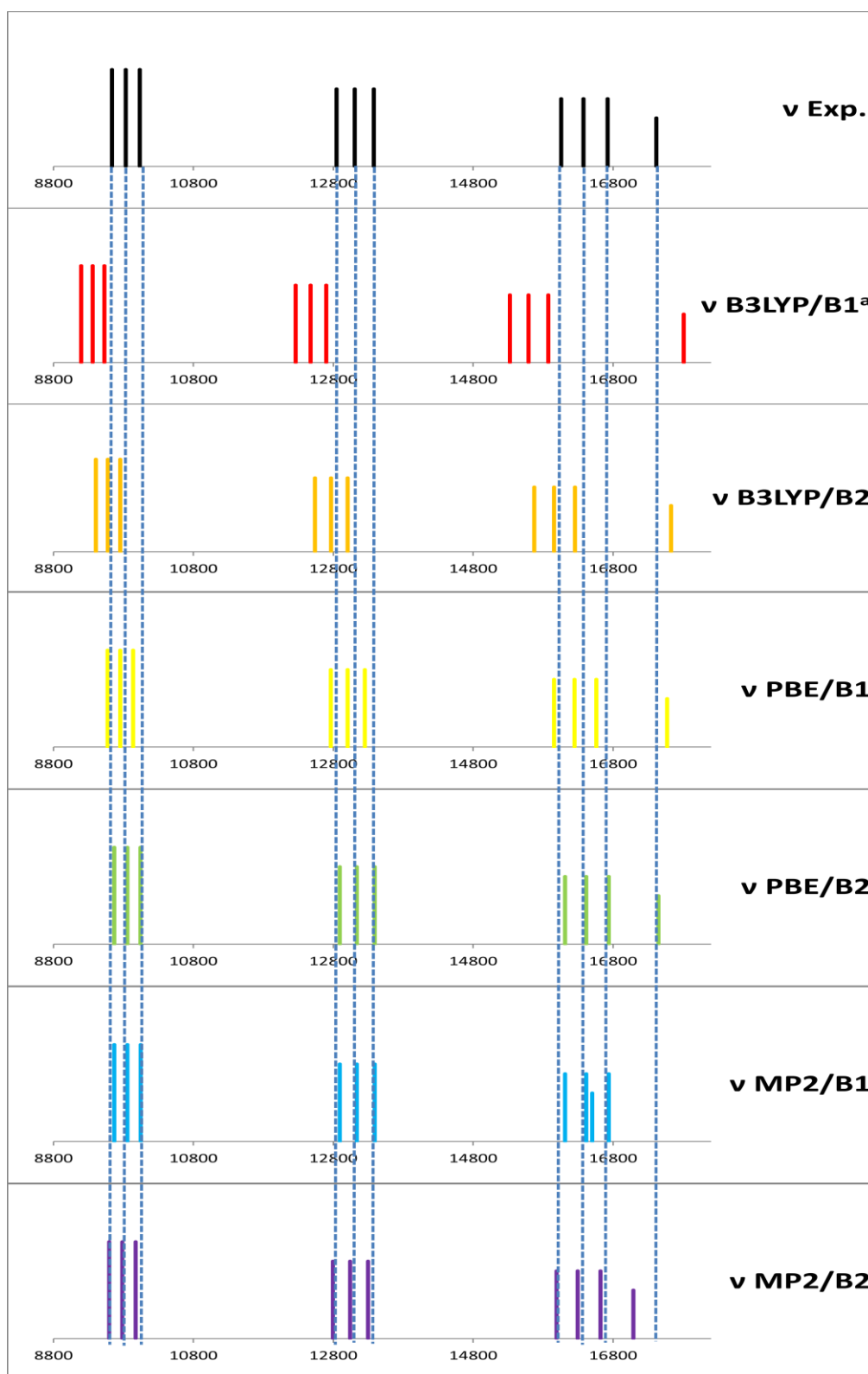
Se han hecho las predicciones de los espectros de microondas con los valores de los parámetros de rotación de la tabla 3.14, en la cual también aparecen los valores experimentales de dichos parámetros para este complejo. Las frecuencias de las predicciones, tanto la experimental como las obtenidas con los parámetros de los cálculos se recogen en la tabla A.14 del anexo.

**Tabla 3.14.** Parámetros de rotación experimentales y predichos mediante cálculos “ab initio” para el complejo *Trans N-Metilformamida-H<sub>2</sub>O* en la conformación 1b.

	Experimental <sup>d</sup>	B3LYP/B1 <sup>f</sup>	B3LYP/B2	PBE1PBE/B1	PBE1PBE/B2	MP2/B1	MP2/B2
<b>A<sup>a</sup>/MHz</b>	18992,966(2) <sup>e</sup>	19314,7	19165,6	19139,5	19027,1	17985,1	18656,5
<b>B/MHz</b>	1705,7318(9)	1615,1	1655,0	1686,8	1705,2	1705,5	1693,7
<b>C/MHz</b>	1572,8896(8)	1505,2	1538,2	1565,5	1580,6	1580,4	1568,1
<b>χ<sub>aa</sub><sup>b</sup>/MHz</b>	1,862(11)	1,60	1,58	1,57	1,55	1,43	1,53
<b>χ<sub>bb</sub>/MHz</b>	2,007(13)	1,71	1,72	1,64	1,66	1,64	1,65
<b>χ<sub>cc</sub>/MHz</b>	-3,869(13)	-3,31	-3,30	-3,21	-3,21	-3,07	-3,18
<b>μ<sub>a</sub>/D</b>	-	-4,48	-4,12	-4,10	-3,96	-3,86	-3,76
<b>μ<sub>b</sub>/D</b>	-	-0,77	-0,86	-0,87	-0,93	-1,07	-0,86
<b>μ<sub>c</sub>/D</b>	-	0,22	-0,04	-0,02	0,00	-0,61	-0,03
<b>μ<sub>total</sub>/D</b>	-	4,55	4,21	4,20	4,07	4,05	3,86
<b>σ<sup>c</sup>/kHz</b>	-	386,0	207,6	96,4	12,9	382,3	99,4

<sup>a</sup> A, B, C representan las constantes de rotación. <sup>b</sup> χ<sub>xy</sub> (x,y = a,b,c) son los parámetros de acoplamiento del cuadrupolo nuclear debidos a <sup>14</sup>N. <sup>c</sup> Desviación estándar del ajuste. <sup>d</sup> Valores según referencia 7. <sup>e</sup> En paréntesis error estándar en unidades del último dígito. <sup>f</sup> B1 se refiere a la Base 6-311++G(d,p), B2 se refiere a la Base TZVP.

En este caso, la mejor predicción se obtiene con el nivel de cálculo PBE1PBE/TZVP; es el nivel de cálculo que mejor predice un mayor número de transiciones y con una menor desviación estándar, mientras que los demás niveles de cálculo no son capaces de proporcionar buenas predicciones para todas las transiciones de este complejo, como se puede comprobar en la figura 3.16. Las constantes de rotación B y C proporcionada por el nivel de cálculo MP2/6-311++G(d,p) tienen valores muy cercanos al experimental, sin embargo el valor de la constante A es muy diferente del experimental (prácticamente un GHz de diferencia), las frecuencias predichas con este nivel de cálculo concuerdan bien excepto para la transición de tipo b  $1_{1,0} \leftarrow 1_{0,1}$ . Este ejemplo ilustra el efecto que tiene la desviación de una sola de las constantes sobre la predicción de las frecuencias del espectro de microondas y los errores que se pueden cometer si se elige un método que prediga bien dos de los valores para las constantes de rotación, pero muy mal el tercer valor.

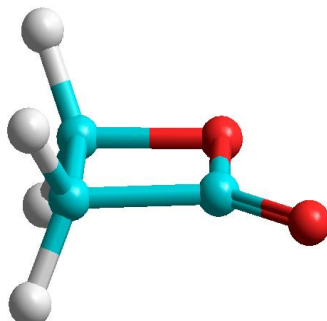


<sup>a</sup> B1 se refiere a la Base 6-311++G(d,p), B2 se refiere a la Base TZVP.

**Figura 3.16.** Transiciones de rotación  $3_{1,3} \leftarrow 2_{1,2}$ ;  $3_{0,3} \leftarrow 2_{0,2}$ ;  $3_{1,2} \leftarrow 2_{1,1}$ ;  $4_{1,4} \leftarrow 3_{1,3}$ ;  $4_{0,4} \leftarrow 3_{0,3}$ ;  $4_{1,3} \leftarrow 3_{1,2}$ ;  $5_{1,5} \leftarrow 4_{1,4}$ ;  $5_{0,5} \leftarrow 4_{0,4}$ ;  $5_{1,4} \leftarrow 4_{1,3}$ ;  $1_{1,0} \leftarrow 1_{0,1}$ ; experimentales y predichas con los niveles de cálculo para el complejo trans N-Metilformamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1b, en orden creciente de frecuencia experimental.

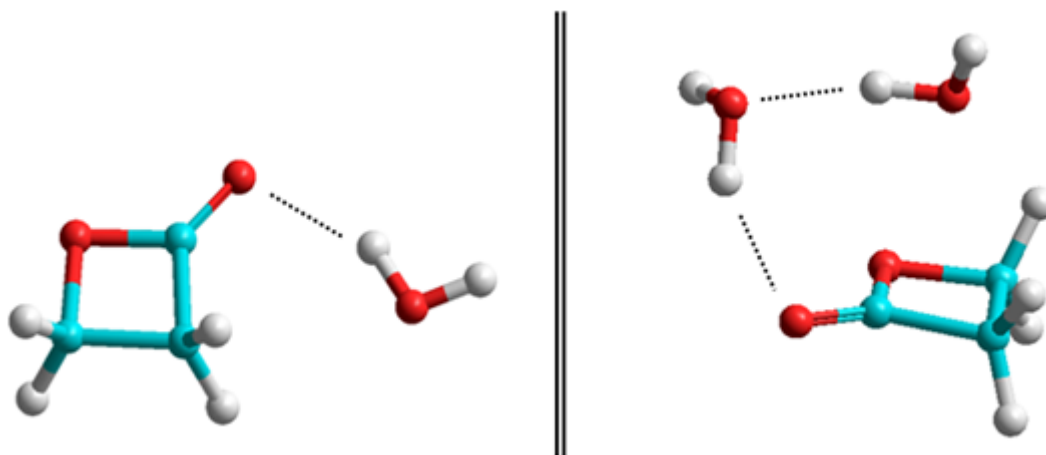
### 3.3.3 Complejos hidratados de $\beta$ -Propiolactona:

El siguiente sistema que se ha estudiado es el de los complejos de microsolvatación de un ester cíclico de 4 eslabones, la  $\beta$ -Propiolactona, molécula importante por sus aplicaciones biomédicas, que se muestra en la figura 3.17.



**Figura 3.17.** Molécula de la  $\beta$ -Propiolactona.

Las predicciones de este trabajo se han realizado para los complejos con una y dos moléculas de agua, que pueden ser comparados con los espectros de microondas experimentales, ya que se han realizado trabajos en los que se han detectado dichos complejos microsolvatados<sup>9</sup>. En el complejo  $\beta$ -Propiolactona-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> la molécula de agua interactúa con el grupo carbonilo del ester y también de forma asimétrica con los dos hidrógenos más cercanos mediante una interacción débil. En el complejo  $\beta$ -Propiolactona-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> las dos moléculas de agua se sitúan encima del plano del anillo, una de ellas interactúa directamente con el grupo carbonilo mientras que la segunda interactúa con esta y con dos de los hidrógenos. Ambos complejos se representan en la Figura 3.18.



**Figura 3.18.** Complejo  $\beta$ -Propiolactona-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> (izquierda) y complejo  $\beta$ -Propiolactona-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (derecha).

3.3.3.1  $\beta$ -Propiolactona-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>:

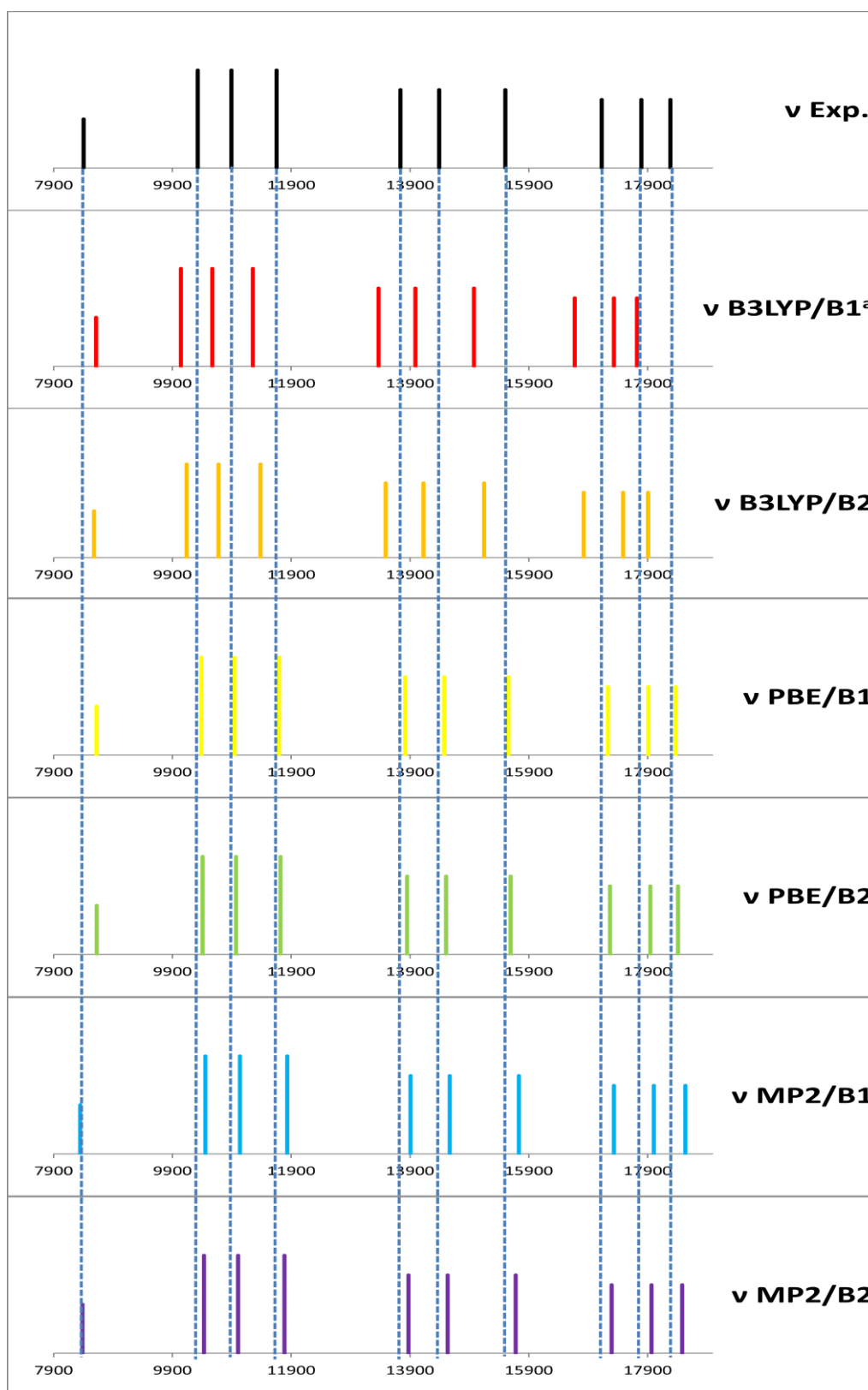
Los valores de los parámetros de rotación tanto experimentales como obtenidos con los cálculos para el complejo  $\beta$ -Propiolactona-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> se recopilan en la tabla 3.15, mientras que los valores de las frecuencias experimentales y las frecuencias calculadas para las transiciones de rotación se recogen en la tabla A.15 del anexo.

**Tabla 3.15.** Parámetros de rotación experimentales y predichos mediante cálculos “ab initio” para el complejo  $\beta$ -Propiolactona-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>.

	Experimental <sup>c</sup>	B3LYP/B1 <sup>e</sup>	B3LYP/B2	PBE1PBE/B1	PBE1PBE/B2	MP2/B1	MP2/B2
<b>A<sup>a</sup>/MHz</b>	6792,8734(20) <sup>d</sup>	7039,7	6990,8	6997,9	6998,9	6717,1	6756,4
<b>B/MHz</b>	2056,4976(5)	1978,8	2003,4	2061,1	2066,0	2090,0	2081,1
<b>C/MHz</b>	1613,5724(5)	1575,6	1588,6	1625,2	1628,2	1631,3	1628,6
<b><math>\mu_a</math>/D</b>	0,9964(11)	-1,28	-1,15	-1,13	-1,08	-0,72	-0,74
<b><math>\mu_b</math>/D</b>	2,543(23)	-2,42	-2,41	-2,42	-2,38	-2,44	-2,43
<b><math>\mu_c</math>/D</b>	-	0,00	0,00	0,00	0,01	0,61	0,72
<b><math>\mu_{total}</math>/D</b>	-	2,74	2,67	2,67	2,62	2,62	2,64
<b><math>\sigma^b</math>/kHz</b>	-	173,1	122,8	42,9	42,0	70,6	50,7

<sup>a</sup> A, B, C representan las constantes de rotación. <sup>b</sup> Desviación estándar del ajuste. <sup>c</sup> Valores según referencia 9. <sup>d</sup> En paréntesis error estándar en unidades del último dígito. <sup>e</sup> B1 se refiere a la Base 6-311++G(d,p), B2 se refiere a la Base TZVP.

Como se observa en la Figura 3.19 se puede reconocer el patrón experimental en los resultados proporcionados con todos los niveles de cálculo, en el caso de este complejo el funcional PBE1PBE con ambas bases es capaz de predecir con mucha precisión las frecuencias de las transiciones, aunque el método MP2 también proporciona buenos resultados.



<sup>a</sup> B1 se refiere a la Base 6-311++G(d,p), B2 se refiere a la Base TZVP.

**Figura 3.19.** Transiciones de rotación  $1_{1,1} \leftarrow 0_{0,0}$ ;  $3_{1,3} \leftarrow 2_{1,2}$ ;  $3_{0,3} \leftarrow 2_{0,2}$ ;  $3_{1,2} \leftarrow 2_{1,1}$ ;  $4_{1,4} \leftarrow 3_{1,3}$ ;  $4_{0,4} \leftarrow 3_{0,3}$ ;  $4_{1,3} \leftarrow 3_{1,2}$ ;  $5_{1,5} \leftarrow 4_{1,4}$ ;  $5_{0,5} \leftarrow 4_{0,4}$ ;  $5_{2,4} \leftarrow 4_{2,3}$ ; experimentales y predichas con los niveles de cálculo para el complejo  $\beta$ -Propiolactona-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>, en orden creciente de frecuencia experimental.

3.3.3.2  $\beta$ -Propiolactona-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>:

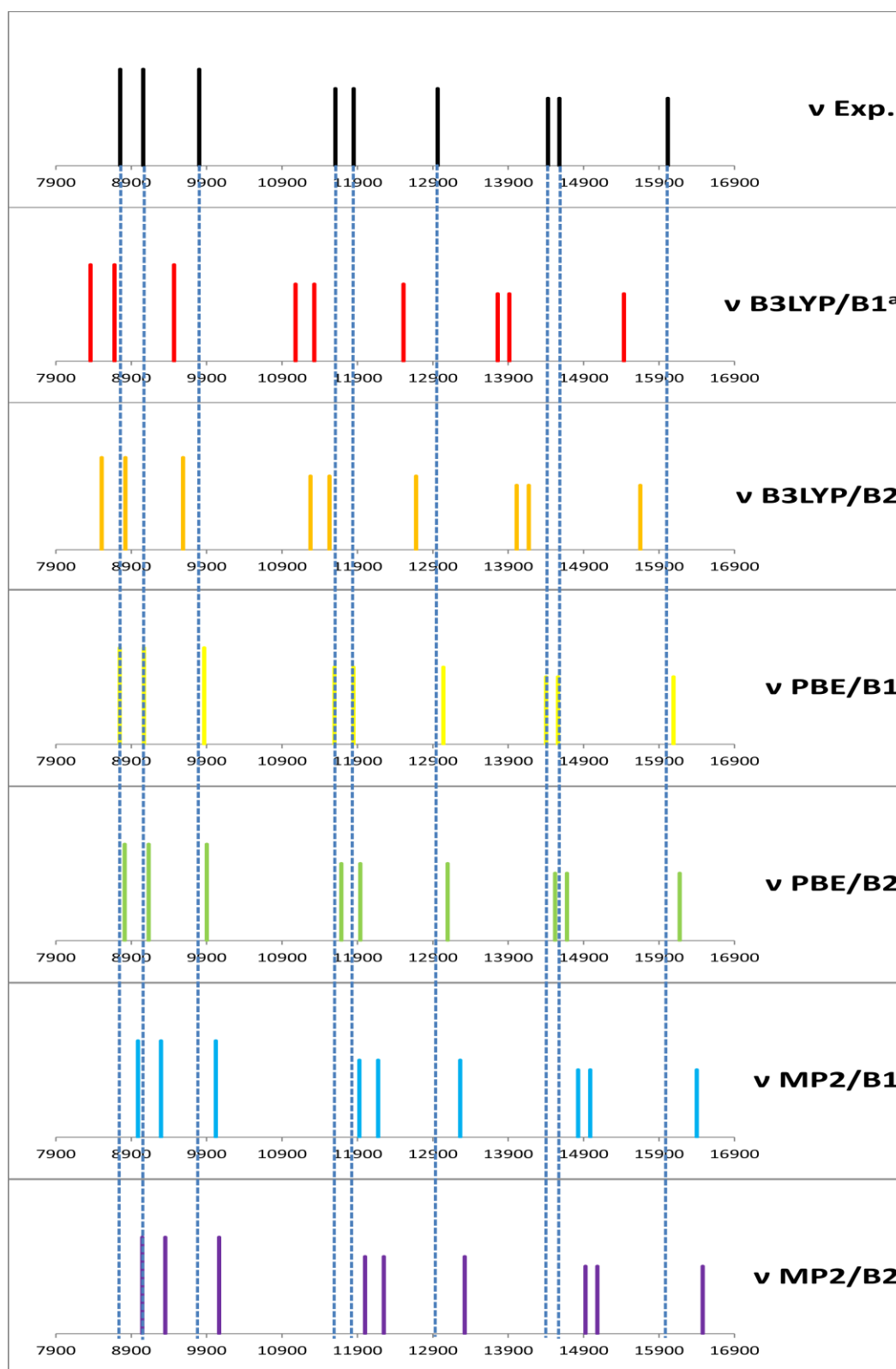
En la tabla 3.16 se muestran los valores de los parámetros de rotación del complejo  $\beta$ -Propiolactona-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>. Con dichos valores se ha procedido a la predicción del espectro de microondas con los seis niveles de cálculo, las frecuencias proporcionadas para cada una de estas predicciones se encuentran en la tabla A.16 del Anexo.

**Tabla 3.16.** Parámetros de rotación experimentales y predichos mediante cálculos “ab initio” para el complejo  $\beta$ -Propiolactona-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>.

	Experimental <sup>c</sup>	B3LYP/B1 <sup>e</sup>	B3LYP/B2	PBE1PBE/B1	PBE1PBE/B2	MP2/B1	MP2/B2
<b>A<sup>a</sup>/MHz</b>	2856,852(3) <sup>d</sup>	2849,9	2874,6	2926,1	2928,7	2934,9	2921,6
<b>B/MHz</b>	1730,192(4)	1679,9	1696,8	1747,5	1750,4	1764,3	1770,8
<b>C/MHz</b>	1377,649(3)	1307,5	1334,1	1371,1	1384,3	1417,8	1428,5
<b><math>\mu_a</math>/D</b>	2,160(10)	-1,82	-1,93	-2,01	-2,06	-2,02	-2,06
<b><math>\mu_b</math>/D</b>	1,544(23)	1,66	1,58	1,55	1,51	-1,36	-1,34
<b><math>\mu_c</math>/D</b>	0,330(3)	0,02	0,10	0,15	0,21	-0,32	-0,30
<b><math>\mu_{total}</math>/D</b>	-	2,46	2,50	2,54	2,56	2,45	2,47
<b><math>\sigma^b</math>/kHz</b>	-	160,7	107,4	70,7	51,9	84,1	105,3

<sup>a</sup> A, B, C representan las constantes de rotación. <sup>b</sup> Desviación estándar del ajuste. <sup>c</sup> Valores según referencia 9. <sup>d</sup> En paréntesis error estándar en unidades del último dígito. <sup>e</sup> B1 se refiere a la Base 6-311++G(d,p), B2 se refiere a la Base TZVP.

El funcional PBE1PBE con ambas bases de funciones es el que proporciona los mejores resultados para el complejo  $\beta$ -Propiolactona-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>. En la tabla 3.16 se puede apreciar que los valores más pequeños de desviación estándar se obtienen con este funcional, además en la figura 3.20 se puede observar como este funcional predice mejor las frecuencias de las transiciones que el resto de niveles de cálculo.

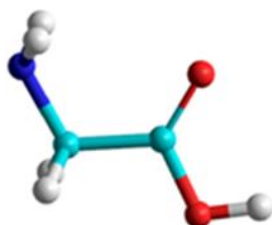


<sup>a</sup> B1 se refiere a la Base 6-311++G(d,p), B2 se refiere a la Base TZVP.

**Figura 3.20.** Transiciones de rotación  $3_{1,3} \leftarrow 2_{1,2}$ ;  $3_{0,3} \leftarrow 2_{0,2}$ ;  $3_{1,2} \leftarrow 2_{1,1}$ ;  $4_{1,4} \leftarrow 3_{1,3}$ ;  $4_{0,4} \leftarrow 3_{0,3}$ ;  $4_{1,3} \leftarrow 3_{1,2}$ ;  $5_{1,5} \leftarrow 4_{1,4}$ ;  $5_{0,5} \leftarrow 4_{0,4}$ ;  $5_{1,4} \leftarrow 4_{1,3}$ ; experimentales y predichas con los niveles de cálculo para el complejo  $\beta$ -Propiolactona-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, en orden creciente de frecuencia experimental.

### 3.3.4 Complejos hidratados de glicina:

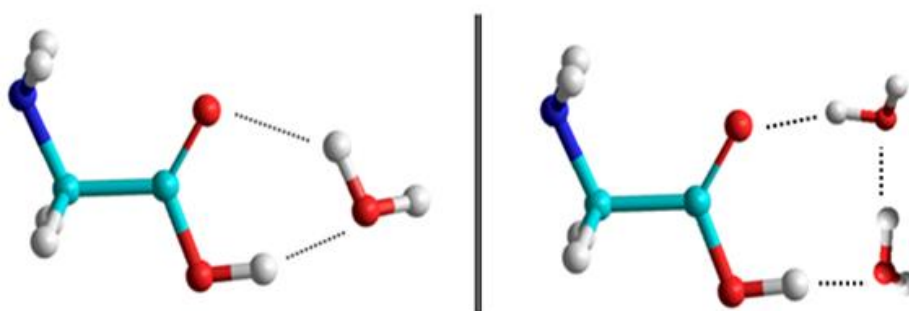
El último de los sistemas que se ha estudiado es el de los complejos microsolvatados de la glicina, molécula muy importante por ser el aminoácido más sencillo y el único no quiral. En fase gas, la glicina presenta tres posibles conformaciones<sup>12</sup> siendo la más estable la que se muestra en la figura 3.21 y que corresponde a la conformación I del aminoácido.



**Figura 3.21.** Molécula de glicina en la conformación I.

Se ha detectado experimentalmente un complejo monohidratado y otro dihidratado de la glicina, en ambos casos cuando se encuentra en la conformación I<sup>11</sup>. Se han tomado los valores de los parámetros de rotación y de las frecuencias para las transiciones de rotación de estos dos complejos detectados y se han comparado estos valores experimentales con aquellos que se han obtenido mediante cálculos “ab initio”.

En el complejo entre glicina y una molécula de agua (Glicina en la conformación I-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>) la molécula de agua interacciona con el grupo ácido estableciéndose dos enlaces de hidrógeno, uno con el agua como aceptor de protones y otro con el agua como dador de protones formándose un ciclo de seis eslabones. El complejo con dos moléculas de agua más estable (Glicina en la conformación I-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>) es similar al anterior con las dos moléculas de agua interaccionando con el grupo ácido y formándose un ciclo de ocho eslabones con tres enlaces de hidrógeno. La estructura de estos dos complejos se muestra en la figura 3.22.



**Figura 3.22.** Complejo Glicina en la conformación I-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> (izquierda) y complejo Glicina en la conformación I-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (derecha).

Los complejos de glicina presentan una estructura hiperfina en el espectro de microondas, se produce el desdoblamiento de las transiciones de rotación debido al acoplamiento del momento de spin nuclear del <sup>14</sup>N con el momento angular de rotación.



3.3.4.1 Glicina en la conformación I-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>:

Los resultados de los cálculos de optimización de geometría que proporcionan los valores de los parámetros de rotación en este complejo se recogen en la tabla 3.17, donde se comparan con los valores experimentales.

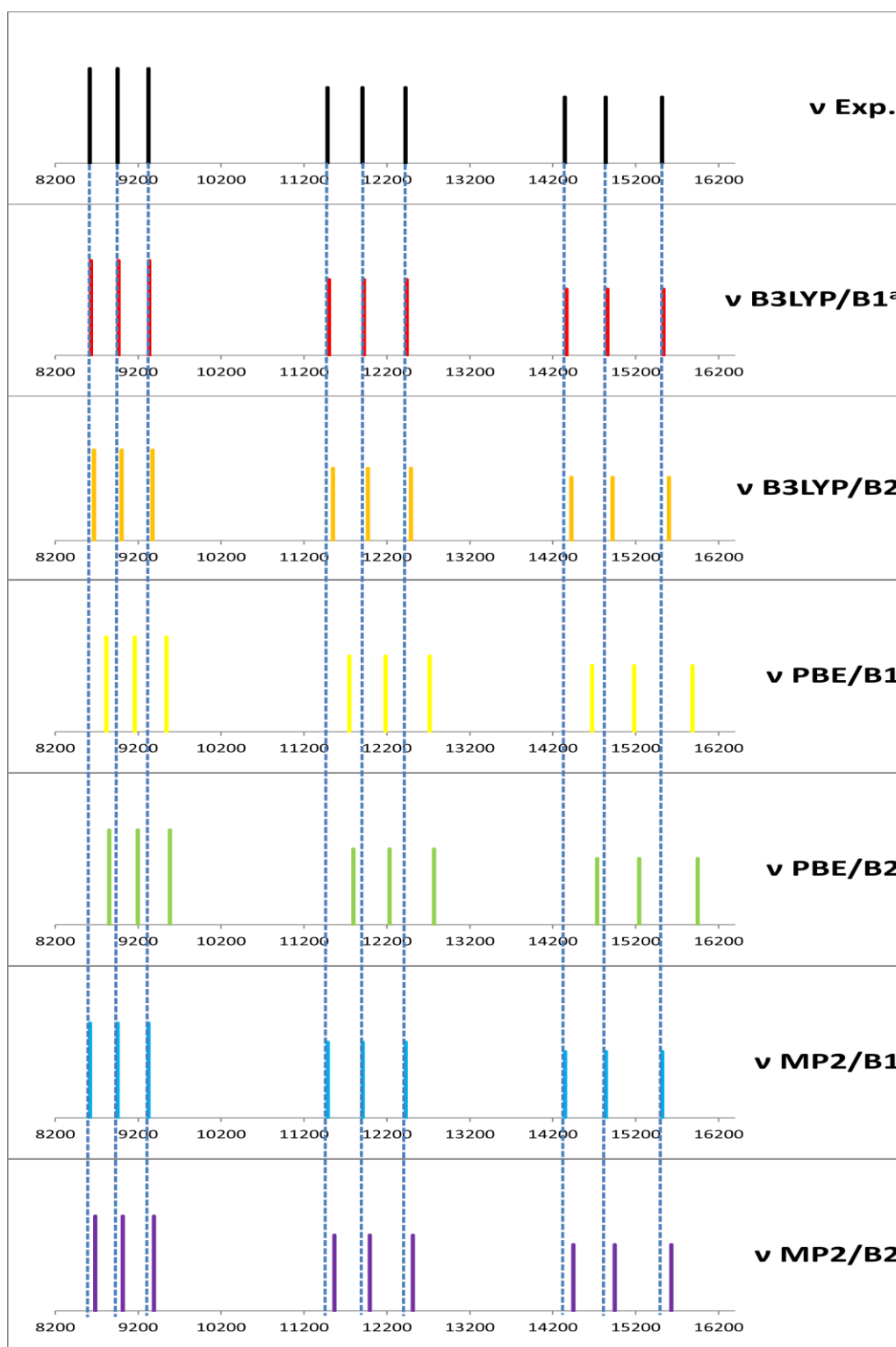
**Tabla 3.17.** Parámetros de rotación experimentales y predichos mediante cálculos “ab initio” para el complejo Glicina en la conformación I-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>.

	Experimental <sup>d</sup>	B3LYP/B1 <sup>f</sup>	B3LYP/B2	PBE1PBE/B1	PBE1PBE/B2	MP2/B1	MP2/B2
<b>A<sup>a</sup>/MHz</b>	8437,979(149) <sup>e</sup>	8469,5	8495,3	8540,8	8569,5	8442,2	8502,1
<b>B/MHz</b>	1613,41327(71)	1614,8	1621,6	1651,8	1658,4	1613,4	1624,6
<b>C/MHz</b>	1378,06131(51)	1380,4	1386,3	1409,5	1415,2	1378,5	1388,4
<b>χ<sub>aa</sub><sup>b</sup>/MHz</b>	-3,285(27)	-2,85	-2,89	-2,79	2,83	-2,68	-2,72
<b>χ<sub>bb</sub>/MHz</b>	1,694(67)	1,27	1,27	1,28	1,28	1,26	1,26
<b>χ<sub>cc</sub>/MHz</b>	1,590(67)	1,58	1,62	1,51	1,55	1,43	1,45
<b>μ<sub>a</sub>/D</b>	-	-1,28	-1,28	-1,27	-1,28	-1,67	-1,69
<b>μ<sub>b</sub>/D</b>	-	-0,52	-0,57	-0,48	-0,54	-0,72	-0,79
<b>μ<sub>c</sub>/D</b>	-	-1,21	-1,28	-1,24	-1,31	-1,17	-1,28
<b>μ<sub>total</sub>/D</b>	-	1,84	1,90	1,84	1,91	2,16	2,26
<b>σ<sup>c</sup>/kHz</b>	-	5,1	18,0	71,3	84,1	1,2	22,9

<sup>a</sup> A, B, C representan las constantes de rotación. <sup>b</sup> χ<sub>xy</sub> (x,y = a,b,c) son los parámetros de acoplamiento del cuadrupolo nuclear debidos a <sup>14</sup>N. <sup>c</sup> Desviación estándar del ajuste. <sup>d</sup> Valores según referencia 11. <sup>e</sup> En paréntesis error estándar en unidades del último dígito. <sup>f</sup> B1 se refiere a la Base 6-311++G(d,p), B2 se refiere a la Base TZVP.

En la tabla A.17 del anexo se encuentran recogidos los valores de las frecuencias de las transiciones de rotación para el complejo Glicina en la conformación I-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>, están tanto los valores experimentales como los predichos a partir de los parámetros de rotación.

En la figura 3.23 se aprecia que todos los niveles de cálculo reproducen el patrón experimental de transiciones, sin embargo el nivel MP2/6-311++G(d,p) es el que proporciona predicciones más precisas, aunque las predicciones obtenidas a partir del funcional B3LYP también son muy buenas.



<sup>a</sup> B1 se refiere a la Base 6-311++G(d,p), B2 se refiere a la Base TZVP.

**Figura 3.23.** Transiciones de rotación  $3_{1,3} \leftarrow 2_{1,2}$ ;  $3_{0,3} \leftarrow 2_{0,2}$ ;  $3_{1,2} \leftarrow 2_{1,1}$ ;  $4_{1,4} \leftarrow 3_{1,3}$ ;  $4_{0,4} \leftarrow 3_{0,3}$ ;  $4_{1,3} \leftarrow 3_{1,2}$ ;  $5_{1,5} \leftarrow 4_{1,4}$ ;  $5_{0,5} \leftarrow 4_{0,4}$ ;  $5_{1,4} \leftarrow 4_{1,3}$ ; experimentales y predichas con los niveles de cálculo para el complejo Glicina en la conformación I-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>, en orden creciente de frecuencia experimental.

3.3.4. Glicina en la conformación I-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>:

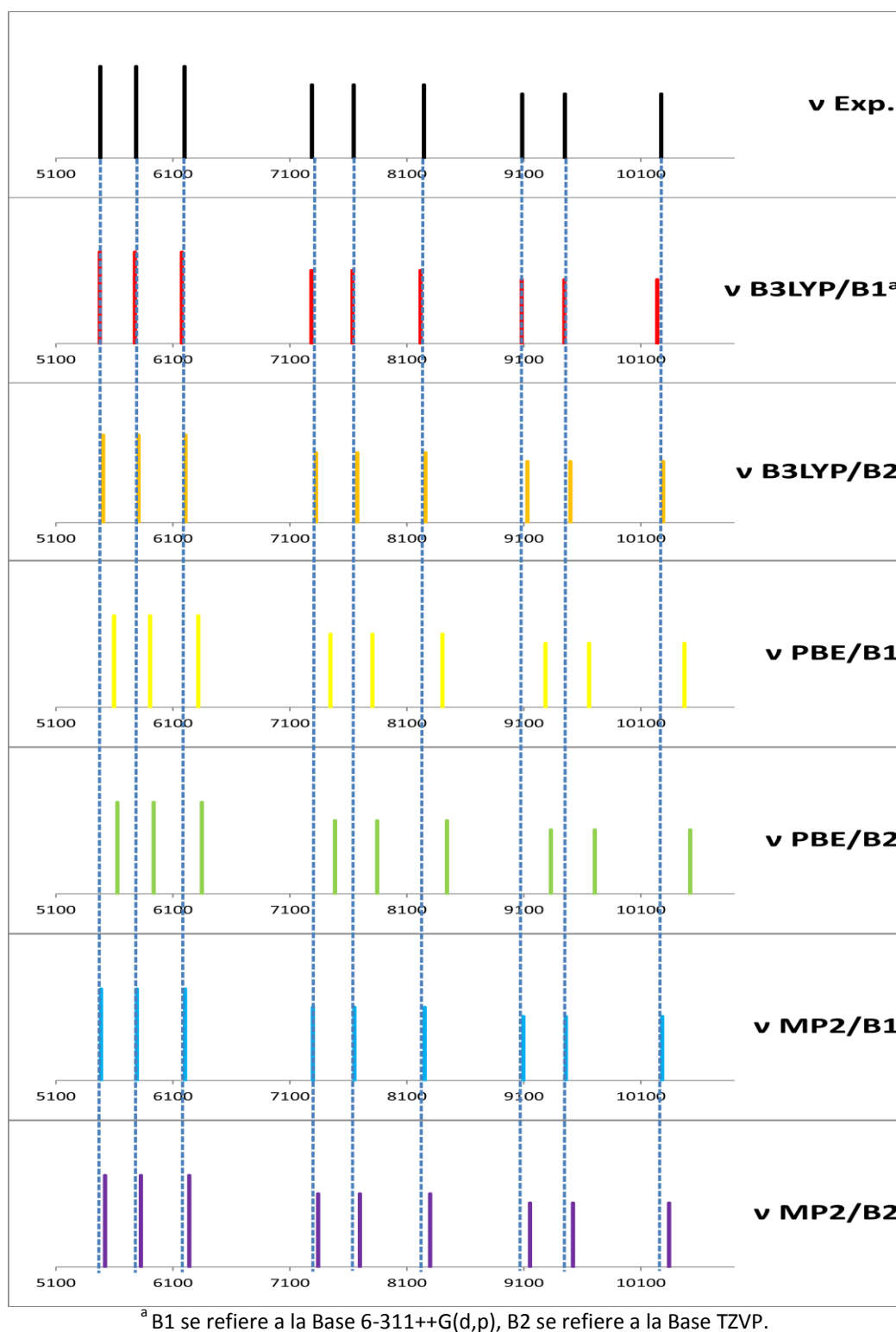
La tabla 3.18 recoge los parámetros de rotación con los cuales se ha llevado a cabo la predicción del espectro de microondas. Las frecuencias resultantes de estas predicciones y las frecuencias experimentales, se recopilan en la tabla A.18 del anexo.

**Tabla 3.18.** Parámetros de rotación experimentales y predichos mediante cálculos “ab initio” para el complejo Glicina en la conformación I-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>.

	Experimental <sup>d</sup>	B3LYP/B1 <sup>f</sup>	B3LYP/B2	PBE1PBE/B1	PBE1PBE/B2	MP2/B1	MP2/B2
<b>A<sup>a</sup>/MHz</b>	3688,843(27) <sup>e</sup>	3762,0	3790,9	3825,0	3855,6	3690,8	3730,4
<b>B/MHz</b>	1094,98190(36)	1089,5	1094,6	1114,7	1119,6	1095,7	1101,7
<b>C/MHz</b>	854,91632(30)	855,4	860,3	874,3	879,1	855,8	861,4
<b>χ<sub>aa</sub><sup>b</sup>/MHz</b>	-3,971(46)	-3,42	-3,45	-3,34	-3,38	-3,29	-3,32
<b>χ<sub>bb</sub>/MHz</b>	2,468(53)	1,83	1,82	1,82	1,82	1,86	1,85
<b>χ<sub>cc</sub>/MHz</b>	1,450(53)	1,59	1,63	1,52	1,56	1,43	1,47
<b>μ<sub>a</sub>/D</b>	-	-1,36	-1,40	-1,41	-1,48	-1,65	-1,78
<b>μ<sub>b</sub>/D</b>	-	-0,50	-0,61	-0,47	-0,56	-0,68	-0,80
<b>μ<sub>c</sub>/D</b>	-	-0,01	0,04	-0,01	-0,02	0,11	2,23
<b>μ<sub>total</sub>/D</b>	-	1,45	1,52	1,48	1,58	1,78	2,97
<b>σ<sup>c</sup>/kHz</b>	-	12,1	13,6	32,0	39,7	1,5	10,7

<sup>a</sup> A, B, C representan las constantes de rotación. <sup>b</sup> χ<sub>xy</sub> (x,y = a,b,c) son los parámetros de acoplamiento del cuadrupolo nuclear debidos a <sup>14</sup>N. <sup>c</sup> Desviación estándar del ajuste. <sup>d</sup> Valores según referencia 11. <sup>e</sup> En paréntesis error estándar en unidades del último dígito. <sup>f</sup> B1 se refiere a la Base 6-311++G(d,p), B2 se refiere a la Base TZVP.

Al igual que en el caso anterior hay dos combinaciones que reproducen muy bien el espectro de microondas; MP2/6-311++G(d,p) y B3LYP/6-311++G(d,p), aunque las que proporciona el funcional PBE1PBE también son buenas a pesar de su mayor desviación estándar. En la figura 3.24 se puede apreciar la concordancia en la predicción de cada uno de los niveles de cálculo.



**Figura 3.24.** Transiciones de rotación  $3_{1,3} \leftarrow 2_{1,2}$ ;  $3_{0,3} \leftarrow 2_{0,2}$ ;  $3_{1,2} \leftarrow 2_{1,1}$ ;  $4_{1,4} \leftarrow 3_{1,3}$ ;  $4_{0,4} \leftarrow 3_{0,3}$ ;  $4_{1,3} \leftarrow 3_{1,2}$ ;  $5_{1,5} \leftarrow 4_{1,4}$ ;  $5_{0,5} \leftarrow 4_{0,4}$ ;  $5_{1,4} \leftarrow 4_{1,3}$ ; experimentales y predichas con los niveles de cálculo para el complejo Glicina en la conformación I-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, en orden creciente de frecuencia experimental.

### 3.4 Conclusiones.

De los niveles de cálculo que se han empleado, el que ha proporcionado mejores predicciones para una mayor cantidad de sistemas (todos los complejos de la formamida excepto el complejo formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1c y para los dos complejos estudiados de glicina) ha sido MP2/6-311++G(d,p).

En los sistemas de los complejos microsolvatados de N-Metilformamida y de  $\beta$ -Propiolactona los mejores resultados se han obtenido con el funcional PBE1PBE combinado con la base TZVP.

Se confirma por tanto la buena capacidad de predicción para los espectros de microondas del nivel de cálculo MP2/6-311++G(d,p), el más ampliamente empleado en la bibliografía como método para predecir los parámetros de rotación, a partir de los cuales, predecir los espectros de microondas. Además se ha encontrado que el funcional PBE1PBE combinado con la base TZVP es capaz de proporcionar muy buenos resultados para ciertos sistemas, tanto de los parámetros de rotación como posteriormente en la predicción de las frecuencias del espectro.

Debido a esto, y al menor coste computacional del funcional PBE1PBE frente a los cálculos realizados con el método MP2, se propone para futuras investigaciones hacer una etapa previa de cálculo de constantes de rotación con el funcional PBE1PBE, pudiéndose hacer una confirmación de los valores si es necesario en una segunda etapa con el método MP2.

### 3.5 Referencias.

---

<sup>43</sup> H. M. Pickett; *J. Molec. Spectroscopy*, (1991) 148, 371-377.

# Anexo - Tablas de resultados





**Tabla A.1.** Constantes de rotación “ab initio” y ratio con las constantes experimentales de la formamida.

Método	Base	A /MHz	B /MHz	C /MHz	$A_{\text{exp}}^a/A_{\text{teo}}$	$B_{\text{exp}}^a/B_{\text{teo}}$	$C_{\text{exp}}^a/C_{\text{teo}}$
SVWN	6-31G	71910,3	11164,6	9664,2	1,011	1,019	1,018
	6-311++G(d,p)	72919,7	11461,5	9904,7	0,997	0,992	0,993
	6-311++G(3df,3pd)	73062,6	11535,5	9962,5	0,995	0,986	0,987
	cc-pVDZ	72390,2	11389,0	9840,8	1,005	0,999	0,999
	AUG-cc-pVDZ	71997,0	11412,8	9851,2	1,010	0,997	0,998
	TZVP	73094,1	11477,6	9919,9	0,995	0,991	0,991
PBE1PBE	6-31G	72645,4	11160,7	9674,4	1,001	1,019	1,016
	6-311++G(d,p)	73856,9	11423,8	9893,6	0,985	0,996	0,994
	6-311++G(3df,3pd)	74016,1	11486,8	9943,6	0,982	0,990	0,989
	cc-pVDZ	73320,8	11386,8	9856,1	0,992	0,999	0,998
	AUG-cc-pVDZ	73078,1	11387,9	9852,6	0,995	0,999	0,998
	TZVP	74064,5	11441,7	9910,7	0,982	0,994	0,992
BLYP	6-31G	70995,9	10855,3	9415,7	1,024	1,048	1,044
	6-311++G(d,p)	72306,7	11113,4	9632,9	1,006	1,023	1,021
	6-311++G(3df,3pd)	72540,3	11185,5	9691,2	1,002	1,017	1,015
	cc-pVDZ	71724,6	11076,6	9594,9	1,014	1,027	1,025
	AUG-cc-pVDZ	71498,6	11078,0	9591,8	1,017	1,027	1,025
	TZVP	72538,7	11136,2	9654,1	1,002	1,021	1,019
B3LYP	6-31G	72277,8	11072,9	9601,9	1,006	1,027	1,024
	6-311++G(d,p)	73547,2	11333,3	9820,1	0,989	1,004	1,001
	6-311++G(3df,3pd)	73773,2	11402,6	9876,1	0,986	0,997	0,996
	cc-pVDZ	72963,9	11293,1	9779,4	0,997	1,007	1,006
	AUG-cc-pVDZ	72726,2	11296,8	9778,0	1,000	1,007	1,006
	TZVP	73774,2	11355,4	9840,7	0,986	1,002	0,999
MP2	6-31G	71108,4	10850,0	9413,6	1,023	1,048	1,045
	6-311++G(d,p)	73114,9	11284,5	9775,7	0,995	1,008	1,006
	6-311++G(3df,3pd)	73463,2	11384,6	9857,0	0,990	0,999	0,998
	cc-pVDZ	72825,0	11210,9	9715,3	0,999	1,015	1,012
	AUG-cc-pVDZ	72009,8	11176,9	9675,2	1,010	1,018	1,016
	TZVP	73455,7	11326,4	9813,3	0,990	1,004	1,002
CCSD	6-31G	71134,6	10927,4	9472,3	1,022	1,041	1,038
	6-311++G(d,p)	73354,8	11332,3	9815,9	0,991	1,004	1,002
	6-311++G(3df,3pd)	73817,4	11443,3	9907,4	0,985	0,994	0,993
	cc-pVDZ	72960,0	11253,1	9749,4	0,997	1,011	1,009
	AUG-cc-pVDZ	72300,2	11224,2	9715,9	1,006	1,013	1,012
	TZVP	73699,8	11381,3	9858,9	0,987	0,999	0,997

<sup>a</sup> Los valores de las constantes experimentales de la formamida descritos en la referencia 6b son A = 72716,8847(62) MHz, B = 11373,5814(11) MHz, C = 9833,8812(11) MHz, en paréntesis error estándar en unidades del último dígito.

**Tabla A.2.** Constantes de rotación “ab initio” y ratio con las constantes experimentales para el complejo formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1a manteniendo la simetría plana.

Método	Base	A /MHz	B /MHz	C /MHz	A <sub>exp</sub> <sup>a</sup> /A <sub>teo</sub>	B <sub>exp</sub> <sup>a</sup> /B <sub>teo</sub>	C <sub>exp</sub> <sup>a</sup> /C <sub>teo</sub>
SVWN	6-31G	11107,7	5913,7	3859,1	1,011	0,776	0,844
	6-311++G(d,p)	11330,8	5567,0	3733,0	0,991	0,824	0,873
	6-311++G(3df,3pd)	11405,1	5567,3	3741,1	0,984	0,824	0,871
	cc-pVDZ	11292,1	5773,1	3820,1	0,994	0,795	0,853
	AUG-cc-pVDZ	11284,2	5601,0	3743,1	0,995	0,819	0,871
	TZVP	11355,3	5589,7	3745,8	0,989	0,821	0,870
PBE1PBE	6-31G	11059,9	5283,1	3575,3	1,015	0,868	0,911
	6-311++G(d,p)	11293,0	4807,6	3372,1	0,994	0,954	0,966
	6-311++G(3df,3pd)	11358,3	4788,2	3368,3	0,989	0,958	0,968
	cc-pVDZ	11234,6	5013,4	3466,5	0,999	0,915	0,940
	AUG-cc-pVDZ	11253,4	4832,2	3380,6	0,998	0,949	0,964
	TZVP	11313,5	4838,4	3389,0	0,992	0,948	0,962
BLYP	6-31G	10747,0	5108,0	3462,4	1,045	0,898	0,941
	6-311++G(d,p)	10993,6	4614,7	3250,3	1,021	0,994	1,003
	6-311++G(3df,3pd)	11071,2	4576,1	3237,8	1,014	1,002	1,006
	cc-pVDZ	10936,3	4879,8	3374,2	1,027	0,940	0,966
	AUG-cc-pVDZ	10960,9	4641,0	3260,5	1,024	0,988	0,999
	TZVP	11007,5	4638,5	3263,4	1,020	0,989	0,999
B3LYP	6-31G	10969,3	5150,1	3504,7	1,024	0,891	0,930
	6-311++G(d,p)	11209,6	4686,9	3305,0	1,002	0,979	0,986
	6-311++G(3df,3pd)	11288,3	4648,9	3292,8	0,995	0,987	0,990
	cc-pVDZ	11146,1	4910,3	3408,7	1,007	0,934	0,956
	AUG-cc-pVDZ	11175,3	4705,1	3311,1	1,005	0,975	0,984
	TZVP	11230,8	4710,2	3318,4	1,000	0,974	0,982
MP2	6-31G	10724,7	4777,8	3305,3	1,047	0,960	0,986
	6-311++G(d,p)	11129,2	4636,7	3273,1	1,009	0,989	0,996
	6-311++G(3df,3pd)	11246,4	4744,8	3337,0	0,998	0,967	0,977
	cc-pVDZ	11043,3	4783,0	3337,5	1,017	0,959	0,976
	AUG-cc-pVDZ	11031,1	4730,2	3310,6	1,018	0,970	0,984
	TZVP	11191,4	4666,6	3293,3	1,003	0,983	0,990

<sup>a</sup> Los valores de las constantes experimentales del complejo formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1a descritos en la referencia 6b son A = 11227,9330(23) MHz, B = 4586,9623(16) MHz, C = 3258,8277(12) MHz, en paréntesis error estándar en unidades del último dígito.

**Tabla A.3.** Constantes de rotación “ab initio” y ratio con las constantes experimentales para el complejo formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1a en la simetría no plana.

Método	Base	A /MHz	B /MHz	C /MHz	A <sub>exp</sub> <sup>a</sup> /A <sub>teo</sub>	B <sub>exp</sub> <sup>a</sup> /B <sub>teo</sub>	C <sub>exp</sub> <sup>a</sup> /C <sub>teo</sub>
SVWN	6-31G	11066,3	5832,2	3835,1	1,015	0,786	0,850
	6-311++G(d,p)	11301,4	5518,8	3724,9	0,994	0,831	0,875
	6-311++G(3df,3pd)	11368,7	5516,8	3739,1	0,988	0,831	0,872
	cc-pVDZ	11215,2	5660,3	3806,0	1,001	0,810	0,856
	AUG-cc-pVDZ	11257,3	5553,1	3742,9	0,997	0,826	0,871
	TZVP	11319,8	5531,2	3736,4	0,992	0,829	0,872
PBE1PBE	6-31G	11012,6	5213,3	3553,2	1,020	0,880	0,917
	6-311++G(d,p)	11250,0	4770,7	3363,0	0,998	0,961	0,969
	6-311++G(3df,3pd)	11304,1	4759,3	3368,2	0,993	0,964	0,968
	cc-pVDZ	11145,6	4936,0	3456,2	1,007	0,929	0,943
	AUG-cc-pVDZ	11210,6	4803,1	3378,5	1,002	0,955	0,965
	TZVP	11261,0	4800,7	3382,5	0,997	0,955	0,963
BLYP	6-31G	10670,7	4992,6	3427,4	1,052	0,919	0,951
	6-311++G(d,p)	10950,8	4588,0	3246,3	1,025	1,000	1,004
	6-311++G(3df,3pd)	11017,1	4546,7	3236,1	1,019	1,009	1,007
	cc-pVDZ	10843,6	4808,8	3369,2	1,035	0,954	0,967
	AUG-cc-pVDZ	10932,1	4614,8	3256,6	1,027	0,994	1,001
	TZVP	10946,7	4594,8	3255,1	1,026	0,998	1,001
B3LYP	6-31G	10915,4	5076,1	3481,6	1,029	0,904	0,936
	6-311++G(d,p)	11170,9	4659,7	3299,2	1,005	0,984	0,988
	6-311++G(3df,3pd)	11236,8	4623,7	3291,4	0,999	0,992	0,990
	cc-pVDZ	11052,3	4832,3	3397,2	1,016	0,949	0,959
	AUG-cc-pVDZ	11151,7	4682,6	3306,9	1,007	0,980	0,985
	TZVP	11180,7	4675,4	3311,6	1,004	0,981	0,984
MP2	6-31G	10683,2	4710,1	3281,1	1,051	0,974	0,993
	6-311++G(d,p)	11067,5	4628,0	3279,4	1,014	0,991	0,994
	cc-pVDZ	10956,1	4730,7	3337,7	1,025	0,970	0,976
	AUG-cc-pVDZ	11006,5	4702,4	3304,6	1,020	0,975	0,986
	TZVP	11112,2	4678,6	3311,0	1,010	0,980	0,984

<sup>a</sup> Los valores de las constantes experimentales del complejo formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1a descritos en la referencia 6b son A = 11227,9330(23) MHz, B = 4586,9623(16) MHz, C = 3258,8277(12) MHz, en paréntesis error estándar en unidades del último dígito.

**Tabla A.4.** Constantes de rotación “ab initio” y ratio con las constantes experimentales para el complejo formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1b.

Método	Base	A /MHz	B /MHz	C /MHz	A <sub>exp</sub> <sup>a</sup> /A <sub>teo</sub>	B <sub>exp</sub> <sup>a</sup> /B <sub>teo</sub>	C <sub>exp</sub> <sup>a</sup> /C <sub>teo</sub>
SVWN	6-31G	21101,9	3393,8	2923,6	1,240	0,791	0,832
	6-311++G(d,p)	23623,4	3177,3	2800,6	1,108	0,844	0,869
	6-311++G(3df,3pd)	24235,2	3149,9	2787,7	1,080	0,852	0,873
	cc-pVDZ	21601,5	3265,6	2865,2	1,212	0,822	0,849
	AUG-cc-pVDZ	23916,8	3151,2	2784,4	1,094	0,851	0,874
	TZVP	23453,9	3187,3	2806,0	1,116	0,842	0,867
PBE1PBE	6-31G	23005,6	2967,5	2644,7	1,138	0,904	0,920
	6-311++G(d,p)	27888,4	2691,5	2454,6	0,938	0,997	0,992
	6-311++G(3df,3pd)	28688,1	2674,5	2446,5	0,912	1,003	0,995
	cc-pVDZ	22557,4	2948,3	2630,9	1,160	0,910	0,925
	AUG-cc-pVDZ	26889,3	2735,9	2483,3	0,973	0,981	0,980
	TZVP	27135,9	2729,7	2480,2	0,964	0,983	0,981
BLYP	6-31G	22157,4	2857,9	2551,0	1,181	0,939	0,954
	6-311++G(d,p)	34313,8	2374,8	2221,1	0,763	1,130	1,096
	6-311++G(3df,3pd)	34021,3	2398,0	2240,4	0,769	1,119	1,086
	cc-pVDZ	21741,4	2908,7	2565,5	1,204	0,922	0,949
	AUG-cc-pVDZ	29801,0	2505,9	2311,5	0,878	1,071	1,053
	TZVP	29586,0	2507,3	2311,4	0,885	1,070	1,053
B3LYP	6-31G	22964,7	2904,5	2594,9	1,140	0,924	0,938
	6-311++G(d,p)	30888,6	2535,9	2343,5	0,847	1,058	1,039
	6-311++G(3df,3pd)	31515,6	2529,3	2341,4	0,830	1,061	1,040
	cc-pVDZ	22574,3	2896,4	2590,2	1,159	0,926	0,940
	AUG-cc-pVDZ	27935,1	2648,6	2419,3	0,937	1,013	1,006
	TZVP	28583,6	2621,0	2400,8	0,916	1,024	1,014
MP2	6-31G	21983,8	2789,5	2489,2	1,190	0,962	0,978
	6-311++G(d,p)	25978,7	2692,5	2439,7	1,007	0,996	0,998
	6-311++G(3df,3pd)	26011,1	2753,1	2489,6	1,006	0,975	0,978
	cc-pVDZ	22158,1	2896,0	2561,2	1,181	0,926	0,950
	AUG-cc-pVDZ	24387,6	2772,6	2489,6	1,073	0,968	0,978
	TZVP	25780,5	2720,1	2460,5	1,015	0,986	0,989

<sup>a</sup> Los valores de las constantes experimentales del complejo formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1b descritos en la referencia 6b para el estado de vibración fundamental son A = 26170,8(61) MHz, B = 2682,97653(65) MHz, C = 2433,84992(64) MHz, en paréntesis error estándar en unidades del último dígito.

**Tabla A.5.** Constantes de rotación “ab initio” y ratio con las constantes experimentales para el complejo formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1c.

Método	Base	A /MHz	B /MHz	C /MHz	A <sub>exp</sub> /A <sub>teo</sub>	B <sub>exp</sub> <sup>a</sup> /B <sub>teo</sub>	C <sub>exp</sub> <sup>a</sup> /C <sub>teo</sub>
SVWN	6-31G	31914,0	2470,9	2321,1	-	0,844	0,840
	6-311++G(d,p)	35941,5	2275,0	2162,0	-	0,916	0,902
	6-311++G(3df,3pd)	34983,6	2293,9	2175,2	-	0,909	0,896
	cc-pVDZ	23614,4	2760,1	2500,3	-	0,755	0,780
	AUG-cc-pVDZ	34862,7	2288,5	2169,9	-	0,911	0,899
	TZVP	35321,1	2294,6	2177,4	-	0,909	0,895
PBE1PBE	6-31G	36478,4	2242,9	2135,9	-	0,929	0,913
	6-311++G(d,p)	37737,4	2083,4	1992,8	-	1,001	0,978
	6-311++G(3df,3pd)	37383,4	2073,1	1982,3	-	1,006	0,984
	cc-pVDZ	36138,2	2169,9	2066,5	-	0,961	0,944
	AUG-cc-pVDZ	37592,0	2063,7	1974,9	-	1,010	0,987
	TZVP	37376,4	2099,4	2006,5	-	0,993	0,972
BLYP	6-31G	33946,8	2192,7	2081,6	-	0,951	0,937
	6-311++G(d,p)	36334,7	2007,2	1919,0	-	1,039	1,016
	6-311++G(3df,3pd)	39389,5	1957,5	1881,4	-	1,065	1,036
	cc-pVDZ	36882,8	2080,8	1986,4	-	1,002	0,982
	AUG-cc-pVDZ	39099,2	1953,0	1876,7	-	1,067	1,039
	TZVP	37253,4	2019,9	1933,7	-	1,032	1,008
B3LYP	6-31G	36279,0	2202,4	2098,5	-	0,947	0,929
	6-311++G(d,p)	40412,7	2022,1	1943,4	-	1,031	1,003
	6-311++G(3df,3pd)	36223,9	2043,6	1952,0	-	1,020	0,999
	cc-pVDZ	30007,3	2257,0	2119,7	-	0,924	0,920
	AUG-cc-pVDZ	38424,2	2013,0	1930,1	-	1,036	1,010
	TZVP	38112,2	2054,9	1967,9	-	1,014	0,991
MP2	6-31G	36630,2	2092,6	1999,6	-	0,996	0,975
	6-311++G(d,p)	35340,3	2072,1	1978,6	-	1,006	0,985
	6-311++G(3df,3pd)	36169,4	2080,2	1985,2	-	1,002	0,982
	cc-pVDZ	35197,9	2118,2	2019,7	-	0,984	0,965
	AUG-cc-pVDZ	35978,4	2054,8	1961,5	-	1,015	0,994
	TZVP	34752,1	2090,7	1995,1	-	0,997	0,977

<sup>a</sup> Los valores de las constantes experimentales del complejo formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1c descritos en la referencia 6b para el estado de rotación interna denominado B, son B = 2083,6092(141) MHz, C = 1949,3169(136) MHz, en paréntesis error estándar en unidades del último dígito.

**Tabla A.6.** Constantes de rotación “ab initio” y ratio con las constantes experimentales para el complejo formamida-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> en la conformación 2a.

Método	Base	A /MHz	B /MHz	C /MHz	A <sub>exp</sub> <sup>a</sup> /A <sub>teo</sub>	B <sub>exp</sub> <sup>a</sup> /B <sub>teo</sub>	C <sub>exp</sub> <sup>a</sup> /C <sub>teo</sub>
SVWN	6-31G	4992,6	3230,7	1981,1	0,878	0,814	0,833
	6-311++G(d,p)	4863,6	3065,2	1895,8	0,901	0,858	0,871
	6-311++G(3df,3pd)	4882,7	3076,1	1904,8	0,898	0,855	0,867
	cc-pVDZ	4901,7	3144,5	1951,2	0,894	0,837	0,846
	AUG-cc-pVDZ	4869,6	3078,8	1903,8	0,900	0,854	0,867
	TZVP	4880,7	3084,5	1907,8	0,898	0,853	0,865
PBE1PBE	6-31G	4754,3	2965,6	1841,3	0,922	0,887	0,897
	6-311++G(d,p)	4504,2	2722,0	1707,9	0,973	0,966	0,967
	6-311++G(3df,3pd)	4531,5	2741,4	1720,8	0,968	0,960	0,960
	cc-pVDZ	4574,4	2813,1	1765,0	0,958	0,935	0,935
	AUG-cc-pVDZ	4519,9	2740,9	1719,1	0,970	0,960	0,960
	TZVP	4532,4	2746,7	1723,2	0,967	0,958	0,958
BLYP	6-31G	4608,3	2871,6	1785,1	0,951	0,916	0,925
	6-311++G(d,p)	4364,3	2627,0	1650,2	1,005	1,001	1,001
	6-311++G(3df,3pd)	4382,9	2637,7	1658,4	1,000	0,997	0,996
	cc-pVDZ	4464,6	2755,0	1728,8	0,982	0,955	0,955
	AUG-cc-pVDZ	4393,5	2655,3	1666,6	0,998	0,991	0,991
	TZVP	4386,4	2648,6	1664,3	1,000	0,993	0,992
B3LYP	6-31G	4679,1	2901,9	1805,7	0,937	0,906	0,914
	6-311++G(d,p)	4426,9	2660,9	1672,0	0,990	0,989	0,988
	cc-pVDZ	4510,4	2764,3	1736,8	0,972	0,952	0,951
	AUG-cc-pVDZ	4444,4	2681,2	1683,5	0,986	0,981	0,981
	TZVP	4450,3	2681,0	1685,0	0,985	0,981	0,980
	MP2	6-31G	4447,5	2692,5	1690,1	0,986	0,977
	6-311++G(d,p)	4398,5	2642,6	1661,6	0,997	0,995	0,994
	6-311++G(3df,3pd)	4465,9	2698,1	1694,0	0,982	0,975	0,975
	cc-pVDZ	4448,0	2708,0	1704,7	0,986	0,971	0,969
	TZVP	4452,3	2676,4	1682,8	0,985	0,983	0,981

<sup>a</sup> Los valores de las constantes experimentales del complejo formamida-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> en la conformación 2a descritos en la referencia 6b son A = 4384,3559(50) MHz, B = 2630,4957(16) MHz, C = 1651,1140(13) MHz, en paréntesis error estándar en unidades del último dígito.

Anexo – Tablas de resultados

**Tabla A.7.** Frecuencias experimentales de diferentes transiciones de rotación de la formamida y predicciones a partir de los resultados obtenidos mediante cálculos “ab initio” de la tabla 3.2 del capítulo 3.

Transición								Frecuencias /MHz						
J'	K <sub>-1</sub> '	K <sub>+1</sub> '	J''	K <sub>-1</sub> ''	K <sub>+1</sub> ''	F'	F''	Experimental <sup>a</sup>	B3LYP/B1 <sup>b</sup>	B3LYP/B2	PBE1PBE/B1	PBE1PBE/B2	MP2/B1	MP2/B2
1	0	1	0	0	0	0	1	21206,4501	21152,50	21195,23	21316,56	21351,50	21059,38	21138,82
						2	1	21207,3351	21153,27	21196,00	21317,30	21352,24	21060,13	21139,57
						1	1	21207,9211	21153,79	21196,51	21317,80	21352,74	21060,64	21140,07
1	1	1	2	0	2	0	1	18955,6294	19934,10	20053,36	19825,77	19945,56	19736,88	19876,95
						1	2	18956,0248	19934,43	20053,61	19826,08	19945,90	19737,18	19877,28
						2	3	18956,1226	19934,51	20053,78	19826,17	19945,97	19737,27	19877,36
						1	1	18957,0472	19935,31	20053,92	19826,94	19946,75	19738,04	19878,15
						2	2	18955,4759	19933,94	20054,65	19825,61	19945,42	19736,71	19876,80
3	1	2	3	1	3	4	4	9237,0253	9079,47	9088,20	9181,80	9186,22	9052,76	9078,94
						3	3	9235,1191	9077,82	9086,70	9180,21	9184,61	9051,16	9077,33
						2	2	9237,7104	9080,05	9088,72	9182,36	9186,79	9053,31	9079,51
						4	3	9235,5792	9078,21	9087,02	9180,59	9185,00	9051,54	9077,71
						3	2	9237,0847	9079,52	9088,29	9181,85	9186,26	9052,81	9078,99
						3	4	9236,5667	9079,08	9087,88	9181,43	9185,83	9052,38	9078,56
						2	3	9235,7403	9078,35	9087,13	9180,72	9185,13	9051,67	9077,84
4	1	3	4	1	4	5	5	15392,4964	15130,58	15145,15	15301,10	15308,46	15086,05	15129,70
						4	4	15390,5453	15128,89	15143,62	15299,46	15306,81	15084,42	15128,04
						3	3	15393,0155	15131,01	15145,54	15301,52	15308,89	15086,47	15130,12
						5	4	15390,9381	15129,22	15143,88	15299,78	15307,14	15084,74	15128,37
						4	3	15392,5192	15130,60	15145,22	15301,11	15308,47	15086,07	15129,71

<sup>a</sup> Valores según referencia 6b. <sup>b</sup> B1 se refiere a la Base 6-311++G(d,p), B2 se refiere a la Base TZVP.

Anexo – Tablas de resultados

**Tabla A.8.** Frecuencias experimentales de diferentes transiciones de rotación del complejo formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1a manteniendo la simetría plana, y predicciones a partir de los resultados obtenidos mediante cálculos “ab initio” recogidos en la tabla 3.8 del capítulo 3.

Transición								Frecuencias /MHz						
J'	K <sub>-1</sub> '	K <sub>+1</sub> '	J''	K <sub>-1</sub> ''	K <sub>+1</sub> ''	F'	F''	Experimental <sup>a</sup>	B3LYP/B1 <sup>b</sup>	B3LYP/B2	PBE1PBE/B1	PBE1PBE/B2	MP2/B1	MP2/B2
1	0	1	0	0	0	0	1	7845,0870	-	-	-	-	-	-
						2	1	7845,6970	7991,91	8028,57	8179,60	8227,39	7909,72	7959,87
						1	1	7846,0890	7992,27	8028,93	8179,94	8227,73	7910,07	7960,23
1	1	1	0	0	0	0	1	14485,6730	14513,75	14548,40	14664,23	14701,73	14401,41	14483,88
						2	1	14486,5900	14514,53	14549,18	14665,00	14702,49	14402,17	14484,64
						1	1	14487,1990	14515,06	14549,71	14665,51	14703,00	14402,68	14485,15
1	1	0	1	0	1	1	1	7967,8790	7903,52	7911,36	7919,97	7923,52	7855,12	7897,04
						1	2	7968,2670	7903,87	7911,72	7920,31	7923,86	7855,47	7897,39
						2	1	7968,8810	7904,40	7912,24	7920,82	7924,36	7855,98	7897,90
						2	2	7969,2790	7904,75	7912,59	7921,15	7924,70	7856,32	7898,25
						0	1	7970,3980	7905,72	7913,55	7922,09	7925,63	7857,26	7899,19
2	0	2	1	0	1	1	1	15510,5670	15786,05	15856,65	16145,66	16237,02	15625,78	15724,35
						2	1	15511,4690	15786,85	15857,45	16146,43	16237,80	15626,57	15725,15
						2	2	15511,8680	15787,21	15857,81	16146,77	16238,15	15626,92	15725,50
						3	2	15511,2880	15786,69	15857,29	16146,27	16237,64	15626,41	15724,99
2	1	2	1	1	1	1	1	14361,8330	14600,87	14664,36	14922,66	15004,39	14454,77	14545,46
						3	2	14363,0500	14601,92	14665,40	14923,67	15005,40	14455,80	14546,48
						1	0	14363,3633	14602,19	14665,66	14923,93	15005,65	14456,05	14546,73
						2	1	14363,5160	14602,34	14665,81	14924,07	15005,80	14456,21	14546,90
						2	2	14364,1250	14602,87	14666,33	14924,58	15006,30	14456,72	14547,41



**Tabla A.8.** Continuación.

Transición							Frecuencias /MHz							
J'	K <sub>1</sub> '	K <sub>+1</sub> '	J''	K <sub>1</sub> ''	K <sub>+1</sub> ''	F'	F''	Experimental <sup>a</sup>	B3LYP/B1 <sup>b</sup>	B3LYP/B2	PBE1PBE/B1	PBE1PBE/B2	MP2/B1	MP2/B2
2	1	1	1	1	0	1	0	17018,1000	17364,81	17447,99	17793,87	17903,27	17182,20	17292,10
						3	2	17019,2590	17365,82	17449,00	17794,84	17904,24	17183,18	17293,10
						2	1	17019,6140	17366,13	17449,31	17795,14	17904,54	17183,50	17293,41

<sup>a</sup> Valores según referencia 6b. <sup>b</sup> B1 se refiere a la Base 6-311++G(d,p), B2 se refiere a la Base TZVP.

Anexo – Tablas de resultados

**Tabla A.9.** Frecuencias experimentales de diferentes transiciones de rotación del complejo formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1a en la simetría no plana, y predicciones a partir de los resultados obtenidos mediante cálculos “ab initio” recogidos en la tabla 3.9 del capítulo 3.

Transición								Frecuencias /MHz						
J'	K <sub>-1</sub> '	K <sub>+1</sub> '	J''	K <sub>-1</sub> ''	K <sub>+1</sub> ''	F'	F''	Experimental <sup>a</sup>	B3LYP/B1 <sup>b</sup>	B3LYP/B2	PBE1PBE/B1	PBE1PBE/B2	MP2/B1	MP2/B2
1	0	1	0	0	0	0	1	7845,0870	7958,35	7986,46	8133,17	8182,64	-	-
						2	1	7845,6970	7958,87	7986,98	8133,67	8183,13	7907,35	7989,60
						1	1	7846,0890	7959,22	7987,32	8134,00	8183,46	7907,66	7989,91
1	1	1	0	0	0	0	1	14485,6730	14469,24	14491,48	14612,13	14642,57	14345,99	14422,41
						2	1	14486,5900	14470,03	14492,26	14612,89	14643,34	14346,74	14423,15
						1	1	14487,1990	14470,56	14492,78	14613,40	14643,84	14347,24	14423,65
1	1	0	1	0	1	1	1	7967,8790	7870,69	7868,06	7886,05	7877,52	7787,17	7800,28
						1	2	7968,2670	7871,04	7868,41	7886,38	7877,85	7787,48	7800,59
						2	1	7968,8810	7871,56	7868,93	7886,89	7878,36	7787,98	7801,08
						2	2	7969,2790	7871,91	7869,27	7887,22	7878,69	7788,29	7801,40
						0	1	7970,3980	7872,87	7870,23	7888,15	7879,61	7789,20	7802,30
2	0	2	1	0	1	1	1	15510,5670	15725,42	15780,61	16061,33	16156,82	15623,68	15782,94
						2	1	15511,4690	15726,20	15781,39	16062,09	16157,58	15624,41	15783,66
						2	2	15511,8680	15726,55	15781,74	16062,42	16157,90	15624,72	15783,97
						3	2	15511,2880	15726,04	15781,23	16061,93	16157,42	15624,26	15783,51
2	1	2	1	1	1	1	1	14361,8330	14556,17	14609,16	14858,54	14946,99	14465,02	14610,59
						3	2	14363,0500	14557,22	14610,19	14859,55	14948,00	14466,01	14611,57
						1	0	14363,3633	14557,49	14610,46	14859,82	14948,26	14466,27	14611,83
						2	1	14363,5160	14557,63	14610,60	14859,94	14948,39	14466,38	14611,94
						2	2	14364,1250	14558,16	14611,12	14860,45	14948,89	14466,88	14612,43

**Tabla A.9.** Continuación.

Transición								Frecuencias /MHz						
J'	K <sub>-1</sub> '	K <sub>+1</sub> '	J''	K <sub>-1</sub> ''	K <sub>+1</sub> ''	F'	F''	Experimental <sup>a</sup>	B3LYP/B1 <sup>b</sup>	B3LYP/B2	PBE1PBE/B1	PBE1PBE/B2	MP2/B1	MP2/B2
2	1	1	1	1	0	1	0	17018,1000	17277,37	17336,83	17674,24	17783,66	17162,55	17346,00
						3	2	17019,2590	17278,36	17337,81	17675,20	17784,61	17163,47	17346,92
						2	1	17019,6140	17278,67	17338,12	17675,49	17784,90	17163,75	17347,19

<sup>a</sup> Valores según referencia 6b. <sup>b</sup> B1 se refiere a la Base 6-311++G(d,p), B2 se refiere a la Base TZVP.

Anexo – Tablas de resultados

**Tabla A.10.** Frecuencias experimentales de diferentes transiciones de rotación del complejo formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1b, y predicciones a partir de los resultados obtenidos mediante cálculos “ab initio” recogidos en la tabla 3.10 del capítulo 3.

Transición								Frecuencias /MHz						
J'	K <sub>-1</sub> '	K <sub>+1</sub> '	J''	K <sub>-1</sub> ''	K <sub>+1</sub> ''	F'	F''	Experimental <sup>a</sup>	B3LYP/B1 <sup>b</sup>	B3LYP/B2	PBE1PBE/B1	PBE1PBE/B2	MP2/B1	MP2/B2
2	0	2	1	0	1	1	1	10230,5030	9756,99	10041,46	10289,70	10417,08	10261,50	10358,11
						3	2	10231,3975	9757,78	10042,24	10290,46	10417,83	10262,27	10358,87
						2	1	10231,4502	9757,82	10042,28	10290,51	10417,88	10262,32	10358,91
						1	0	10231,8964	9758,23	10042,67	10290,89	10418,26	10262,70	10359,30
						2	2	10232,0047	9758,32	10042,76	10290,98	10418,35	10262,80	10359,39
2	1	2	1	1	1	1	1	9984,1771	9565,20	9822,31	10054,12	10169,11	10010,34	10100,31
						3	2	9985,3461	9566,25	9823,37	10055,13	10170,14	10011,36	10101,34
						1	0	9985,4813	9566,38	9823,52	10055,27	10170,28	10011,49	10101,48
						2	1	9985,9831	9566,81	9823,92	10055,68	10170,67	10011,90	10101,88
						2	2	9986,4997	9567,28	9824,40	10056,14	10171,14	10012,36	10102,35
2	1	1	1	1	0	2	1	10484,1465	9951,60	10264,22	10529,44	10669,66	10517,61	10621,09
						3	2	10483,6318	9951,14	10263,77	10529,00	10669,22	10517,17	10620,64
3	0	3	2	0	2	2	2	15340,9148	14633,54	15059,18	15430,86	15621,32	15387,61	15532,18
						4	3	15341,7499	14634,27	15059,90	15431,57	15622,03	15388,32	15532,89
						3	2	15341,7950	14634,30	15059,93	15431,60	15622,06	15388,36	15532,92
						2	1	15341,8699	14634,37	15060,00	15431,67	15622,12	15388,42	15532,98
						3	3	15342,3921	14634,83	15060,46	15432,12	15622,57	15388,88	15533,44

**Tabla A.10.** Continuación.

Transición							Frecuencias /MHz							
J'	K <sub>1</sub> '	K <sub>+1</sub> '	J''	K <sub>1</sub> ''	K <sub>+1</sub> ''	F'	F''	Experimental <sup>a</sup>	B3LYP/B1 <sup>b</sup>	B3LYP/B2	PBE1PBE/B1	PBE1PBE/B2	MP2/B1	MP2/B2
3	1	3	2	1	2	2	2	14974,9525	14347,46	14732,88	15080,40	15252,75	15014,49	15149,37
						4	3	14976,5896	14348,92	14734,34	15081,81	15254,17	15015,91	15150,80
						2	1	14976,7534	14349,07	14734,49	15081,96	15254,31	15016,06	15150,95
						3	2	14976,7907	14349,09	14734,51	15081,99	15254,34	15016,08	15150,97
						3	3	14977,9441	14350,13	14735,55	15082,99	15255,34	15017,09	15151,98
*3	1	2	2	1	1	2	1	15723,5577	14926,02	15394,68	15792,37	16002,54	15774,38	15929,50
						4	3	15723,7222	14926,16	15394,83	15792,51	16002,69	15774,52	15929,65
						3	2	15723,8551	14926,28	15394,95	15792,63	16002,80	15774,64	15929,77
4	0	4	3	0	3	5	4	20445,6577	19507,82	20073,42	20567,69	20820,50	20508,23	20700,37
						4	3	20445,6892	19507,84	20073,40	20567,72	20820,53	20508,26	20700,40
						3	2	20445,7136	19507,86	20073,38	20567,73	20820,55	20508,27	20700,41
*4	1	4	3	1	3	5	4	19965,9673	19130,81	19644,22	20107,22	20336,74	20018,90	20198,60
						4	3	19965,9673	19130,90	19644,31	20107,30	20336,83	20018,99	20198,69
						3	2	19965,8725	19130,90	19644,31	20107,30	20336,83	20018,99	20198,69
*4	1	3	3	1	2	5	4	20961,7056	19900,42	20524,81	21054,74	21334,69	21030,29	21236,98
						4	3	20961,6447	19900,47	20524,86	21054,79	21334,74	21030,34	21237,03

<sup>a</sup> Valores según referencia 6b. <sup>b</sup> B1 se refiere a la Base 6-311++G(d,p), B2 se refiere a la Base TZVP.

Anexo – Tablas de resultados

**Tabla A.11.** Frecuencias experimentales de diferentes transiciones de rotación del complejo formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1c, y predicciones a partir de los resultados obtenidos mediante cálculos “ab initio” recogidos en la tabla 3.11 del capítulo 3.

Transición								Frecuencias /MHz						
J'	K <sub>-1</sub> '	K <sub>+1</sub> '	J''	K <sub>-1</sub> ''	K <sub>+1</sub> ''	F'	F''	Experimental <sup>a</sup>	B3LYP/B1 <sup>b</sup>	B3LYP/B2	PBE1PBE/B1	PBE1PBE/B2	MP2/B1	MP2/B2
2	0	2	1	0	1	3	2	8065,4140	7930,83	8045,48	8152,24	8211,61	8101,15	8171,41
						2	1	8065,4457	7930,86	8045,51	8152,26	8211,63	8101,18	8171,43
						1	0	8065,8194	7931,18	8045,82	8152,57	8211,93	8101,48	8171,73
						2	2	8065,8984	7931,24	8045,88	8152,63	8212,00	8101,55	8171,79
3	0	3	2	0	2	4	3	12097,1328	11895,97	12067,85	12227,95	12316,98	12151,26	12256,61
						3	2	12097,1598	11895,99	12067,87	12227,97	12316,99	12151,28	12256,63
						2	1	12097,2235	11896,05	12067,93	12228,02	12317,05	12151,34	12256,68
4	0	4	3	0	3	5	4	16127,6225	15860,74	16089,74	16303,14	16421,79	16200,78	16341,18
						4	3	16127,6429	15860,76	16089,76	16303,15	16421,80	16200,79	16341,19
						3	2	16127,6742	15860,78	16089,78	16303,17	16421,82	16200,81	16341,21
5	0	5	4	0	4	6	5	20156,4886	19825,03	20111,01	20377,63	20525,86	20249,50	20424,91
						5	4	20156,5059	19825,04	20111,02	20377,64	20525,88	20249,51	20424,92
						4	3	20156,5175	19825,05	20111,03	20377,65	20525,88	20249,52	20424,93

<sup>a</sup> Valores según referencia 6b. <sup>b</sup> B1 se refiere a la Base 6-311++G(d,p), B2 se refiere a la Base TZVP.

Anexo – Tablas de resultados

**Tabla A.12.** Frecuencias experimentales de diferentes transiciones de rotación del complejo formamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 2a, y predicciones a partir de los resultados obtenidos mediante cálculos “ab initio” recogidos en la tabla 3.12 del capítulo 3.

Transición								Frecuencias /MHz						
J'	K <sub>-1</sub> '	K <sub>+1</sub> '	J''	K <sub>-1</sub> ''	K <sub>+1</sub> ''	F'	F''	Experimental <sup>a</sup>	B3LYP/B1 <sup>b</sup>	B3LYP/B2	PBE1PBE/B1	PBE1PBE/B2	MP2/B1	MP2/B2
1	1	1	0	0	0	0	1	6034,4731	6098,02	6134,51	6211,22	6254,71	6059,26	6134,25
						2	1	6035,3621	6098,81	6135,29	6211,98	6255,47	6060,01	6135,00
						1	1	6035,9643	6099,34	6135,81	6212,49	6255,98	6060,51	6135,50
2	0	2	1	0	1	1	1	8252,5156	8351,48	8414,37	8533,73	8609,06	8297,18	8402,83
						3	2	8253,2013	8352,05	8414,93	8534,28	8609,59	8297,72	8403,36
						1	0	8253,3144	8352,14	8415,02	8534,36	8609,67	8297,80	8403,44
						2	1	8253,5418	8352,34	8415,22	8534,56	8609,87	8297,99	8403,63
						2	2	8253,8521	8352,61	8415,48	8534,81	8610,11	8298,24	8403,88
2	1	2	1	1	1	1	1	7582,5183	7675,69	7735,01	7844,53	7915,25	-	-
						3	2	7583,6836	7676,69	7735,99	7845,49	7916,20	7627,26	7724,63
						2	1	7584,0676	7677,01	7736,30	7845,80	7916,49	7627,56	7724,93
						1	0	7584,0277	7677,01	7736,31	7845,81	7916,51	7627,56	7724,94
						2	2	7584,6691	7677,54	7736,82	7846,31	7917,00	-	-
2	1	1	1	1	0	1	0	9541,3454	9653,83	9727,13	9873,08	9962,46	9588,55	9711,07
						2	2	9541,7237	9654,14	9727,43	9873,36	9962,74	9588,83	9711,35
						1	1	9543,6469	9655,82	-	9874,97	9964,33	9590,41	-

**Tabla A.12.** Continuación.

Transición								Frecuencias /MHz						
J'	K <sub>-1</sub> '	K <sub>+1</sub> '	J''	K <sub>-1</sub> ''	K <sub>+1</sub> ''	F'	F''	Experimental <sup>a</sup>	B3LYP/B1 <sup>b</sup>	B3LYP/B2	PBE1PBE/B1	PBE1PBE/B2	MP2/B1	MP2/B2
3	0	3	2	0	2	2	2	11765,2450	11906,92	11995,50	12160,16	12265,31	11831,08	11981,28
						4	3	11766,2572	11907,78	11996,34	12160,99	12266,12	11831,88	11982,09
						2	1	11766,2664	11907,78	11996,35	12160,99	12266,12	11831,88	11982,09
						3	2	11766,6299	11908,10	11996,66	12161,29	12266,42	11832,18	11982,39
						3	3	11767,2842	11908,65	11997,20	12161,82	12266,95	11832,70	11982,91
3	1	3	2	1	2	2	2	11203,4105	11341,10	11428,25	11588,06	11691,63	11268,68	11412,38
						4	3	11204,8257	11342,31	11429,44	11589,22	11692,77	11269,81	11413,51
						2	1	11204,9569	11342,42	11429,55	11589,33	11692,88	11269,92	11413,62
						3	2	11205,0381	11342,49	11429,62	11589,39	11692,94	11269,98	11413,68
						3	3	11206,0279	11343,34	11430,45	11590,21	11693,74	11270,78	11414,48
3	1	2	2	1	1	3	3	14077,1739	14242,81	14349,92	14561,95	14692,08	14147,24	14327,68
						2	1	14077,4120	14243,03	14350,14	14562,16	14692,29	14147,45	14327,89
						4	3	14077,6160	14243,20	14350,31	14562,33	14692,46	14147,61	14328,06
						3	2	14077,8186	14243,38	14350,48	14562,50	14692,62	14147,77	14328,22
						2	2	14078,4200	14243,91	14351,01	14563,01	14693,13	14148,28	14328,72
4	0	4	3	0	3	5	4	15008,3981	15190,67	15304,18	15511,71	15645,88	15094,86	15286,49
						3	2	15008,4335	15190,69	15304,20	15511,73	15645,90	15094,88	15286,51
						4	3	15008,6684	15190,91	15304,41	15511,94	15646,10	15095,09	15286,71
4	1	4	3	1	3	5	4	14695,1963	14875,81	14989,65	15196,89	15331,77	14781,39	14969,69
						3	2	14695,2636	14875,87	14989,71	15196,94	15331,83	14781,44	14969,75
						4	3	14695,3608	14875,95	14989,79	15197,02	15331,91	14781,52	14969,82

<sup>a</sup> Valores según referencia 6b. <sup>b</sup> B1 se refiere a la Base 6-311++G(d,p), B2 se refiere a la Base TZVP.



Anexo – Tablas de resultados

**Tabla A.13.** Frecuencias experimentales de diferentes transiciones de rotación del complejo trans N-Metilformamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1a, y predicciones a partir de los resultados obtenidos mediante cálculos “ab initio” recogidos en la tabla 3.13 del capítulo 3.

Transición								Frecuencias /MHz						
J'	K <sub>1</sub> '	K <sub>+1</sub> '	J''	K <sub>1</sub> ''	K <sub>+1</sub> ''	F'	F''	Experimental <sup>a</sup>	B3LYP/B1 <sup>b</sup>	B3LYP/B2	PBE1PBE/B1	PBE1PBE/B2	MP2/B1	MP2/B2
2	0	2	1	0	1	1	1	9523,0201	9509,36	9506,66	9462,26	9509,81	9798,17	9692,19
						3	2	9523,9799	9510,22	9507,52	9463,09	9510,65	9798,82	9692,98
						2	1	9524,2070	9510,42	9507,72	9463,28	9510,85	9798,99	9693,16
						1	0	9524,3614	9510,56	9507,87	9463,41	9510,99	9799,05	9693,30
						2	2	9524,7409	9510,90	9508,21	9463,74	9511,32	9799,34	9693,60
2	1	2	1	1	1	1	1	8806,5529	8785,97	8785,16	8743,16	8788,24	9066,25	8958,01
						3	2	8807,7899	8787,02	8786,19	8744,21	8789,27	9067,16	8958,97
						1	0	8807,9734	8787,16	8786,33	8744,37	8789,42	9067,35	8959,10
						2	1	8808,3998	8787,57	8786,74	8744,73	8789,80	9067,57	8959,48
						2	2	8808,9704	8788,05	8787,21	8745,22	8790,28	9068,01	8959,92
2	1	1	1	1	0	1	0	10518,9368	10538,34	10533,55	10476,23	10531,22	10854,65	10731,30
						2	2	10519,6556	10538,99	10534,19	10476,84	10531,84	10855,10	10731,90
						3	2	10520,2664	10539,50	10534,69	10477,36	10532,35	10855,57	10732,40
						2	1	10520,7568	10539,95	10535,14	10477,78	10532,79	10855,89	10732,80
						1	1	10521,7036	10540,75	10535,93	10478,59	10533,57	10856,63	10733,50
3	0	3	2	0	2	4	3	13958,7466	13911,27	13907,58	13851,719	13917,89	14324,49	14185,50
						2	1	13958,7986	13911,33	13907,63	13851,767	13917,94	14324,51	14185,50
						3	2	13959,0316	13911,53	13907,84	13851,967	13918,14	14324,71	14185,70
						3	3	13959,7953	13912,21	13908,52	13852,62	13918,80	14325,23	14186,30

**Tabla A.13.** Continuación.

Transición								Frecuencias /MHz						
J'	K <sub>-1</sub> '	K <sub>+1</sub> '	J''	K <sub>-1</sub> ''	K <sub>+1</sub> ''	F'	F''	Experimental <sup>a</sup>	B3LYP/B1 <sup>b</sup>	B3LYP/B2	PBE1PBE/B1	PBE1PBE/B2	MP2/B1	MP2/B2
3	1	3	2	1	2	4	3	13130,2603	13092,10	13090,94	13030,83	13097,06	13507,04	13350,13
						2	1	13130,4165	13092,23	13091,07	13030,96	13097,19	13507,15	13350,25
						3	2	13130,5135	13092,32	13091,16	13031,04	13097,27	13507,21	13350,33
3	1	2	2	1	1	3	3	15683,7096	15703,36	15696,23	15614,09	15694,78	16170,39	15993,12
						2	1	15683,9300	15703,53	15696,39	15614,27	15694,95	16170,58	15993,27
						4	3	15684,1235	15703,70	15696,55	15614,44	15695,11	16170,72	15993,42
						3	2	15684,3199	15703,87	15696,73	15614,61	15695,29	16170,86	15993,58
						2	2	15684,8759	15704,33	15697,17	15615,08	15695,74	16171,31	15994,00
3	2	2	2	2	1	4	3	14495,7915	14494,92	14490,70	14416,20	14491,24	14942,07	14768,55
						3	2	14496,3676	14495,44	14491,21	14416,70	14491,75	14942,45	14769,03
						2	1	14495,4634	14495,44	14491,21	14416,70	14491,75	14942,45	14769,03
3	2	1	2	2	0	4	3	15032,9174	15078,66	15073,91	14980,78	15064,69	15559,73	15351,73
						3	2	15033,2296	15078,94	15074,19	14981,04	15064,96	15559,89	15351,99
						2	1	15032,6449	15079,48	15074,73	14981,57	15065,49	15560,38	15352,49
4	1	4	3	1	3	5	4	17373,5405	17312,56	17311,17	17235,15	17321,46	17858,22	17656,48
						3	2	17373,6268	17312,63	17311,25	17235,23	17321,54	17858,28	17656,55
						4	3	17373,7058	17312,70	17311,32	17235,30	17321,61	17858,34	17656,62
						4	4	17375,1386	17313,96	17312,56	17236,52	17322,83	17859,36	17657,76

<sup>a</sup> Valores según referencia 7. <sup>b</sup> B1 se refiere a la Base 6-311++G(d,p), B2 se refiere a la Base TZVP.

Anexo – Tablas de resultados

**Tabla A.14.** Frecuencias experimentales de diferentes transiciones de rotación del complejo trans N-Metilformamida-H<sub>2</sub>O en la conformación 1b, y predicciones a partir de los resultados obtenidos mediante cálculos “ab initio” recogidos en la tabla 3.14 del capítulo 3.

Transición								Frecuencias /MHz						
J'	K <sub>-1</sub> '	K <sub>+1</sub> '	J''	K <sub>-1</sub> ''	K <sub>+1</sub> ''	F'	F''	Experimental <sup>a</sup>	B3LYP/B1 <sup>b</sup>	B3LYP/B2	PBE1PBE/B1	PBE1PBE/B2	MP2/B1	MP2/B2
3	0	3	2	0	2	2	2	9831,8015	9358,29	9576,68	9753,67	9853,77	9854,38	9782,05
						4	3	9832,6312	9359,00	9577,38	9754,36	9854,46	9855,02	9782,74
						3	2	9832,6656	9359,02	9577,41	9754,39	9854,48	9855,04	9782,76
						2	1	9832,7435	9359,09	9577,48	9754,46	9854,55	9855,10	9782,83
						3	3	9833,2691	9359,54	9577,92	9754,90	9854,99	9855,51	9783,26
4	0	4	3	0	3	3	3	13105,6578	12475,60	12766,45	13002,21	13135,49	13136,06	13039,75
						5	4	13106,4689	12476,29	12767,14	13002,90	13136,16	13136,68	13040,42
						4	3	13106,5004	12476,32	12767,16	13002,92	13136,19	13136,71	13040,44
						3	2	13106,5190	12476,34	12767,18	13002,94	13136,21	13136,72	13040,46
						4	4	13107,1378	12476,86	12767,70	13003,46	13136,72	13137,20	13040,97
5	0	5	4	0	4	6	5	16377,1179	15591,55	15954,57	16248,91	16415,19	16415,48	16295,32
						5	4	16377,1479	15591,57	15954,59	16248,93	16415,21	16415,50	16295,35
						4	3	16377,1479	15591,58	15954,59	16248,93	16415,22	16415,50	16295,35
3	1	3	2	1	2	2	2	9634,1079	9194,30	9402,65	9573,11	9668,29	9668,35	9595,21
						4	3	9635,8604	9195,79	9404,15	9574,56	9669,74	9669,74	9596,65
						2	1	9636,0384	9195,95	9404,31	9574,71	9669,90	9669,89	9596,80
						3	2	9636,0683	9195,97	9404,32	9574,73	9669,91	9669,90	9596,81
						3	3	9637,3056	9197,03	9405,38	9575,76	9670,94	9670,89	9597,84

Anexo – Tablas de resultados

**Tabla A.14.** Continuación.

Transición								Frecuencias /MHz						
J'	K <sub>-1</sub> '	K <sub>+1</sub> '	J''	K <sub>-1</sub> ''	K <sub>+1</sub> ''	F'	F''	Experimental <sup>a</sup>	B3LYP/B1 <sup>b</sup>	B3LYP/B2	PBE1PBE/B1	PBE1PBE/B2	MP2/B1	MP2/B2
3	1	2	2	1	1	2	1	10034,2453	9525,45	9754,34	9938,23	10043,50	10044,96	9973,32
						4	3	10034,4240	9525,60	9754,50	9938,38	10043,65	10045,10	9973,47
						3	2	10034,5572	9525,72	9754,61	9938,49	10043,76	10045,20	9973,58
4	1	4	3	1	3	5	4	12846,8482	12260,52	12538,24	12765,40	12892,27	12892,21	12794,78
						4	3	12846,9464	12260,60	12538,33	12765,49	12892,35	12892,28	12794,86
						3	2	12846,9573	12260,61	12538,34	12765,49	12892,36	12892,29	12794,87
4	1	3	3	1	2	3	2	13378,1067	12700,16	13005,27	13250,39	13390,71	13392,58	13297,11
						5	4	13378,1693	12700,22	13005,33	13250,44	13390,76	13392,63	13297,16
						4	3	13378,2253	12700,26	13005,37	13250,49	13390,81	13392,68	13297,20
5	1	5	4	1	4	6	5	16056,9422	15324,73	15671,75	15955,61	16114,12	16113,95	15992,21
						5	4	16057,0002	15324,78	15671,80	15955,66	16114,17	16114,00	15992,26
						4	3	16057,0123	15324,79	15671,81	15955,67	16114,17	16114,01	15992,27
5	1	4	4	1	3	6	5	16720,9781	15874,31	16255,56	16561,86	16737,18	16739,43	16620,13
						5	4	16721,0079	15874,33	16255,58	16561,89	16737,21	16739,45	16620,16
						4	3	16720,9495	15874,77	16256,03	16562,30	16737,63	16739,89	16620,58

**Tabla A.14.** Continuación.

Transición								Frecuencias /MHz						
J'	K <sub>-1</sub> '	K <sub>+1</sub> '	J''	K <sub>-1</sub> ''	K <sub>+1</sub> ''	F'	F''	Experimental <sup>a</sup>	B3LYP/B1 <sup>b</sup>	B3LYP/B2	PBE1PBE/B1	PBE1PBE/B2	MP2/B1	MP2/B2
1	1	0	1	0	1	1	1	17418,6315	17808,29	17626,13	17572,75	17445,35	16403,54	17087,19
						1	2	17419,1921	17808,77	17626,60	17573,22	17445,82	16403,97	17087,65
						2	1	17419,7889	17809,28	17627,12	17573,71	17446,31	16404,46	17088,15
						1	0	17420,0293	17809,49	17627,32	17573,92	17446,51	16404,61	17088,34
						2	2	17420,3480	17809,76	17627,59	17574,18	17446,78	16404,89	17088,61
						0	1	17421,5357	17810,77	17628,61	17575,15	17447,76	16405,84	17089,58

<sup>a</sup> Valores según referencia 7. <sup>b</sup> B1 se refiere a la Base 6-311++G(d,p), B2 se refiere a la Base TZVP.

Anexo – Tablas de resultados

**Tabla A.15.** Frecuencias experimentales de diferentes transiciones de rotación del complejo  $\beta$ -Propiolactona-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>, y predicciones a partir de los resultados obtenidos mediante cálculos “ab initio” recogidos en la tabla 3.15 del capítulo 3.

Transición						Frecuencias /MHz						
J'	K <sub>-1</sub> '	K <sub>+1</sub> '	J''	K <sub>-1</sub> ''	K <sub>+1</sub> ''	Experimental <sup>a</sup>	B3LYP/B1 <sup>b</sup>	B3LYP/B2	PBE1PBE/B1	PBE1PBE/B2	MP2/B1	MP2/B2
2	1	2	1	1	1	6897,2110	6705,69	6769,23	6936,63	6950,68	6983,89	6966,87
2	0	2	1	0	1	7310,4430	7085,71	7159,16	7344,99	7360,59	7410,18	7388,05
2	1	1	1	1	0	7782,9860	7512,01	7598,68	7808,57	7826,23	7901,36	7871,78
3	1	3	2	1	2	10327,7850	10044,47	10138,78	10388,21	10409,13	10456,23	10431,39
3	0	3	2	0	2	10892,3460	10571,22	10677,31	10949,16	10971,97	11035,23	11004,87
3	2	2	2	2	1	11010,1340	10663,27	10775,94	11058,90	11082,68	11163,94	11128,98
3	2	1	2	2	0	11127,7630	10755,32	10874,56	11168,64	11193,39	11292,65	11253,10
3	1	2	2	1	1	11655,1450	11253,11	11382,03	11695,01	11721,34	11831,00	11787,40
4	1	4	3	1	3	13738,4320	13367,50	13491,53	13821,18	13848,82	13907,00	13875,05
4	0	4	3	0	3	14391,1790	13990,77	14125,07	14475,47	14504,83	14570,15	14534,52
4	2	3	3	2	2	14656,8920	14199,69	14348,61	14723,70	14755,22	14859,99	14814,29

Anexo – Tablas de resultados

**Tabla A.15.** Continuación.

Transición						Frecuencias /MHz						
J'	K <sub>-1</sub> '	K <sub>+1</sub> '	J''	K <sub>-1</sub> ''	K <sub>+1</sub> ''	Experimental <sup>a</sup>	B3LYP/B1 <sup>b</sup>	B3LYP/B2	PBE1PBE/B1	PBE1PBE/B2	MP2/B1	MP2/B2
4	3	2	3	3	1	14735,8820	14261,58	14414,85	14797,30	14829,45	14946,04	14897,33
4	3	1	3	3	0	14743,2920	14266,56	14420,41	14803,86	14836,10	14954,65	14905,43
4	2	2	3	2	1	14945,3930	14426,59	14591,43	14993,40	15027,25	15175,04	15118,37
4	1	3	3	1	2	15502,3380	14975,15	15144,87	15558,49	15593,27	15733,33	15676,77
5	1	5	4	1	4	17125,1820	16671,35	16823,88	17231,72	17265,90	17332,07	17293,82
5	0	5	4	0	4	17793,1810	17330,74	17488,59	17909,77	17945,03	18001,56	17963,42
5	2	4	4	2	3	18283,7700	17720,72	17904,80	18370,16	18409,24	18534,50	18478,84

<sup>a</sup> Valores según referencia 9. <sup>b</sup> B1 se refiere a la Base 6-311++G(d,p), B2 se refiere a la Base TZVP.

Anexo – Tablas de resultados

**Tabla A.16.** Frecuencias experimentales de diferentes transiciones de rotación del complejo  $\beta$ -Propiolactona-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, y predicciones a partir de los resultados obtenidos mediante cálculos “ab initio” recogidos en la tabla 3.16 del capítulo 3.

Transición						Frecuencias /MHz						
J'	K <sub>-1</sub> '	K <sub>+1</sub> '	J''	K <sub>-1</sub> ''	K <sub>+1</sub> ''	Experimental <sup>a</sup>	B3LYP/B1 <sup>b</sup>	B3LYP/B2	PBE1PBE/B1	PBE1PBE/B2	MP2/B1	MP2/B2
2	1	1	1	1	0	6568,1700	6347,36	6424,59	6613,47	6635,57	6710,85	6740,84
3	1	3	2	1	2	8754,1100	8360,47	8507,59	8747,28	8813,36	8988,67	9046,83
3	0	3	2	0	2	9057,8890	8678,40	8822,88	9067,99	9130,07	9296,26	9349,91
3	2	2	2	2	1	9323,3940	8962,41	9092,79	9355,68	9404,24	9546,51	9597,91
3	2	1	2	2	0	9588,8210	9246,42	9362,69	9643,37	9678,41	9796,75	9845,92
3	1	2	2	1	1	9802,6230	9467,89	9586,71	9866,34	9902,30	10020,13	10065,48
4	1	4	3	1	3	11607,7830	11078,76	11278,08	11593,63	11684,81	11924,01	12002,14
4	0	4	3	0	3	11848,6450	11328,65	11530,09	11845,29	11936,84	12174,75	12248,64
4	2	3	3	2	2	12375,5290	11890,44	12067,44	12414,01	12481,76	12676,72	12745,70
4	3	2	3	3	1	12549,1670	12076,15	12243,90	12602,14	12661,02	12840,31	12907,83
4	3	1	3	3	0	12601,9500	12133,54	12296,79	12660,44	12715,19	12887,58	12954,87
4	2	2	3	2	1	12956,8290	12510,61	12660,12	13041,87	13082,94	13229,84	13293,46
4	1	3	3	1	2	12965,0260	12511,06	12676,10	13040,75	13094,93	13262,80	13324,02



**Tabla A.16.** Continuación.

Transición						Frecuencias /MHz						
J'	K <sub>-1</sub> '	K <sub>+1</sub> '	J''	K <sub>-1</sub> ''	K <sub>+1</sub> ''	Experimental <sup>a</sup>	B3LYP/B1 <sup>b</sup>	B3LYP/B2	PBE1PBE/B1	PBE1PBE/B2	MP2/B1	MP2/B2
5	1	5	4	1	4	14426,5720	13760,23	14012,94	14402,77	14520,23	14825,61	14924,08
5	0	5	4	0	4	14577,3360	13915,07	14172,16	14558,40	14678,65	14987,70	15083,02
3	2	1	2	0	2	14941,5180	14822,69	14942,47	15263,75	15269,53	15304,29	15264,94
5	2	4	4	2	3	15382,0820	14769,85	14995,94	15423,08	15512,39	15764,20	15851,14
5	4	2	4	4	1	15694,9810	15104,84	15313,35	15762,52	15835,07	16057,49	16141,91
5	3	3	4	3	2	15701,6230	15111,20	15321,20	15768,76	15842,56	16066,74	16150,85
5	4	1	4	4	0	15702,4960	15113,16	15320,79	15770,99	15842,75	16063,91	16148,32
5	3	2	4	3	1	15875,2630	15299,58	15495,49	15960,09	16020,87	16223,16	16306,46
5	1	4	4	1	3	16015,3060	15433,85	15652,19	16093,11	16172,18	16401,67	16479,55
5	2	3	4	2	2	16335,4800	15783,82	15970,99	16449,00	16499,80	16680,93	16758,22
6	1	6	5	1	5	17218,3560	16413,49	16720,09	17183,42	17327,75	17700,50	17819,68
6	0	6	5	0	5	17298,6530	16495,13	16805,66	17265,32	17412,46	17789,63	17906,85

<sup>a</sup> Valores según referencia 9. <sup>b</sup> B1 se refiere a la Base 6-311++G(d,p), B2 se refiere a la Base TZVP.

Anexo – Tablas de resultados

**Tabla A.17.** Frecuencias experimentales de diferentes transiciones de rotación del complejo Glicina en la conformación I-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>, y predicciones a partir de los resultados obtenidos mediante cálculos “ab initio” recogidos en la tabla 3.17 del capítulo 3.

Transición								Frecuencias /MHz						
J'	K <sub>-1</sub> '	K <sub>+1</sub> '	J''	K <sub>-1</sub> ''	K <sub>+1</sub> ''	F'	F''	Experimental <sup>a</sup>	B3LYP/B1 <sup>b</sup>	B3LYP/B2	PBE1PBE/B1	PBE1PBE/B2	MP2/B1	MP2/B2
3	0	3	2	0	2	3	2	8950,4790	8961,88	8999,78	9159,01	9195,72	8951,97	9015,14
						4	3	8950,5080	8961,91	8999,81	9159,04	9195,75	8952,01	9015,17
3	1	3	2	1	2	3	2	8617,4650	8630,03	8666,71	8816,59	8852,12	8619,58	8680,85
						4	3	8617,7610	8630,29	8666,97	8816,84	8852,37	8619,82	8681,10
3	1	2	2	1	1	3	2	9323,4130	9333,22	9372,51	9543,42	9581,46	9324,19	9389,40
						4	3	9323,7070	9333,47	9372,77	9543,67	9581,71	9324,42	9389,64
3	2	2	2	2	1	4	3	8974,6460	8985,70	9023,71	9184,30	9221,11	8975,97	9039,23
4	0	4	3	0	3	3	2	11906,1300	11921,72	11972,13	12182,86	12231,70	11908,31	11992,41
						4	3	11906,1970	11921,78	11972,18	12182,92	12231,76	11908,36	11992,47
						5	4	11906,2210	11921,81	11972,21	12182,94	12231,78	11908,39	11992,49
4	1	4	3	1	3	4	3	11483,3580	11500,19	11549,07	11748,52	11795,87	11486,20	11567,87
						3	2	11483,4460	11500,27	11549,15	11748,59	11795,94	11486,27	11567,94
						5	4	11483,4840	11500,31	11549,19	11748,63	11795,98	11486,31	11567,98
4	1	3	3	1	2	4	3	12424,1360	12437,34	12489,70	12717,15	12767,84	12425,23	12512,15
						5	4	12424,2630	12437,45	12489,81	12717,26	12767,96	12425,34	12512,26

**Tabla A.17.** Continuación.

Transición								Frecuencias /MHz						
J'	K <sub>-1</sub> '	K <sub>+1</sub> '	J''	K <sub>-1</sub> ''	K <sub>+1</sub> ''	F'	F''	Experimental <sup>a</sup>	B3LYP/B1 <sup>b</sup>	B3LYP/B2	PBE1PBE/B1	PBE1PBE/B2	MP2/B1	MP2/B2
5	0	5	4	0	4	4	3	14838,6360	14858,71	14921,51	15182,46	15243,33	14841,61	14946,56
						5	4	14838,6750	14858,74	14921,54	15182,49	15243,36	14841,64	14946,59
						6	5	14838,6920	14858,76	14921,56	15182,51	15243,38	14841,65	14946,60
5	1	5	4	1	4	5	4	14343,6090	14364,83	14425,88	14674,60	14733,74	14347,26	14449,30
						4	3	14343,6470	14364,86	14425,91	14674,63	14733,77	14347,28	14449,33
						6	5	14343,6820	14364,89	14425,95	14674,66	14733,81	14347,31	14449,36
5	1	4	4	1	3	5	4	15518,2790	15535,01	15600,40	15884,02	15947,34	15519,77	15628,38
						4	3	15518,3100	15535,04	15600,44	15884,05	15947,37	15519,81	15628,41
						6	5	15518,3460	15535,07	15600,47	15884,08	15947,40	15519,83	15628,44
6	0	6	5	0	5	5	4	17743,2390	17768,14	17843,22	18152,90	18225,70	17747,17	17872,84
						6	5	17743,2670	17768,15	17843,24	18152,91	18225,72	17747,18	17872,86
						7	6	17743,2780	17768,17	17843,25	18152,93	18225,74	17747,20	17872,87
6	1	6	5	1	5	6	5	17197,2520	17222,96	17296,16	17593,80	17664,71	17201,76	17324,16
						5	4	17197,2710	17222,98	17296,17	17593,81	17664,73	17201,78	17324,17
						7	6	17197,2920	17223,00	17296,20	17593,84	17664,75	17201,80	17324,20

<sup>a</sup> Valores según referencia 11. <sup>b</sup> B1 se refiere a la Base 6-311++G(d,p), B2 se refiere a la Base TZVP.

Anexo – Tablas de resultados

**Tabla A.18.** Frecuencias experimentales de diferentes transiciones de rotación del complejo Glicina en la conformación I-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, y predicciones a partir de los resultados obtenidos mediante cálculos “ab initio” recogidos en la tabla 3.18 del capítulo 3.

Transición								Frecuencias /MHz						
J'	K <sub>-1</sub> '	K <sub>+1</sub> '	J''	K <sub>-1</sub> ''	K <sub>+1</sub> ''	F'	F''	Experimental <sup>a</sup>	B3LYP/B1 <sup>b</sup>	B3LYP/B2	PBE1PBE/B1	PBE1PBE/B2	MP2/B1	MP2/B2
3	0	3	2	0	2	3	2	5786,5430	5776,32	5806,67	5906,25	5935,62	5791,64	5826,83
						4	3	5786,5610	5776,36	5806,70	5906,28	5935,65	5791,58	5826,85
3	1	3	2	1	2	4	3	5480,0420	5474,89	5504,47	5597,30	5626,02	5485,20	5519,48
3	1	2	2	1	1	4	3	6199,5970	6176,40	6206,95	6317,67	6346,94	6204,29	6239,53
4	0	4	3	0	3	3	2	7644,4530	7635,91	7676,72	7806,64	7846,26	7651,29	7698,95
						5	4	7644,5780	7636,02	7676,82	7806,74	7846,36	7651,40	7699,05
4	1	4	3	1	3	4	3	7289,4070	7283,79	7323,31	7446,41	7484,81	7296,42	7342,22
						3	2	7289,5140	7283,88	7323,40	7446,49	7484,89	7296,52	7342,31
						5	4	7289,5510	7283,92	7323,45	7446,53	7484,94	7296,50	7342,34
4	1	3	3	1	2	4	3	8245,7280	8216,44	8257,28	8404,06	8443,24	8252,08	8299,27
						3	2	8245,8120	8216,52	8257,37	8404,14	8443,32	8254,14	8299,35
						5	4	8245,8750	8216,57	8257,42	8404,19	8443,37	8252,19	8299,40

**Tabla A.18.** Continuación.

Transición								Frecuencias /MHz						
J'	K <sub>-1</sub> '	K <sub>+1</sub> '	J''	K <sub>-1</sub> ''	K <sub>+1</sub> ''	F'	F''	Experimental <sup>a</sup>	B3LYP/B1 <sup>b</sup>	B3LYP/B2	PBE1PBE/B1	PBE1PBE/B2	MP2/B1	MP2/B2
5	0	5	4	0	4	4	3	9450,3390	9446,49	9497,91	9656,30	9706,41	9459,13	9519,43
						5	4	9450,4870	9446,55	9497,97	9656,36	9706,47	9459,34	9519,49
						6	5	9450,4710	9446,55	9497,97	9656,36	9706,47	9459,20	9519,49
5	1	5	4	1	4	5	4	9086,2130	9080,94	9130,46	9283,32	9331,47	9095,03	9152,48
						6	5	9086,2870	9081,01	9130,53	9283,39	9331,54	9095,05	9152,55
5	1	4	4	1	3	5	4	10272,7990	10239,02	10290,29	10472,25	10521,52	10280,83	10340,20
						4	3	10272,8180	10239,05	10290,32	10472,28	10521,54	10282,84	10340,22
						6	5	10272,8710	10239,09	10290,36	10472,32	10521,58	10280,86	10340,26

<sup>a</sup> Valores según referencia 11. <sup>b</sup> B1 se refiere a la Base 6-311++G(d,p), B2 se refiere a la Base TZVP.