



Universidad de Valladolid

TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN QUÍMICA

CURSO 2018/2019

**ESTUDIO TEÓRICO DE LA ESTRUCTURA Y PROPIEDADES
ESPECTROSCÓPICAS DE LOS ÁCIDOS FÓRMICO Y ACÉTICO**

AUTOR: RAQUEL SAN FRUTOS DE DIEGO

TUTOR/ES: CARMEN LAVÍN PUENTE

ÍNDICE

1.	RESUMEN	5
2.	INTRODUCCIÓN	7
3.	OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO	13
4.	METODOLOGÍA	15
4.1.	Ecuación de Schrödinger	15
4.2.	Métodos aproximados	18
4.2.1.	Métodos mecanocuánticos	19
4.2.2.	Métodos de mecánica molecular	21
4.3.	Funciones de base	21
4.4.	Métodos y bases utilizadas	25
5.	RESULTADOS	27
5.1.	Energías electrónicas y geometrías de los conformeros trans y cis de los ácidos fórmico y acético	28
5.2.	Modos normales de vibración y espectro IR de los conformeros trans y cis de los ácidos fórmico y acético	40
5.3.	Estructura electrónica del conformero trans de los ácidos fórmico y acético	53
6.	CONCLUSIONES	63
7.	BIBLIOGRAFÍA	65
8.	LISTADO DE FIGURAS Y TABLAS	69

1. Resumen

En el presente trabajo se ha llevado a cabo un estudio teórico sobre la estructura y propiedades de las moléculas de ácido fórmico y acético, que son de gran interés en la química interestelar, en la química troposférica, así como en los estudios sobre el origen de la vida. En concreto, se han calculado las geometrías y energías electrónicas de los conformeros trans y cis de ambas moléculas con diferentes metodologías de la mecánica cuántica: métodos semiempíricos, ab initio y teoría del funcional de densidad. Se han analizado los cambios producidos en la geometría en la isomerización trans-cis. También se han calculado las frecuencias vibracionales, se han simulado los espectros infrarrojos de los conformeros de ambos ácidos y se ha analizado los cambios asociados a la transformación trans-cis. Por último, se han determinado las estructuras electrónicas de ambos ácidos, analizado la naturaleza de los orbitales moleculares y estudiado la transición electrónica entre el orbital molecular ocupado más alto y el orbital molecular desocupado más bajo. La comparación entre los resultados obtenidos y valores experimentales permite evaluar la validez de los métodos computacionales utilizados en este trabajo para las moléculas de ácido fórmico y acético.

Abstract

In the present work, a theoretical study has been carried out on the structure and properties of the formic and acetic acid molecules, which are of great interest in interstellar chemistry, in tropospheric chemistry, as well as in the studies on the origin of life. In particular, the geometries and electronic energies of the trans and cis conformers of both molecules have been calculated with different quantum mechanics methodologies: semi-empirical methods, ab initio and density functional theory. The changes produced in the geometry in the trans-cis isomerization have been analyzed. The vibrational frequencies have also been calculated, the infrared spectra of the conformers of both acids have been simulated and the changes associated with the trans-cis transformation have been analyzed. Finally, the electronic structures of both acids and the electronic transition between the highest occupied molecular orbital and

Resumen

the lowest unoccupied molecular orbital have been studied, and an analysis of the nature of the molecular orbitals has been performed. The comparison between the obtained results and experimental values allows to evaluate the validity of the computational methods used in this work for the formic and acetic acid molecules.

2. Introducción

El ácido fórmico o metanoico (HCOOH), el ácido orgánico más simple, presenta dos conformeros, cis y trans, según la posición relativa del átomo de hidrógeno. La forma trans es la forma más estable en condiciones normales por lo que resulta ser la más conocida tanto en la tierra como en el espacio.

El ácido fórmico está presente de forma natural en algunos insectos (hormigas, abejas,) y plantas (ortigas). Fue aislado por primera vez en 1671 por John Ray como resultado de machacar hormigas rojas, ya que estos insectos son capaces de sintetizar este compuesto; de ahí proviene su nombre (del latín formica, hormiga). Es un líquido incoloro, de olor irritante y muy soluble en agua. Sin embargo, no fue hasta 1831 cuando fue sintetizado artificialmente por Théophile-Jules Pelouze partiendo del ácido cianhídrico y clorhídrico junto con ácido sulfúrico concentrado. En la actualidad este método no se utiliza; en su lugar se sintetiza en dos etapas, la primera se realiza con una carbonilación en la cual el metanol reacciona con el monóxido de carbono para formar formiato de metilo y en la segunda, éste, se hace reaccionar con agua para obtener el ácido fórmico y como subproducto el metanol.

Se cree que la molécula de HCOOH podría estar implicada en las reacciones bioquímicas que desencadenaron el origen de la vida en la tierra. En 1953, Miller realizó un experimento para simular la síntesis de compuestos orgánicos a partir de compuestos inorgánicos en las condiciones que se suponía que tenía la Tierra primitiva, antes de la existencia de la vida. En dicho experimento, expuso una mezcla formada por metano, agua, hidrógeno y amoníaco a descargas eléctricas, para simular la radiación, y como resultado obtuvo una serie de compuestos orgánicos, entre los que encuentran aminoácidos y varios ácidos carboxílicos. El compuesto que se obtuvo en mayor cantidad como se puede observar en la Figura 1, es el ácido fórmico. El experimento de Miller (1953) dio lugar a un nuevo campo de estudio, la química prebiótica.

Table 1. Chemical product's in Miller's experiment.

Compound Name	Chemical Formula	Symbol	Moles ^a (x 10 ⁻⁴)	Molarity ^b (x 10 ⁻⁴)	pK _a	[H ₃ O ⁺] ^c (x 10 ⁻⁴)
Formic acid	HCO ₂ H	FA	23.3	47	3.75	8.3
Glycine	NH ₂ CH ₂ O ₂ H	Gly	6.3	13	2.34	11*
Glycolic acid	HOCH ₂ CO ₂ H	GIA	5.6	10	3.83	3.2
d,l Alanine	NH ₂ (CH ₃)CHCO ₂ H	d,l,Ala	3.4	6.8	2.33	6.0*
Lactic acid	H ₃ CCH(OH)CO ₂ H	LcA	3.1	6.2	3.86	2.3
B. Alanine	NH ₂ (CH ₃)CHCO ₂ H	β,Ala	1.5	3.0	3.51	1.9*
Acetic acid	H ₃ CCO ₂ H	AcA	1.5	3.0	4.36	0.95
Propionic acid	H ₃ CCH ₂ CO ₂ H	PrA	1.3	2.6	4.87	0.53
						Total = 34.2
(Imino di acetic acid) ^d	-	-	(0.9)	-	-	-
						P^H=2.47

Figura 1. Principales productos obtenidos en el experimento de Miller, tomado de Boudreaux y DeMassa (2010).

Una hipótesis para explicar el origen de la vida, sugiere que las biomoléculas se formaron en el espacio por recombinación de moléculas orgánicas más simples sometidas a la radiación y posteriormente fueron transportadas a la tierra por cometas y meteoritos (Chyba y Sagan 1992). El ácido fórmico puede ser un componente clave en la formación de biomoléculas como el ácido acético y la glicina (CH₃COONH₂), el aminoácido más simple, en el medio interestelar (Pelc et al. 2002).

El confórmero trans del ácido fórmico fue el primer ácido carboxílico detectado en el medio interestelar (Zuckerman 1971). En fase gas es relativamente abundante en nubes interestelares frías (Cernicharo et al. 2012) y en la cola del cometa Hale-Bopp (Bockelée-Morvan et al. 2000). El confórmero cis, menos estable, ha sido descubierto recientemente en el medio interestelar por un equipo de astrónomos españoles (Cuadrado et al. 2016). Se ha detectado en el borde de las nubes de Orión, una zona con elevada iluminación ultravioleta. Los rayos ultravioletas son capaces de proporcionar la energía suficiente al isómero trans para que tenga lugar la isomerización trans-cis.

El ácido acético o ácido etanoico (CH_3COOH) también se considera un compuesto relevante en Química y es conocido desde la antigüedad. Es el segundo ácido carboxílico más simple, después del ácido fórmico y, lo mismo que este, presenta dos conformeros cis y trans, siendo la forma trans la más estable. Es un líquido incoloro, de olor característico. Se obtiene de forma natural diluido en la fermentación microbiana de azúcares, el vinagre contiene este tipo de ácido que es responsable de su olor y sabor. También se encuentra en plantas y animales y se utiliza como intermediario metabólico de una gran cantidad de reacciones biológicas y como intermediario químico en la obtención de monómeros de acetato de vinilo y como solvente de diferentes tipos de plásticos.

Durante las tres últimas décadas, la investigación del ácido acético en el medio interestelar ha despertado un gran interés, debido a que, en el laboratorio, la síntesis de la glicina se produce por la combinación del CH_3COOH y NH_2^+ . La molécula de acético fue identificada por primera vez en el medio interestelar por Mehringer et al. (1997) en la nube gigante de gas Sagittarius B2, una región de formación de estrellas cercana al centro de nuestra Galaxia. El CH_3COOH también ha sido detectado en cometas (Crovisier y Bockelée-Morvan 1999).

Los ácidos fórmico y acético también desempeñan un papel clave en la química atmosférica. Se encuentran en la troposfera en fase gaseosa y acuosa y en aerosoles y son uno de los principales contribuyentes a la lluvia ácida (Chebbi y Carlier 1996).

La importancia de los ácidos carboxílicos HCOOH y CH_3COOH en la química de la atmósfera terrestre y del medio interestelar así como en los estudios del origen de la vida ha impulsado un gran número de investigaciones sobre sus propiedades estructurales y espectroscópicas. A continuación, se mencionan los trabajos experimentales en fase gas más relevantes para este trabajo.

La estructura geométrica de los ácidos fórmico y acético en fase gaseosa ha sido estudiada por espectroscopia de microondas y difracción electrónica. En fase gaseosa, la conformación predominante del HCOOH es la trans. El conformero cis fue detectado

Introducción

por primera vez por Hocking (1976), quien identificó un conjunto de líneas muy débiles en el espectro de microondas del ácido fórmico y demostró que estas líneas correspondían a la absorción del cis-HCOOH. Las geometrías del estado fundamental de los conformeros trans y cis fueron determinadas por espectroscopia de rotación pura de siete (Davis et al. 1980) y seis (Bjarnov y Hocking 1978) especies isotópicamente sustituidas del ácido fórmico, respectivamente. En relación con el ácido acético, Derissen (1971) obtuvo los parámetros geométricos del conformero trans a partir de patrones de difracción del CH₃COOH gas a 160°C y Van Eijck et al. (1981) por espectroscopia de microondas.

Son numerosos los estudios del espectro vibracional del conformero trans del ácido fórmico en fase gas por espectroscopia IR. Sin embargo, es difícil determinar con exactitud las frecuencias de transiciones vibracionales y asignar algunas bandas muy próximas. Esto se debe, por una parte, a las bandas rotacionales presentes en los espectros IR y, por otra, a que a temperatura ambiente y presiones de vapor necesarias para obtener el espectro del monómero, el espectro es más complejo a causa del solapamiento con el espectro de los dímeros del ácido fórmico (Marechal, 1987). Para evitar la formación de dímeros en la fase gas, se obtuvieron espectros a temperaturas más altas; por ejemplo Marechal (1987) lo obtuvo a 70°C. El problema está en que cuando el ácido fórmico se calienta se descompone en CO₂ y H₂ o CO y H₂O; estos productos de descomposición pueden hacer el espectro más complejo. Por tanto, es necesario eliminar factores que causan anchura de las bandas y utilizar temperaturas y presiones de vapor a las que el material no experimente dimerización y no pueda descomponerse.

Los grados de libertad rotacionales y algunos de los factores que producen el ensanchamiento de las líneas espectrales se eliminan cuando las moléculas se colocan en matrices de gases nobles solidificados. Reva et al. (1994) obtuvieron por primera vez el espectro IR experimental del conformero trans (el más estable) del ácido fórmico aislado en una matriz de argón sólido. Posteriormente, Pettersson et al. (1997) y Macoas et al (2003a) analizaron el espectro IR del ácido fórmico cis en una matriz de argón sólido. El conformero cis del ácido acético fue predicho teóricamente por Senent et al.

(2001) y, dos años más tarde, observado experimentalmente por Macoas et al. (2003b). Los espectros IR de los conformeros trans y cis del ácido acético han sido estudiados en matrices de argón (Macoas et al. 2003b) y nitrógeno (Lopes et al. 2010).

Los estudios de las excitaciones electrónicas de la capa de valencia del HCOOH y CH₃COOH en fase gas implican medidas de la fotoabsorción en el UV por debajo de los primeros potenciales de ionización de estos compuestos. Desde finales de la década de los 30, en que fuera registrado el espectro UV del ácido fórmico por primera vez (Price y Evans 1937), se han hecho varios estudios con el fin de identificar el gran número de bandas observadas (Bell et al. 1975; Leach et al. 2002, 2003). Con respecto a la asignación del espectro UV del ácido acético, cabe destacar los trabajos experimentales de Ari y Güven (2000) y Limao et al (2006). Por último, Siggel-King et al. (2012) han investigado la ionización de ambos ácidos mediante espectroscopia fotoelectrónica.

En este Trabajo de Fin de Grado, se ha realizado un estudio en profundidad de los ácidos fórmico y acético en fase gas, con el fin de proporcionar información sobre las propiedades de los conformeros trans y cis de ambas moléculas y los cambios asociados al proceso de isomerización. Para ello se han utilizado distintos métodos de la mecánica cuántica: los métodos semiempíricos AM1 y PM3, el método ab initio Hartree-Fock con inclusión de correlación electrónica Moller-Plesset de segundo orden y el método de la teoría del funcional de la densidad (DFT) con el funcional B3LYP. También se han utilizado distintas bases con el fin de analizar su influencia y comprobar cuál es la más adecuada en cada caso.

3. Objetivos y plan de trabajo

3.1 Objetivos

Este trabajo tiene como objetivo general el cálculo de propiedades estructurales y espectroscópicas de los conformeros trans y cis de los ácidos fórmico y acético utilizando métodos mecanocuánticos.

Los objetivos específicos que se plantean son los siguientes:

- Evaluar la precisión de los métodos semiempíricos, ab initio y la teoría del funcional de densidad (DFT) en la predicción de la energía relativa de los conformeros trans-cis comparando los resultados obtenidos con los experimentales.
- Comparar los resultados obtenidos de la energía relativa de los conformeros de ambos ácidos con los distintos métodos cuánticos en términos de la relación coste computacional-calidad de resultados.
- Confirmar el conformero más estable a partir de la energía electrónica obtenida con métodos semiempíricos, ab initio y DFT.
- Estudiar la geometría (longitud y ángulos de enlace) para los distintos conformeros.
- Analizar los modos normales de vibración y simular el espectro IR para los conformeros trans y cis de ambos ácidos.
- Determinar la estructura electrónica y analizar el carácter de los orbitales moleculares para el conformero trans de ambos ácidos.
- Calcular el potencial de ionización y la energía de la transición HOMO-LUMO para ambos ácidos

Objetivos y plan de trabajo

3.2 Plan de trabajo

Para conseguir los objetivos mencionados anteriormente se han seguido los siguientes pasos, empleando el programa HyperChem para realizar los cálculos:

- Revisión bibliográfica.
- Optimización de la geometría de ambos conformeros utilizando métodos semiempíricos, ab initio y DFT.
- Confirmación del conformero más estable a partir de las energías electrónicas a diferentes niveles de cálculo.
- Determinación del método y la base que proporciona mejores resultados en cada caso.
- Análisis y determinación de los parámetros geométricos (distancias y ángulos de enlace).
- Estudio vibracional y cálculo del espectro IR de los conformeros trans y cis
- Obtención de la estructura electrónica y estudio de la transición (HOMO-LUMO) del conformero trans (el más estable) de los dos ácidos.
- Obtención de las conclusiones.
- Elaboración de la memoria.

4. Metodología

La Química Computacional es una rama de la química basada en la aplicación de algoritmos y en el empleo de aproximaciones cuya finalidad es la resolución de las ecuaciones de la química teórica. Dependiendo de las aproximaciones que se utilicen, los resultados obtenidos pueden variar. Cuanto mayor sea el número de aproximaciones, más fácil resultará la resolución de las ecuaciones pero el resultado obtenido será menos exacto. Por el contrario, cuantas menos aproximaciones tenga un método, más precisos serán los resultados, pero mayor será el tiempo requerido para llevar a cabo los cálculos. Por tanto, la elección del método de cálculo se basa en el balance entre precisión y coste computacional.

La sección comienza con la ecuación de Schrödinger para sistemas moleculares, continua con una breve descripción de los métodos de la química teórica y de las funciones de base y finaliza con la mención de los métodos y bases empleados en este trabajo. Para la elaboración de esta sección se han utilizado los libros de texto de Levin (2004), Bertran et al. (2002), Atkins y de Paula (2008) y Jensen (2007).

4.1. Ecuación de Schrödinger

Para realizar este trabajo se parte de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo válida para un sistema estacionario un sistema estacionario sin variación temporal:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

donde E es la energía total del sistema, Ψ es la función de onda que describe el sistema en cualquier punto del espacio y H es el operador hamiltoniano descrito de la siguiente forma:

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

Metodología

siendo el primer término el operador asociado a la energía cinética del sistema y el segundo el operador asociado a la energía potencial.

Al resolver la ecuación de Schrödinger se obtiene la energía y la función de onda, que son magnitudes fundamentales para el estudio computacional de todo sistema.

Una molécula contiene varios electrones y varios núcleos. Teniendo en cuenta los diferentes términos cinéticos y potenciales, el Hamiltoniano total es:

$$\hat{H} = T_{elec} + T_{nuc} + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn} \quad (3)$$

siendo T_{elec} el operador de energía cinética para los electrones, T_{nuc} el operador de la energía cinética para los núcleos, V_{ne} la energía potencial de atracción entre los núcleos y los electrones, V_{ee} la energía potencial de repulsión de los electrones y V_{nn} la energía potencial de repulsión entre los núcleos.

La expresión explícita del Hamiltoniano es:

$$H = -\sum_i^{electr} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_\alpha^{núcleos} \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 - \sum_i^{elec} \sum_\alpha^{nucl} \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{i\alpha}} + \sum_i^{elec} \sum_{j>i}^{elec} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_\alpha^{nucl} \sum_{\beta>\alpha}^{nucl} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{\alpha\beta}} \quad (4)$$

Los subíndices α y β se refieren a los núcleos; i y j hacen referencia a los electrones

La ecuación de Schrödinger solo tiene solución exacta para el átomo de hidrógeno e hidrogenoides; para moléculas, su resolución requiere introducir aproximaciones. Una aproximación fundamental en el tratamiento de moléculas es la aproximación de Born-Oppenheimer. Ésta se basa en que los núcleos, al ser mucho más pesados que los electrones, se mueven más lentamente, lo que permite tratar por separado los movimientos nucleares y los electrónicos.

En la aproximación de Born-Oppenheimer se considera que los electrones se mueven alrededor de los núcleos como si estos estuviesen fijos. Por lo tanto, el término T_{nuc} se

anula y la repulsión internuclear es constante. Para una configuración fija de los núcleos, el Hamiltoniano electrónico es:

$$H_{elec} = T_{elec} + V_{ne} + V_{nn} + V_{ee} \quad (5)$$

Una vez aproximado el Hamiltoniano, se sustituye en la ecuación de Schrödinger con el fin de obtener la energía electrónica, que incluye la repulsión internuclear, y la función de onda electrónica para una determinada configuración nuclear.

$$H_{elec}\Psi_{elec} = E_{elec}\Psi_{elec} \quad (6)$$

donde E_{elec} es la energía electrónica y Ψ_{elec} es la función de onda electrónica.

Este cálculo se repite para muchas configuraciones nucleares fijas con el fin de hallar la energía electrónica en función de las posiciones de los núcleos. Así se obtiene la superficie de energía potencial (SEP) sobre la que se mueven los núcleos. La energía electrónica obtenida en función de las coordenadas nucleares se utiliza como la energía potencial en la ecuación de Schrödinger para el movimiento nuclear:

$$H_n\Psi_n = (T_{nn} + E_{elec})\Psi_n = E\Psi_n \quad (7)$$

donde H_n es el Hamiltoniano para el movimiento nuclear y E es la energía total de la molécula ya que incluye las energías electrónica y nuclear. Ψ_n es la función de onda nuclear. En la aproximación de Born-Oppenheimer, la función de onda molecular completa Ψ es:

$$\Psi = \Psi_{elec}\Psi_n \quad (8)$$

El conocimiento de las SEP es necesario para estudiar el movimiento de los núcleos. Cuando se utilizan coordenadas cartesianas, se necesitan $3N$ coordenadas para definir la geometría de un sistema de N núcleos. De estas coordenadas, $3N-6$ describen el movimiento interno de los núcleos, las vibraciones, para una molécula no lineal. Por tanto, la SEP depende de $3N-6$ coordenadas independientes y para su descripción

Metodología

completa se necesitaría un número enorme de cálculos electrónicos ya que no existe una expresión analítica para la SEP.

Para moléculas diatómicas, el cálculo de las SEP es posible ya que la única coordenada interna necesaria para definir el sistema es la distancia internuclear. Estos sistemas permiten visualizar las superficies, por lo que se puede extrapolar este comportamiento a sistemas más complejos; en estos casos es necesario trabajar con cortes y proyecciones.

En las SEP se pueden diferenciar dos puntos estacionarios (puntos en que las primeras derivadas de la energía respecto a las coordenadas son todas nulas) de interés en química teórica.

- Mínimos: son puntos de baja energía que se corresponden con estructuras estables o posiblemente estables. Todas las derivadas segundas de la energía son positivas.
- Puntos de silla de primer orden: corresponden a los estados de transición entre reactivos y productos. Se caracterizan porque todas las derivadas segundas de la energía son positivas, salvo a lo largo de la coordenada de reacción que es negativa.

4.2. Métodos aproximados

La ecuación de Schrödinger no puede resolverse de forma exacta para los sistemas de interés químico, como ya se ha mencionado anteriormente, por lo que se han desarrollado diferentes aproximaciones para calcular las propiedades moleculares. Los métodos aproximados más importantes pueden distinguirse en dos grupos según sus fundamentos básicos: los métodos basados en la mecánica cuántica y métodos basados en campos de fuerzas (mecánica molecular).

4.2.1. Métodos mecanocuánticos

La mecánica cuántica busca soluciones aproximadas para la resolución de la ecuación de Schrödinger molecular. Es posible diferenciar tres metodologías:

Métodos semiempíricos

Los métodos semiempíricos desprecian algunos términos del Hamiltoniano o simplifican algunas de las integrales, despreciándolas u obteniéndolas a partir de información experimental. Además, estos métodos no incluyen los electrones internos en la resolución de la ecuación de onda lo que supone un comportamiento químico únicamente dependiente de los electrones de la capa de valencia.

Tienen la ventaja de que, al utilizar estas simplificaciones, el coste computacional es bajo; además se necesitan para el estudio de moléculas de gran tamaño. Sin embargo, pueden proporcionar resultados poco precisos debido al gran número de parámetros ajustables que precisan.

En este trabajo hemos utilizado métodos AM1 (Austin Model 1) y PM3 (Parametric Method number 3), que proporcionan geometrías de compuestos orgánicos bastante aceptables.

Métodos ab initio

Los métodos ab initio utilizan el Hamiltoniano correcto, pero no emplean datos experimentales en el cálculo que no sean constantes físicas fundamentales, sino que utilizan aproximaciones matemáticas.

Dentro de los métodos ab initio, el más simple es el método Hartree-Fock (HF). Para resolver la ecuación utiliza la aproximación CLOA, donde los orbitales moleculares se expresan como combinación lineal de funciones de bases atómicas. Este método ha sido ampliamente utilizado en el estudio de la estructura molecular y electrónica de muchos sistemas químicos.

Metodología

El método HF solo incluye la correlación entre los electrones con el mismo espín (correlación de Fermi), pero no incluyen la correlación entre electrones con distinto espín (correlación de Coulomb). Para resolver este problema de correlación se desarrollan los métodos post-Hartree-Fock. La energía de correlación se define como la diferencia entre la energía exacta no relativista y la energía límite de Hartree-Fock.

De estos métodos, los más significativos son: método variacional de interacción de configuraciones (CI), método Coupled Cluster (CC) y método de perturbaciones de Moller-Plesset (MP) basado en la teoría de perturbaciones.

Teoría del funcional de la densidad (DFT)

La teoría del funcional de la densidad es un procedimiento alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger, se basa en el Teorema de Hohenberg-Kohn. Este teorema establece que para moléculas con un estado fundamental no degenerado, la energía molecular del estado fundamental, la función de onda y todas las demás propiedades están determinadas por la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental $\rho_0(x,y,z)$, una función únicamente de tres variables. La energía electrónica del estado fundamental E_0 es un funcional del ρ_0 .

$$E_0 = E_v[\rho_0] \quad (9)$$

La DFT intenta calcular la E_0 y otras propiedades moleculares a partir de la densidad electrónica del estado fundamental; la dificultad se encuentra en que el funcional de la densidad es desconocido.

Uno de los funcionales más conocidos dentro de los métodos DFT es el B3LYP. Se trata de un funcional híbrido, al cual, se incorpora parte de la energía de intercambio del modelo HF y términos de correlación e intercambio de fuentes empíricas. El término B3 se corresponde con la función de correlación de intercambio de 3 parámetros de Becke; utiliza 3 parámetros para mezclar la correlación de intercambio HF exacta. El término LYP es la correlación Lee-Yang-Parr, se encarga de recuperar la correlación dinámica de los electrones.

4.2.2. Métodos de mecánica molecular

Los métodos de la mecánica molecular (MM) no son considerados mecanocuánticos al no utilizar el operador Hamiltoniano, la función de onda molecular o la densidad electrónica. Se basan en modelos simples de la mecánica clásica de estructura molecular, por lo que no pueden considerarse una aproximación exacta de la estructura química de una molécula.

La MM considera a los átomos como un conjunto de bolas y a los enlaces como muelles; se basa en la consideración del oscilador armónico o anarmónico para la descripción del enlace molecular. Esto se puede complementar con algún tratamiento de interacciones electrostáticas o de dipolos entre las cargas puntuales de los átomos que forman el enlace.

La mayor aplicabilidad de la mecánica molecular, se encuentra en los métodos híbridos. Una parte del problema, se lleva a cabo mediante métodos mecano-cuánticos y el resto de las interacciones estéricas mediante la mecánica molecular QM/MM.

4.3. Funciones de base

Los métodos mecano-cuánticos comienzan el cálculo con la elección de las funciones de base, que se usan para expresar los orbitales moleculares del sistema como una combinación lineal de dichas funciones. La elección de la base influye notablemente en la calidad de los resultados. Las funciones base suelen estar centradas en los átomos de la molécula y se las suele denominar orbitales atómicos. La utilización de funciones hidrogenoides para describir orbitales atómicos presenta problemas debido a la gran dificultad que implica la resolución de integrales bielectrónicas. Por este motivo, se debe recurrir a otros orbitales. Se van a considerar dos tipos de funciones de bases:

Funciones de Slater (STO)

Metodología

Los orbitales tipo Slater incluyen los armónicos esféricos para describir la parte angular de la función de onda y un término exponencial en r , como los orbitales hidrogenoides, pero se diferencian de éstos en que el término polinómico en r se reemplaza por una única potencia de r . Cada orbital molecular se puede representar como uno o más orbitales STO. El cálculo de las integrales consume mucho tiempo por lo que el uso de orbitales de Slater es muy limitado.

Funciones gaussianas (GTO)

Las funciones de base de tipo gaussiano difieren de las de Slater en la forma de la función exponencial, por lo que se alejan más de las funciones hidrogenoides. Una ventaja de la utilización de bases GTO es que la resolución de las integrales gaussianas consume mucho menos tiempo de cálculo que las integrales de Slater. Esto es debido que el producto de dos funciones gaussianas centradas en dos puntos diferentes del espacio es igual a una gaussiana simple centrada en un tercer punto

Las funciones gaussianas no describen de forma correcta el comportamiento de las funciones HF en las regiones alejadas y en las próximas del núcleo. En la Figura 2 se representan una función de Slater y una función gaussiana. Se puede observar que una función gaussiana no tiene una cúspide sobre el núcleo y, por tanto, da un valor pobre para valores pequeños de r . También puede verse en la figura como la función gaussiana decrece más rápidamente que la de tipo Slater.

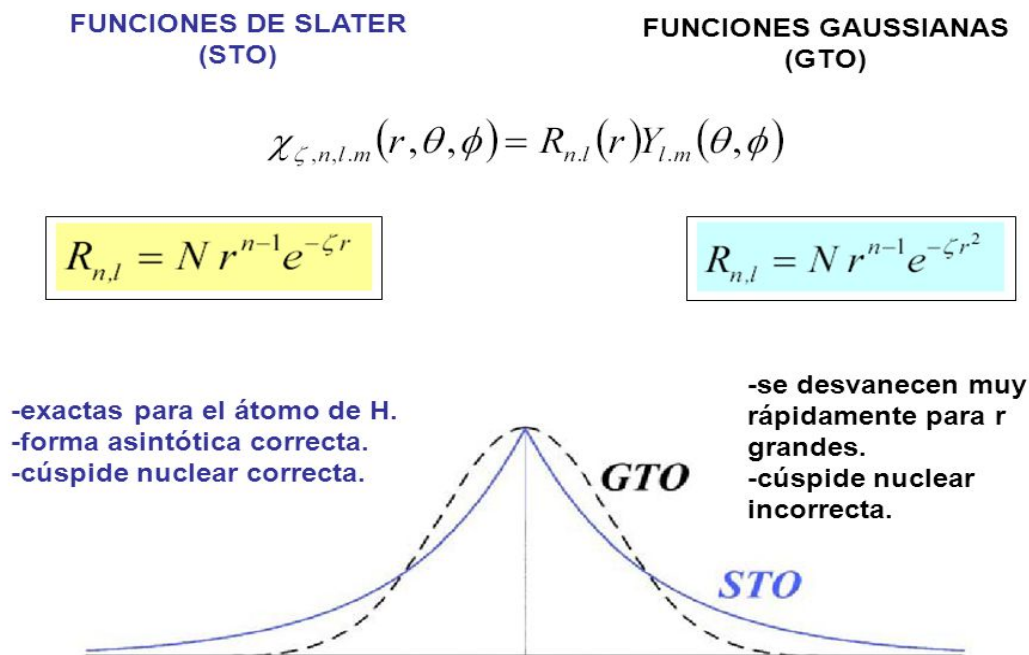


Figura 2. Comparación entre las funciones STO y GTO.

Una sola función GTO proporciona una representación muy pobre; por ello, es necesario utilizar funciones gaussianas contraídas (CGTO), expresadas como combinación lineal de funciones gaussianas con distintos exponentes, denominadas funciones primitivas. El uso de las funciones CGTO aumenta considerablemente el número de integrales que deben calcularse; no obstante, es más eficiente que usar otro tipo de funciones ya que el cálculo de cada una de las integrales es mucho más rápido.

Un aspecto primordial en los cálculos ab initio y DFT es la elección del conjunto de funciones de bases. Esta elección depende tanto de la molécula a estudiar como de la precisión que se desee en los resultados. Se pueden distinguir:

- *Base mínima*: utiliza una función de base para cada orbital atómico de las capas ocupadas en el estado fundamental del átomo correspondiente. Este tipo de bases proporcionan resultados poco satisfactorios, para mejorarlos, es necesario ampliar el número de funciones de base. La base mínima más común es la STO-3G, en la que el número 3 indica el número de gaussianas primitivas utilizada en cada función contraída.

Metodología

- *Base extendida*. Se pueden considerar dos criterios para extender la base:

El primero, consiste en el aumento del número de funciones de base que se utilizan para representar cada orbital ocupado. Cuando se utilizan dos funciones de base distintas para cada orbital, se habla de doble- ζ , si se utilizan tres será una triple- ζ , etc.; esto es, se va añadiendo cada vez una función adicional para cada orbital atómico.

Los orbitales de la capa de valencia son más importantes que los internos en la determinación de propiedades moleculares; por ello, el desdoblamiento de las funciones de base puede aplicarse solo a los orbitales de valencia, mientras que los orbitales internos se describen con bases mínimas. Esto da lugar a las funciones de base de valencia dividida, en las que se utilizan dos o más funciones de base para cada orbital atómico de valencia; dependiendo de las funciones que utilice será una doble- ζ , triple- ζ etc. mientras que para los orbitales de la capa interna (core) solo utiliza una función.

El segundo criterio consiste en introducir funciones de polarización y funciones difusas. Las funciones de polarización introducen funciones que representan orbitales desocupados para el átomo en estado fundamental. Este tipo de funciones permite describir la polarización de la densidad electrónica alrededor de un núcleo debida a la formación del enlace. Para ello, se introducen funciones que representan orbitales atómicos de mayor número cuántico de momento angular orbital l que el de los orbitales de valencia del átomo. Las funciones difusas, son Gaussianas con exponentes bajos de tipo s y p que se añaden al conjunto de funciones de base; se extienden a zonas más alejadas de los núcleos. Este tipo de funciones son importantes para mejorar los cálculos en moléculas con pares de electrones solitarios, que tienen una densidad electrónica significativa a grandes distancias del núcleo.

4.4. Métodos y bases utilizadas

Para llevar a cabo este Trabajo de Fin de Grado se han utilizado los siguientes métodos

- Métodos semiempíricos
- Métodos Hartree-Fock con correlación MP2.
- Teoría del Funcional de Densidad (DFT) con el funcional B3LYP

En los cálculos ab initio y DFT se han empleado funciones gaussianas contraídas como funciones base. En concreto, los conjuntos de funciones de base utilizados son:

- 6-31G*: se trata de una base doble- ζ , cada orbital interno se describe como una única función que es contracción de 6 funciones gaussianas, el orbital de valencia se representa mediante dos funciones, una de ellas de contracción de 3 gaussianas y la otra una única gaussiana primitiva, el * indica que se añade un conjunto de funciones de polarización de tipo d para cada átomo pesado.
- 6-31G**: al igual que la base 6-31G* es de tipo doble- ζ , como diferencia, se añade un conjunto de funciones de polarización de tipo p para los átomos de hidrógeno.
- 6-311G**: es una base triple- ζ , los orbitales internos se describe como una única función que es contracción de 6 funciones gaussianas, cada orbital de valencia se representa por tres funciones, una es de 3 gaussianas y las otras dos de una gaussiana primitiva. También incluye funciones de polarización para los átomos de hidrógeno y átomos pesados.
- 6-311++G**: a diferencia de la base 6-311G**, al añadir los signos ++, se añaden funciones difusas para los átomos pesados y para los átomos de hidrógeno.
- 6-311++G2d2p: se trata de una base triple- ζ , se diferencia de la 6-311++G**

Metodología

en que se añaden dos funciones de polarización de tipo d para átomos pesados y dos de tipo p para los átomos de hidrógeno.

5. Resultados

En esta sección se exponen los resultados obtenidos en el estudio teórico de las moléculas de ácido fórmico y ácido acético realizado en este Trabajo de Fin de Grado. Ambas moléculas presentan dos isómeros conformacionales, trans y cis (Figura 3). Estos isómeros conformacionales o conformeros difieren en la posición de uno de los H, debido a la rotación en torno a un enlace sencillo.

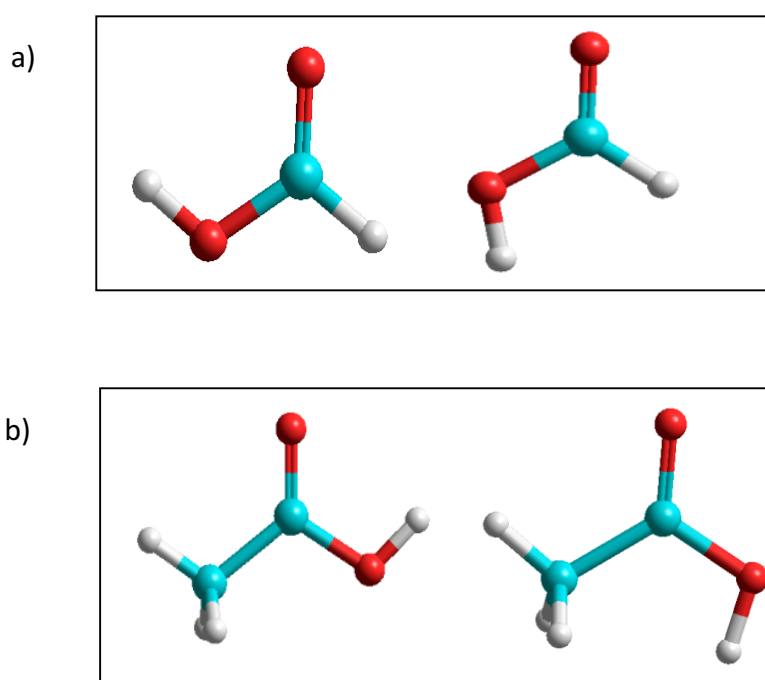


Figura 3. a) Conformero trans y cis del ácido fórmico. b) Conformero trans y cis del ácido acético. Código de color: blanco/H, azul/C, rojo/O.

La sección se organiza en tres apartados. En el primero se determinan la energía y geometría de los conformeros trans y cis de los ácidos fórmico y acético y se analiza su estabilidad. En el segundo se analiza la simetría de los modos normales de vibración y los espectros infrarrojos de los conformeros de ambas moléculas. Por último, en el tercero, se estudia la estructura electrónica y se analiza la naturaleza de los orbitales moleculares del conformero más estable de las moléculas HCOOH y H₃CCOOH.

Resultados

Para llevar a cabo el estudio se han utilizado métodos cuánticos de tipo semiempírico, ab initio y del funcional de densidad (DFT). En los cálculos se ha utilizado el programa HyperChem (HyperChem 2002).

5.1. Energías electrónicas y geometrías de los conformeros trans y cis de los ácidos fórmico y acético

Ácido fórmico

El ácido fórmico, es el ácido orgánico más simple; consta de un átomo de hidrógeno unido al grupo carboxílico. Como ya se ha indicado, presenta dos estructuras estables, los isómeros geométricos trans y cis del enlace C-H con respecto al enlace O-H (Figura 3a). Ambos conformeros pertenecen al grupo puntual de simetría C_s .

El estudio teórico de la molécula HCOOH se inicia con el cálculo de la energía electrónica de los dos conformeros y la geometría de equilibrio. Para ello se emplean diferentes métodos de la mecánica cuántica con la finalidad de comparar los resultados obtenidos con los valores experimentales.

En los cálculos se han empleado métodos semiempíricos (AM1 y PM3), el método ab initio Hartree-Fock incluyendo correlación MP2 y el método DFT con el funcional B3LYP. En el caso de los métodos ab initio y DFT, los cálculos se han realizado con distintas bases para analizar su influencia en los resultados. En concreto, para el método ab initio se han utilizado las bases 6-31G*, 6-31G**, 6-311G**, 6-311++G**y 6-311++G2d2p en orden creciente de nivel de cálculo. Para el DFT, se ha utilizado las bases 6-31G** y 6-311G**.

En la Tabla 1 se recogen los resultados de las energías electrónicas absolutas que incluyen la energía vibracional en el punto cero (ZPVE) y las energías relativas (ΔE) de los conformeros para cada uno de los métodos y bases de cálculo empleados. Los resultados obtenidos a partir del espectro de microondas se comparan con los datos experimentales (Hocking 1976).

Tabla 1 . Energías absolutas y relativas (ΔE) de los dos confórmeros (en kcal/mol) calculadas con métodos semiempíricos (AM1, PM3), métodos ab initio y DFT (B3LYP).

	Métodos y bases	trans-HCOOH		cis-HCOOH	
		$E_{\text{electrónica}} + \text{ZPVE}$ (kcal mol ⁻¹)	ΔE (kcal mol ⁻¹)	$E_{\text{electrónica}} + \text{ZPVE}$ (kcal mol ⁻¹)	ΔE (kcal mol ⁻¹)
SE	AM1	-470.17	0	-463.03	7.14
	PM3	-468.15	0	-463.92	4.23
Ab initio	HF/6-31G*	-118732.03	0	-118726.44	5.60
	HF/6-31G**	-118744.12	0	-118738.80	5.32
	HF/6-311G**	-118839.32	0	-118834.30	5.02
	HF/6-311++G**	-118845.79	0	-118841.43	4.36
	HF/6-311++G2d2p	-118870.76	0	-118866.61	4.15
DFT	B3LYP/6-31G**	-118999.82	0	-118995.01	4.79
	B3LYP7/6-311G**	-119037.12	0	-119031.93	5.19
	Experimental				3.90 ^a

^a Hocking (1976)

Todos los métodos teóricos utilizados predicen que la forma trans tiene menos energía, siendo por tanto el confórmero más estable. Esta mayor estabilidad del confórmero trans se debe a la interacción intramolecular entre el hidrógeno del grupo hidroxilo y el oxígeno del grupo carbonilo. Las energías electrónicas absolutas que se obtienen mediante cálculos semiempíricos no son correctas, debido a que estos métodos no tienen en cuenta los electrones internos.

Como se puede observar en la Tabla 1, el método semiempírico PM3 predice la energía relativa de los dos confórmeros con bastante exactitud (dentro de ~ 0.3 kcal mol⁻¹), mientras que el otro método semiempírico AM1 predice una energía relativa casi el doble del valor experimental.

Los resultados de la diferencia de energía entre ambos isómeros rotacionales obtenidos con el método HF, con inclusión de correlación MP2, concuerdan mejor con

Resultados

el valor experimental a medida que aumenta el tamaño de la base y mejoran notablemente al utilizar funciones difusas para el hidrógeno y para los átomos pesados (HF/6-3611++G** y HF/6-311++G2d2p). Dado que la molécula del ácido fórmico posee pares de electrones solitarios, es necesario el uso de este tipo de funciones. Así, el resultado que se obtiene al utilizar bases más grandes, es muy próximo al valor experimental tan solo difiere en $\sim 0.3 \text{ kcal mol}^{-1}$.

No se ha podido calcular la energía relativa de los confórmeros del ácido fórmico con el método DFT con el funcional B3LYP y bases que incluyen funciones difusas, debido a que no se alcanza la convergencia. Los resultados DFT obtenidos con las bases 6-31G** y 6-311G** están dentro de $\sim 1 \text{ kcal mol}^{-1}$ de los valores experimentales. Se puede observar que en este caso el aumento en el tamaño de la base no proporciona valores más próximos a los experimentales.

Un aspecto importante a tener en cuenta en los cálculos es la relación entre el coste computacional y los métodos utilizados; es decir, entre el tiempo de cálculo, y la calidad de los resultados. En la Tabla 2 se muestra el tiempo necesario para realizar el cálculo de la energía relativa (ΔE) de ambos confórmeros del HCOOH con los métodos y bases anteriormente mencionados.

Tabla 2 .Relación entre el coste computacional y el método y la base utilizada para el cálculo de la energía relativa (ΔE) de los confórmeros del ácido fórmico.

Método	Tiempo de cálculo (min)		ΔE (kcal mol ⁻¹)
	Trans HCOOH	Cis HCOOH	
AM1	<1	<1	7.14
PM3	<1	<1	4.23
HF/6-31G*	<1	<1	5.60
HF/6-31G**	1	1	5.32
HF/6-311G**	2	1	5.02
HF/6-311++G**	1	2	4.36
HF/6-311++G2d2p	2	3	4.15
B3LYP/6-31G**	21	26	4.79
B3LYP7/6-311G**	90	130	5.19
Experimental			3.90

Como se aprecia en la Tabla 2, los cálculos utilizando métodos semiempíricos son muy rápidos. El método PM3 proporciona un valor de ΔE muy próximo al valor experimental aunque, como ya hemos indicado, no es adecuado para el cálculo de las energías absolutas de los conformeros.

Los métodos ab initio consumen poco tiempo de cálculo incluso con bases grandes y, cuando se emplean éstas, los resultados presentan buen acuerdo con el valor experimental. Por el contrario, en el método DFT (B3LYP), el aumento del tamaño de la base aumenta notablemente el tiempo de cálculo, además de presentar problemas de convergencia. Por tanto, el método ab initio HF incluyendo correlación electrónica a nivel MP2 y la base HF/6-311++G2d2p presenta un buen compromiso coste computacional-calidad de resultados.

La geometría del compuesto se optimizó para los conformeros trans y cis del HCOOH utilizando los métodos que proporcionan mejores resultados: PM3, HF/6-311++G2d2p y B3LYP/6-31G**. Además, se realizaron cálculos a nivel HF/6-311G** y HF/6-311++G** para analizar la influencia de la base en los parámetros geométricos.

En la Figura 4 se muestran los conformeros trans y cis del ácido fórmico con los átomos numerados para facilitar la descripción de la geometría. En las Tablas 3 y 4 se presentan los valores de las longitudes de enlace y los ángulos junto con los valores experimentales.



Figura 4 Conformeros trans y cis del ácido fórmico con los átomos numerados.

Resultados

Tabla 3. Parámetros geométricos del confórmero trans del ácido fórmico calculados con diferentes métodos mecanocuánticos y a diferentes niveles de cálculo. Longitudes de enlace r , en Å; ángulos de enlace (\angle) en grados.

Trans HCOOH	PM3	HF/ 6-311G**	HF/ 6-311++G**	HF/ 6-311++G2d2p	B3LYP/ 6-31G**	Exper. ^a
r(H4-C1)	1.095	1.086	1.086	1.086	1.096	1.097
r(C1-O3)	1.211	1.176	1.177	1.176	1.217	1.202
r(C1-O2)	1.345	1.322	1.321	1.319	1.384	1.343
r(O2-H5)	0.953	0.947	0.947	0.949	0.973	0.972
\angle (H4-C1-O3)	130.5	124.7	124.6	124.4	126.3	124.1
\angle (H4-C1-O2)	112.4	110.3	110.5	110.7	109.3	111.0
\angle (O3-C1-O2)	117.1	124.9	124.9	124.9	124.2	124.9
\angle (C1-O2-H5)	111.6	108.9	109.4	109.0	107.2	106.3

Como se puede apreciar en la Tabla 3 (isómero trans), el método semiempírico PM3 proporciona valores de longitudes de enlace muy próximos a los experimentales (dentro de 0.02 Å del valor experimental) mientras que para los ángulos de enlace la diferencia con los valores experimentales es mayor, llegando a ser de 7.8 grados.

Respecto a los métodos ab initio y DFT el aumento de la base apenas influye en los resultados. En estos métodos, la diferencia con los resultados experimentales no supera los 0.04 Å y los 3 grados en los casos más desfavorables.

Tabla 4 .Parámetros geométricos del confórmero cis del ácido fórmico calculados con diferentes métodos mecanocuánticos y a diferentes niveles de cálculo. Longitudes de enlace, r , en Å; ángulos de enlace (\angle) en grados.

Cis HCOOH	PM3	HF/ 6-311G**	HF/ 6-311++G**	HF/ 6-311++G2d2p	B3LYP/ 6-31G**	Exper. ^a
$r(\text{H4-C1})$	1.100	1.093	1.092	1.092	1.096	1.105
$r(\text{C1-O3})$	1.207	1.169	1.170	1.170	1.222	1.195
$r(\text{C1-O2})$	1.351	1.328	1.327	1.326	1.378	1.352
$r(\text{O2-H5})$	0.948	0.942	0.942	0.944	0.978	0.956
$\angle(\text{H4-C1-O3})$	127.1	123.2	123.1	123.2	125.8	123.3
$\angle(\text{H4-C1-O2})$	111.0	113.7	113.8	113.9	109.8	
$\angle(\text{O3-C1-O2})$	121.9	123.1	123.1	122.9	124.4	122.1
$\angle(\text{C1-O2-H5})$	110.6	111.1	111.4	111.3	107.4	109.7

^aBjarnov y Hocking (1989)

En lo que se refiere a la Tabla 4 (isómero cis), los diferentes métodos proporcionan valores de los parámetros geométricos muy próximos a los experimentales. Cabe señalar, que para este isómero la diferencia entre los valores de los ángulos de enlace calculados con el método PM3 y los experimentales es de 3.8 grados como máximo, mucho menor que la observada en el caso del isómero trans.

La transformación de un confórmero en otro se realiza mediante el proceso de isomerización. Para que tenga lugar, la diferencia energética entre ambos confórmeros debe ser pequeña. En este caso se produce la transformación de la forma trans a la forma cis mediante un pequeño aporte energético. Con el fin de analizar los cambios en la geometría que tienen lugar en el proceso de isomerización, en la Figura 5 se muestran los parámetros geométricos de los confórmeros trans y cis del ácido fórmico obtenidas a nivel HF/6-311++G2d2p.

Resultados

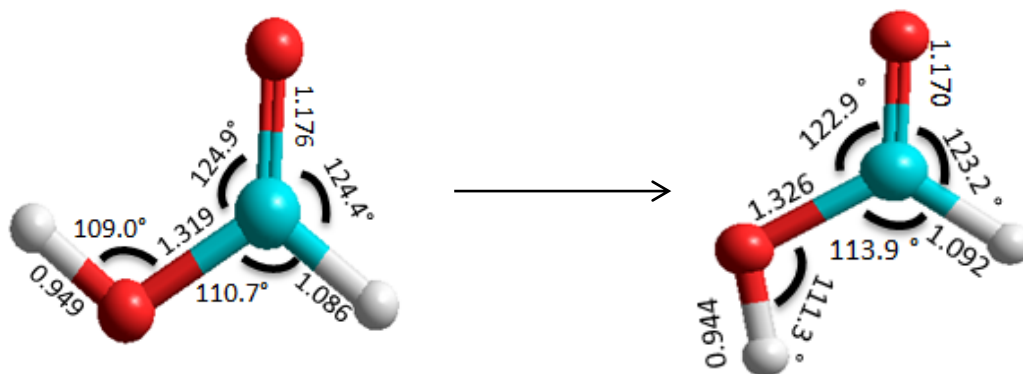


Figura 5. Longitudes y ángulos de enlace calculados a nivel HF/6-311++G2d2p para los conformeros trans y cis del ácido fórmico.

Los cambios en las longitudes y ángulos de enlace asociados a la isomerización trans-cis del ácido fórmico se resumen a continuación:

- El enlace C=O se acorta y el enlace C-O se alarga, indicando una menor deslocalización electrónica π en la forma cis. El enlace de hidrógeno intramolecular presente en la forma trans también explica, en parte, el acortamiento del enlace C=O.
- El enlace O-H se acorta, como cabe esperar al considerar el enlace de hidrógeno intramolecular presentado por la forma trans.
- Los ángulos H-C-O y C-O-H aumentan, debido principalmente a la interacción electrostática repulsiva H \cdots H en el conformero cis.
- El ángulo O=C-O disminuye sugiriendo la apertura del esqueleto de los átomos pesados en la forma trans para hacer sitio al átomo de hidrógeno.

Ácido acético

El ácido acético es el segundo ácido carboxílico más simple; consiste en un grupo metilo unido al grupo ácido carboxílico. Al igual que el ácido fórmico, presenta dos conformeros (trans y cis).

Para el estudio de la estabilidad de los conformeros del ácido acético se realizaron los cálculos con los métodos y bases que proporcionaron mejores resultados en el ácido fórmico, es decir, método semiempírico PM3, el método ab initio HF con inclusión de correlación MP2 y diferentes bases HF/6-31G**, HF/6-311++G** y HF/6-311++G2d2p y como método DFT se utiliza el B3LYP/6-31G**.

En la Tabla 5 se muestran las energías electrónicas absolutas que incluyen la energía vibracional en el punto cero (ZPVE) y las energías relativas (ΔE) de los conformeros para cada uno de los métodos y bases de cálculo empleados. A nuestro conocimiento, no hay valores experimentales con los que comparar nuestros resultados.

Tabla 5. Energías absolutas y relativas de los dos conformeros (en kcal/mol) del ácido acético calculadas con métodos semiempíricos (PM3), métodos ab initio y DFT (B3LYP).

	Métodos y bases	trans-CH ₃ COOH		cis-CH ₃ COOH	
		E _{electrónica} +ZPVE (kcal mol ⁻¹)	ΔE (kcal mol ⁻¹)	E _{electrónica} +ZPVE (kcal mol ⁻¹)	ΔE (kcal mol ⁻¹)
SE	PM3	-766.98	0	-764.40	2.58
Ab initio	HF/6-31G**	-143353.49	0	-143360.15	6.66
	HF/6-311G**	-143429.57	0	-143435.72	6.15
	HF/6-311++G**	-143484.19	0	-143478.15	5.77
	HF/6-311++G2d2p	-143473.08	0	-143467.59	5.48
DFT	B3LYP/6-31G**	-143429.57	0	-143435.72	5.93

Resultados

Como criterio para evaluar la calidad de las energías relativas obtenidas con los diferentes métodos se ha utilizado el valor de 5.38 eV obtenido por Senent (2009) a un nivel teórico de cálculo mucho más alto que el de este trabajo. El método semiempírico PM3 no proporciona un buen resultado ya que difiere en ~ 3 kcal/mol. Los resultados del método ab initio se ajustan mejor, mejorando considerablemente al aumentar el tamaño de la base y principalmente al emplear funciones difusas. Así, cuando se utiliza la base 6-311++G2d2p, la diferencia es de ~ 0.1 kcal/mol. Por último, el resultado que se obtiene con el método DFT (B3LYP/6-31G**) difiere aproximadamente en 0.5 kcal mol⁻¹.

En la Tabla 6 se muestra el tiempo consumido en el cálculo de la energía relativa de los conformeros trans y cis de la molécula CH₃COOH con los diferentes métodos y bases. La molécula de ácido acético es una molécula simple, pero contiene mayor número de átomos que la del ácido fórmico, por lo que el coste computacional es algo mayor.

Tabla 6. Relación entre el coste computacional y el método y la base utilizada para el cálculo de la energía relativa (ΔE) de los conformeros del ácido acético.

Método	Tiempo de cálculo (min)		ΔE (kcal mol ⁻¹)
	Trans CH ₃ COOH	Cis CH ₃ COOH	
PM3	< 1	< 1	2.58
HF/6-31G**	2	3	6.66
HF/6-311G**	2	13	6.15
HF/6-311++G**	23	22	5.77
HF/6-311++G2d2p	86	103	5.48
B3LYP/6-31G**	60	80	5.93

El método semiempírico PM3 necesita muy poco tiempo de cálculo, pero proporciona un valor de ΔE para los conformeros alejado del valor teórico utilizado como referencia. Por tanto, aunque es un método adecuado para este tipo de cálculo en el HCOOH, no lo es en el CH₃COOH.

El tiempo necesario para realizar el cálculo con el método *ab initio* (HF) con correlación electrónica MP2, aumenta considerablemente al aumentar el tamaño de la base. Como contrapartida, proporcionan un valor bastante exacto de la energía relativa de los conformeros del CH_3COOH con el aumento de la base.

La comparación entre el método HF (correlación MP2) y el DFT (funcional B3LY) utilizando la misma base, 6-31G**, pone de manifiesto la gran diferencia en el tiempo de cálculo consumido por ambos métodos: 2 minutos en el primero frente a 60 minutos en el segundo, si bien éste proporciona un mejor resultado para ΔE . No obstante, como se puede apreciar en la Tabla 6, el método HF con una base mayor puede dar mejores resultados que el DFT con un menor coste computacional.

Los parámetros geométricos de los conformeros *trans* y *cis* del ácido acético se presentan en la Tabla 7 y Tabla 8, respectivamente. Los conformeros del ácido acético con los átomos numerados se presentan en la Figura 6.

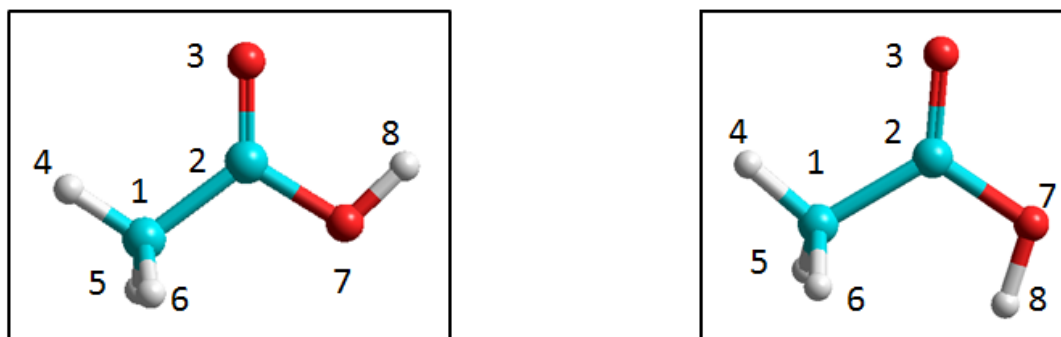


Figura 6. Conformeros *trans* y *cis* del ácido acético con los átomos numerados.

Resultados

Tabla 7. Geometrías del confórmero trans del ácido acético calculadas con diferentes métodos mecanocuánticos. Longitudes de enlace (r) en Å; ángulos de enlace (\angle) en grados.

Trans	HF/ 6-31G**	HF/ 6-311G**	HF/ 6-311++G**	HF/ 6-311++G2d2d	B3LYP/ 6-31G**	Exper. ^a
r (H8-O7)	0.948	0.946	0.946	0.948	0.976	0.97
r (O7-C2)	1.331	1.332	1.331	1.329	1.392	1.364
r (C2-O3)	1.187	1.181	1.182	1.182	1.223	1.214
r (C2-C1)	1.500	1.501	1.501	1.499	1.508	1.520
r (C1-H4)	1.080	1.080	1.080	1.079	1.088	1.102
r (C1-H5)	1.084	1.084	1.084	1.084	1.094	1.102
r (C1-H6)	1.084	1.084	1.085	1.084	1.094	1.102
\angle (H8-O7-C2)	108.3	108.3	108.7	108.3	106.4	107.0
\angle (O7-C2-O3)	122.4	122.4	122.3	122.3	121.8	122.8
\angle (O7-C2-C1)	111.9	111.8	112.0	112.1	111.9	110.6
\angle (O3-C2-C1)	125.8	125.8	125.7	125.6	126.4	126.6
\angle (C2-C1-H4)	109.6	109.6	109.6	109.7	109.5	
\angle (C2-C1-H5)	109.5	109.4	109.4	109.4	110.1	
\angle (C2-C1-H6)	109.6	109.5	109.5	109.5	110.1	
\angle (H4-C1-H5)	110.2	110.3	110.2	110.2	110.0	109.5
\angle (H4-C1-H6)	110.3	110.1	110.3	110.3	110.0	109.5
\angle (H5-C1-H6)	107.8	107.8	107.8	107.8	107.2	109.5

^a Derissen (1971)

Como se puede observar en la Tabla 7 apenas se produce variación en las longitudes y ángulos de enlace al aumentar el tamaño de la base en los cálculos a nivel HF. La diferencia máxima respecto al valor experimental es de 0.04 Å para las longitudes de enlace y de 1.7 grados para los ángulos de enlace.

El método DFT es el que proporciona, en general, mejores resultados, tanto en la longitud de enlace como en los ángulos. En este caso la mayor diferencia respecto al valor experimental es de 0.03 Å para las longitudes de enlace y de 1.3 grados para los ángulos.

Tabla 8. Geometrías del confórmero cis del ácido acético calculadas con diferentes métodos mecanocuánticos. Longitudes de enlace (r) en Å; ángulos de enlace (\angle) en grados.

Cis	HF/ 6-31G**	HF/ 6-311G**	HF/ 6-311++G**	HF/ 6-311++G2d2d	B3LYP/ 6-31G**
r (H8-O7)	0.943	0.941	0.942	0.943	0.972
r (O7-C2)	1.337	1.337	1.337	1.335	1.400
r (C2-O3)	1.181	1.174	1.176	1.175	1.222
r (C2-C1)	1.510	1.511	1.510	1.507	1.518
r (C1-H4)	1.079	1.079	1.079	1.079	1.088
r (C1-H5)	1.086	1.086	1.086	1.086	1.095
r (C1-H6)	1.086	1.086	1.086	1.086	1.095
\angle (H8-O7-C2)	112.4	111.9	112.2	112.0	110.9
\angle (O7-C2-O3)	120.5	120.5	120.4	120.3	119.1
\angle (O7-C2-C1)	115.3	115.1	115.2	115.4	115.8
\angle (O3-C2-C1)	124.2	124.4	124.4	124.3	125.1
\angle (C2-C1-H4)	109.4	109.3	109.5	109.4	109.1
\angle (C2-C1-H5)	110.1	110.0	110.1	109.9	111.0
\angle (C2-C1-H6)	110.3	110.2	110.0	110.2	110.8
\angle (H4-C1-H5)	109.4	109.6	110.2	109.5	109.2
\angle (H4-C1-H6)	109.5	109.6	109.6	109.6	109.2
\angle (H5-C1-H6)	108.1	108.2	108.3	108.2	107.8

Para el confórmero cis (Tabla 8), como sucedía con el trans, el aumento del tamaño de la base apenas influye en los valores de las longitudes y ángulos de enlace obtenidos con el método HF con correlación MP2.

Los cambios en las longitudes y ángulos de enlace como consecuencia de la isomerización trans-cis del ácido acético se muestran en la Figura 7 y Figura 8 respectivamente.

Resultados

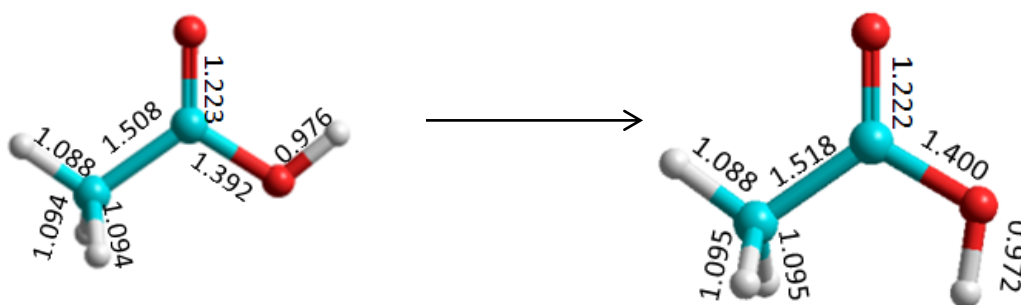


Figura 7. Longitudes de enlace calculadas a nivel DFT/6-31G** para los conformeros trans y cis del ácido acético.

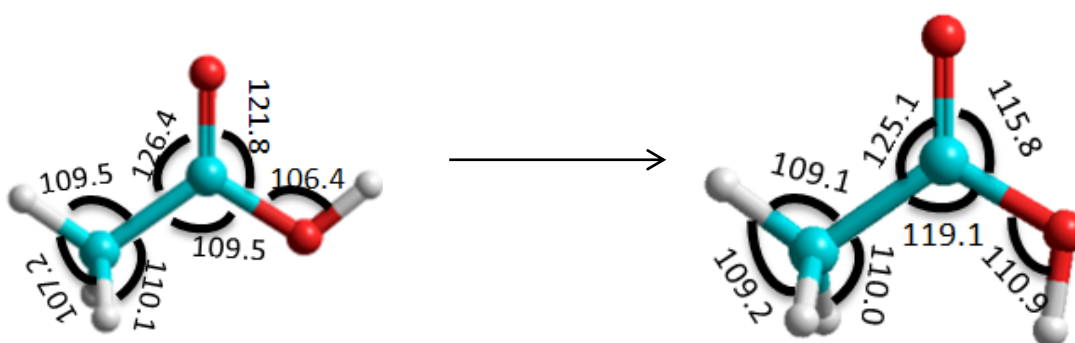


Figura 8. Ángulos de enlace calculados a nivel DFT/6-31G** para los conformeros trans y cis del ácido acético.

La tendencia en los cambios de los parámetros geométricos al pasar de la forma trans a la cis es similar a la observada en el ácido fórmico. En los enlaces C=O y O-H se produce una ligera disminución en la longitud de enlace al pasar de la forma trans a la cis, mientras que en el enlace C-O se produce un aumento. En relación con los ángulos, el O=C-O disminuye y los ángulos C-C-O y C-O-H aumentan en la isomerización.

5.2. Modos normales de vibración y espectro IR de los conformeros trans y cis de los ácidos fórmico y acético

Después de llevar a cabo el estudio energético y geométrico de los conformeros del ácido fórmico y del ácido acético, se realiza un análisis de los modos normales de vibración basado en argumentos de simetría. La teoría de grupos permite desarrollar un

método sencillo para conocer el número y la simetría de los modos normales de vibración de una molécula.

En este método se determina, en primer lugar, la representación reducible Γ^{3N} que da cuenta de los $3N$ grados de libertad totales de la molécula, siendo N el número de átomos. Una vez que disponemos de la representación reducible Γ^{3N} , la descomponemos en representaciones irreducibles (o especies de simetría) aplicando la expresión:

$$a_l = \frac{1}{h} \sum_R \chi^{red}(R) \chi^l(R)$$

donde el término a_l corresponde al número de veces que una representación irreducible (Γ^l) está contenida en una representación reducible (Γ^{red}), h el orden del grupo puntual, R la operación de simetría, y χ^{red} y χ^l los caracteres de la representaciones reducible e irreducible, respectivamente. Para determinar la representación correspondiente al movimiento vibracional, Γ^{vib} , se resta a la representación Γ^{3N} las representaciones de los movimientos traslacional, Γ^{tras} , y rotacional, Γ^{rot} .

Ácido fórmico

El ácido fórmico pertenece al grupo puntual C_s , ya que solo presenta como operaciones de simetría la identidad (E) y una flexión sobre un plano horizontal (σ_h). Teniendo en cuenta los grados de libertad de vibración, $3N - 6$, se espera obtener 9 modos de vibración ($3 \times 5 - 6 = 9$).

En la Tabla 9 se incluye la tabla de caracteres del grupo puntual C_s y se resume el método empleado para obtener los modos de vibración del HCOOH. El término AND representa el número de átomos no desplazados. El método utilizado en la Tabla 9 predice que, de los 9 modos vibracionales, 7 son de simetría A' y 2 de simetría A'' .

Resultados

Tabla 9. Determinación del número y simetría de los modos normales de vibración del ácido fórmico

Grupo C_s	\hat{E}	$\hat{\sigma}_h$	
A'	1	1	x,y,R _z
A''	1	-1	z,R _x ,R _y
Γ^{xyz}	3	1	
AND	5	5	
Γ^{3N}	15	5	
$-\Gamma^{tras}$	3	1	
$-\Gamma^{rot}$	3	-1	
Γ^{vib}	9	5	$\Rightarrow 7A' + 2A''$

Utilizando consideraciones de simetría, se puede predecir que todos los modos normales de vibración del ácido fórmico son activos en infrarrojo. En la Tabla 10 y Tabla 11, se presentan las frecuencias y las intensidades de las transiciones fundamentales de los conformeros trans y cis, respectivamente, obtenidas a nivel de cálculo HF/6-311++G2d2p y B3LYP/6-31G**. Las frecuencias calculadas se han multiplicado por un factor de escala, que es una corrección para minimizar la sobreestimación de las frecuencias obtenidas en los cálculos teóricos. Este factor ha sido tabulado para un gran número de métodos y bases (<https://cccbdb.nist.gov/vibnotes.asp>) Para HF/6-311++G2d2p es 0.9055 y para B3LYP/6-31G**, 0.9608. En las tablas también se incluyen las frecuencias fundamentales de los conformeros del ácido fórmico determinadas experimentalmente en matrices de nitrógeno (Lopes et al. 2010) y argon (Maçoas et al. 2003 a).

La simulación de los espectros vibracionales de los conformeros trans y cis del HCOOH obtenida a nivel HF/6-311++G2d2p se presenta en las Figuras 9 y 10 respectivamente.

Tabla 10. Frecuencias fundamentales escaladas, ν_{esc} (en cm^{-1}) e intensidades (en km mol^{-1}) para el conformero trans del ácido fórmico.

HF/6-311++G2d2p			B3LYP/6-31G**			(vExperimental)	
Simetría	ν_{esc}	Inten.	Simetría	ν_{esc}	Inten.	matriz N_2^a	matriz Ar^b
1A''	624	180	1A'	557	43	637	629
1A'	631	57	1A''	643	153	672	635
2A''	1075	0	2A''	986	2	1041	1038
2A'	1137	307	2A'	1025	248	1119	1103
3A'	1291	18	3A'	1222	6	1265	1215
4A'	1384	10	4A'	1319	3	1342	1383
5A'	1800	505	5A'	1660	291	1762	1768
6A'	2929	41	6A'	2970	38	2962	2955
7A'	3687	112	7A'	3538	48	3528	3549

^aLopes et al. (2010) ^bMaçoas et al. (2003 a)

Las frecuencias vibracionales (corregidas con el factor de escala) obtenidas con ambos métodos, ab initio y DFT, para el conformero trans (Tabla 10) son similares a los valores experimentales. En general, los resultados más próximos son los que se obtienen con el método HF/6-311++G2d2p, en especial si se comparan con los resultados en matriz de argón.

Como cabe esperar, ambos métodos asignan las tres frecuencias fundamentales más altas a los modos de vibración de tensión. De forma que la frecuencia observada en el espectro a 3687 cm^{-1} corresponde a la tensión del enlace O-H, la de 2929 cm^{-1} a la tensión del enlace C-H y la de 1800 cm^{-1} a la tensión del enlace C=O. Estas frecuencias se encuentran próximas a los intervalos correspondientes a las bandas de absorción características de los modos de tensión de los grupos funcionales C=O, C-H y O-H (Klein 2014)

Resultados

Tensión C=O: 1700-1750 cm^{-1}

Tensión O-H: Desde 2200-3600 cm^{-1}

Tensión C-H: 2750-2850 cm^{-1}

La simulación teórica del espectro IR para el ácido fórmico en la configuración trans se muestra en la Figura 9

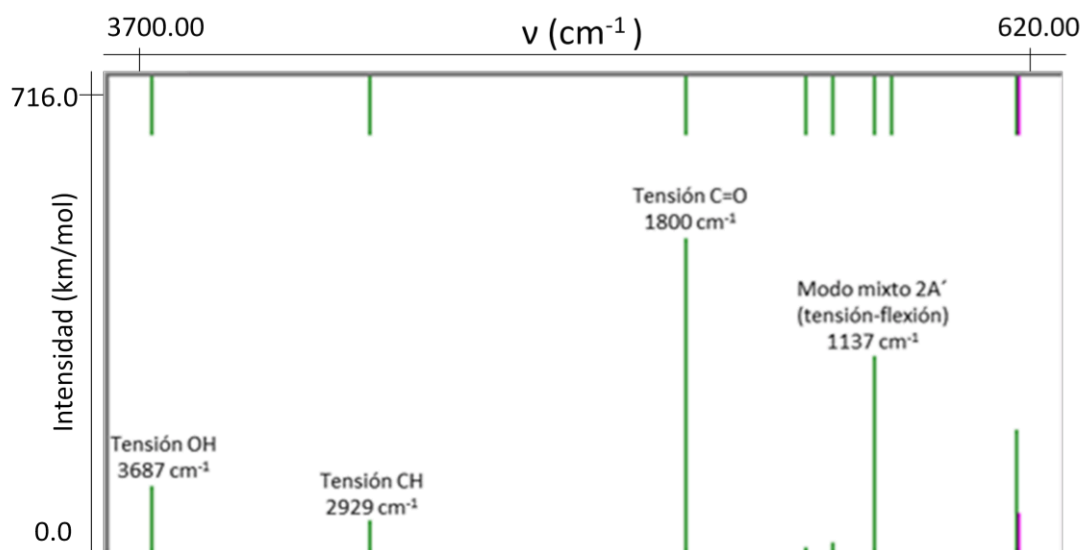


Figura 9. Espectro IR para el ácido fórmico en configuración trans obtenido a nivel HF/6-311++G2d2p

En el espectro la banda más intensa corresponde al modo de tensión del enlace C=O. La segunda banda más intensa aparece a una frecuencia de 1137 cm^{-1} ; se trata de un modo mixto de simetría 2A' en el cual se modifica el ángulo H-O-C y la longitud del enlace C-O.

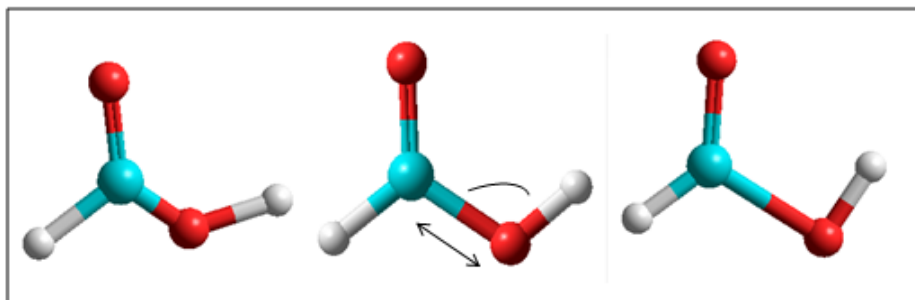


Figura 10. Modo mixto de simetría 2A' para la forma trans del HCOOH.

También se puede observar en el espectro, que las dos bandas de frecuencia más baja prácticamente se encuentran solapadas.

El espectro vibracional del isómero cis del HCOOH (Tabla 11 y Figura 11) presenta diferencias significativas con respecto al trans. Por una parte, se observa un desplazamiento de las posiciones de las bandas tanto a frecuencias más altas como más bajas. Por otra, hay una diferencia notable en las intensidades de las bandas.

Tabla 11. Frecuencias fundamentales escaladas, ν_{esc} , (en cm^{-1}) e intensidades (en km mol^{-1}) para el conformero cis del ácido fórmico.

HF/6-311++G2d2p			B3LYP/6-31G**			(vExperimental)	
Simetría	ν_{esc}	Inten.	Simetría	ν_{esc}	Inten.	matriz N_2^a	matriz Ar^b
1A''	467	103	1A''	488	93	536	504
1A'	660	12	1A'	588	9	668	662
2A''	1059	2	2A''	970	0	1047	
2A'	1105	48	2A'	1026	76	1120	1106
3A'	1280	405	3A'	1179	278	1276	1246
4A'	1407	4	4A'	1327	1	1391	1392
5A'	1840	428	5A'	1705	236	1803	1808
6A'	2853	69	6A'	2882	80	2901	2898
7A'	3746	115	7A'	3570	40	3598	3617

^aLopes et al. (2010) ^bMaçoas et al. (2003 a)

Resultados

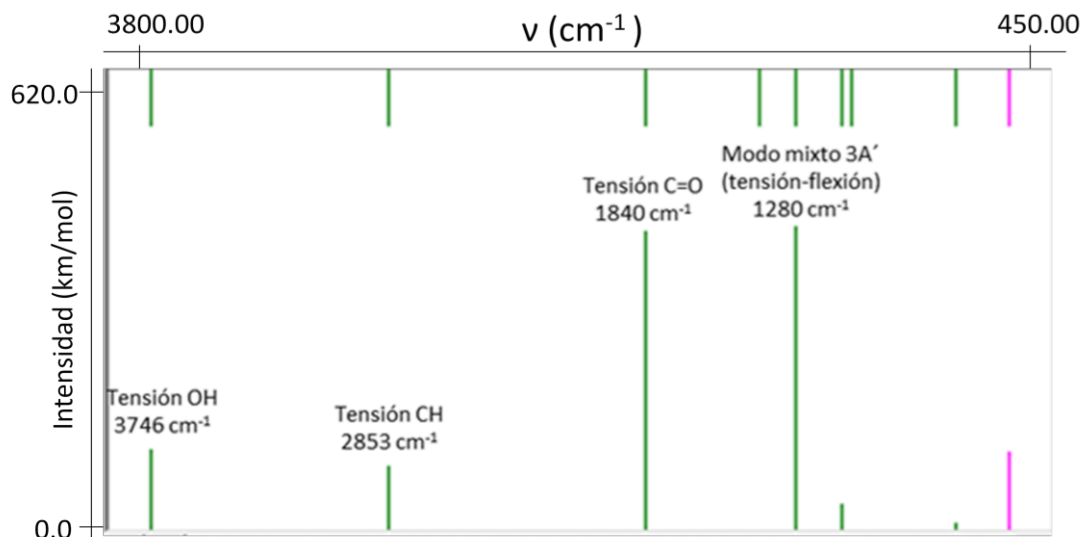


Figura 11. Espectro IR para el ácido fórmico en la configuración cis, obtenido a nivel HF/6-311++G2d2p.

Al igual que para el conformero tras, las tres frecuencias fundamentales más altas del conformero cis corresponden a un modo mixto (flexión-tensión) y a los modos de tensión de los enlaces C=O y O-H. Estos últimos se encuentran próximos a los intervalos de frecuencia correspondientes a las frecuencias de grupo. Sin embargo, las frecuencias de los modos de tensión C=O y O-H son más intensas para el conformero cis mientras que la frecuencia de la tensión C-H es mayor en el conformero trans. Por otra parte, las dos bandas que aparecen a frecuencias más bajas en el conformero cis están claramente separadas, a diferencia del trans en que estaban muy próximas.

Para la forma cis del ácido fórmico se observa que existen dos bandas con una intensidad parecida y mucho mayor que el resto; éstas se corresponden con el modo de tensión del enlace C=O y con el modo mixto de flexión del ángulo H-O-C y tensión del enlace C-O de simetría 3A', siendo ligeramente más intensa la primera.

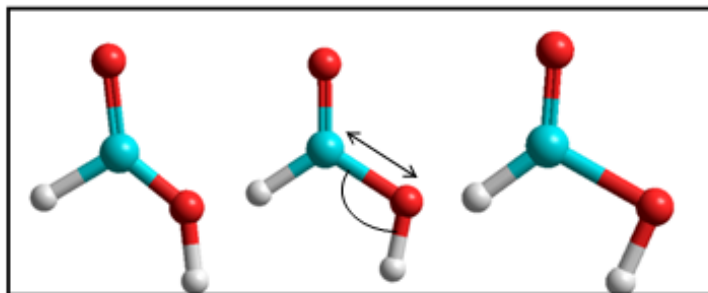


Figura 12. Modo mixto de flexión con simetría $3A'$ para la forma cis del HCOOH.

El desplazamiento de las frecuencias de los modos de tensión C=O, C-H y O-H al pasar del conformero trans al cis proporciona información sobre el cambio en la fuerza de los enlaces en ambos conformeros. La relación entre frecuencia vibracional (ν) y constante de fuerza del enlace (k) viene dada por la siguiente expresión:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

El modo de tensión del enlace C=O, pasa de 1800 cm^{-1} para el conformero trans a 1840 cm^{-1} para el cis. Es decir, se está produciendo un ligero aumento en el valor de la frecuencia. Si analizamos la ecuación, la frecuencia y la constante de fuerza del enlace son directamente proporcionales, por lo que, si aumenta el valor de la frecuencia, debe aumentar el valor de la constante. De este modo, enlace C=O es más fuerte en el isómero cis y, por tanto, más corto. Para la tensión del enlace C-H, se produce una disminución de la frecuencia, pasa de 2929 cm^{-1} para la forma trans a 2853 cm^{-1} para la cis, indicando un enlace más débil en la forma cis. Por último, en la tensión del O-H, la frecuencia cambia de 3687 cm^{-1} en la forma trans a 3746 cm^{-1} en la cis, por lo que al igual que en el primer modo de tensión analizado, el enlace es más fuerte en la forma cis. El debilitamiento de los enlaces C=O y O-H en la forma trans es debido a la formación del enlace de hidrógeno intramolecular. Estos resultados corroboran los cambios en las longitudes de enlace al pasar del isómero trans al cis analizados en el estudio de la geometría de ambos (apartado 5.1, Figura 5).

Ácido acético

Para el ácido acético, al igual que para el fórmico, se llevó a cabo un estudio de la simetría de los modos normales de vibración y su actividad en infrarrojo basado en la teoría de grupos. Considerando que la molécula de CH₃COOH pertenece al grupo puntual C_s y está formada por ocho átomos, tiene 18 modos normales de vibración, 12 de simetría A' y 6 de simetría A''.

El espectro vibracional del confórmero trans en forma de tabla y su simulación teórica se muestran en la Tabla 12 y la Figura 13, respectivamente. En los cálculos de frecuencias e intensidades de las bandas se han utilizado los métodos HF 6-311++G2d2p y DFT B3LYP/6-31G**. En la tabla se recogen las frecuencias escaladas, calculadas con los mismos factores de escala que los empleados para el ácido fórmico.

Tabla 12. Frecuencias fundamentales escaladas, ν_{esc} (en cm^{-1}) e intensidades (en $km\ mol^{-1}$) para el confórmero trans del ácido acético.

HF/6-311++G2d2p			B3LYP/6-31G**			vExperimental)	
Simetría	ν_{esc}	Inten.	Simetría	ν_{esc}	Inten.	matriz N ₂ ^a	matriz Ar ^b
1A''	92	0	1A''	69	1		
1A'	412	5	1A'	388	4		428
2A''	524	49	2A''	505	22		534
2A'	579	51	2A'	523	38	601	580
2A'	639	103	2A'	626	108	489	638
3A'	842	2	3A'	796	8	857	
4A'	996	63	4A'	940	98		985
4A''	1063	11	4A''	1021	8	1044	1047
5A'	1211	246	5A'	1123	192	1302	1179
6A'	1322	42	6A'	1266	36	1234	1259
7A'	1401	74	7A'	1354	28	1372	1379
8A'	1435	15	8A'	1420	17	1439	1434
5A''	1442	7	5A''	1426	9	1446	1439
9A'	1803	466	9A'	1678	260	1797	1779
10A'	2877	3	10A'	2938	2	2942	2944
6A''	2933	9	6A''	3002	5	2990	2996
11A'	2977	10	11A'	3054	6		3051
12A'	3699	112	12A'	3551	47	3611	3564

^aLopes et al. (2010) ^bMaçoas et al. (2003 b)

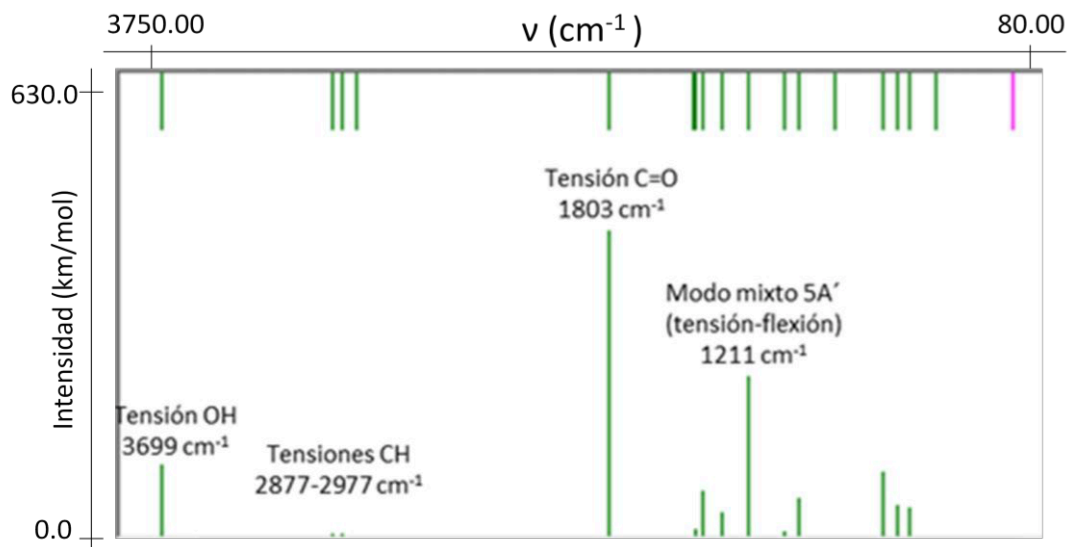


Figura 13. Espectro IR para el ácido acético en la configuración *trans*, obtenido a nivel HF/6-311++G2d2p.

Al igual que en el ácido fórmico los modos de tensión son los que aparecen a una frecuencia más alta, esto se debe a que los modos de flexión son menos energéticos que los modos de tensión. Las frecuencias vibracionales a las que aparecen los modos de tensión del C=O, O-H y CH₃ del ácido acético *trans* se encuentran próximos al intervalo esperado para estos grupos funcionales. A 1803 cm^{-1} , aparece la banda más intensa del espectro, se trata del modo de tensión del enlace C=O. La tensión del grupo OH, se encuentra a 3699 cm^{-1} . Entre los $2877-2977 \text{ cm}^{-1}$ se encuentran tres bandas extremadamente débiles correspondientes los tres modos de tensión del grupo metilo:

Resultados

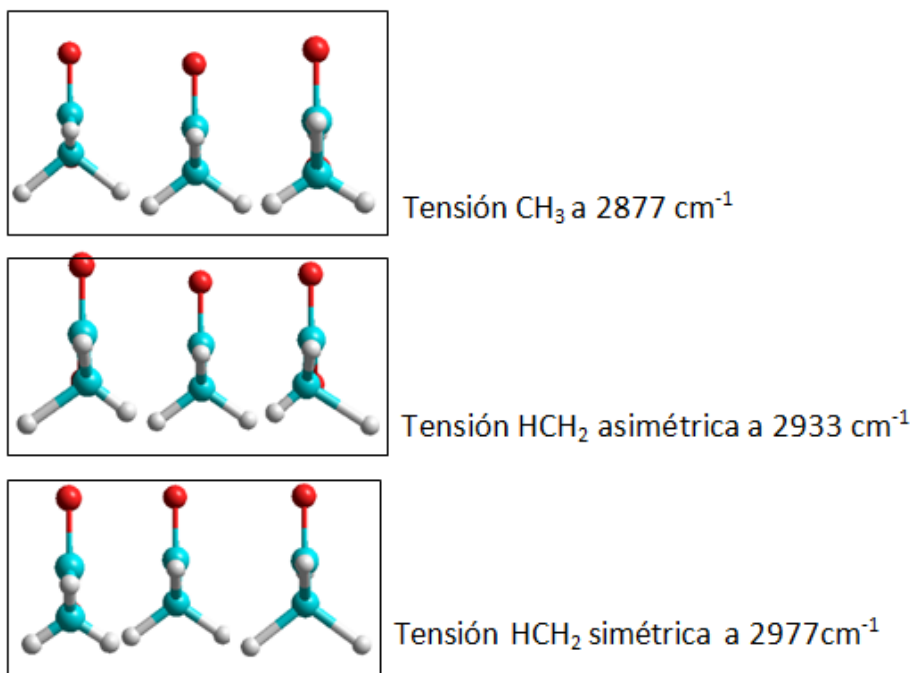


Figura 14. *Modos de tensión del grupo $-\text{CH}_3$ para el conformero trans del ácido acético.*

Nuestros cálculos predicen que la segunda banda más intensa del espectro IR del conformero trans del ácido acético se sitúa a una frecuencia de 1211 cm^{-1} . Esta banda corresponde a un modo mixto en el cual se modifica el ángulo C-O-H y la longitud del enlace C-O.

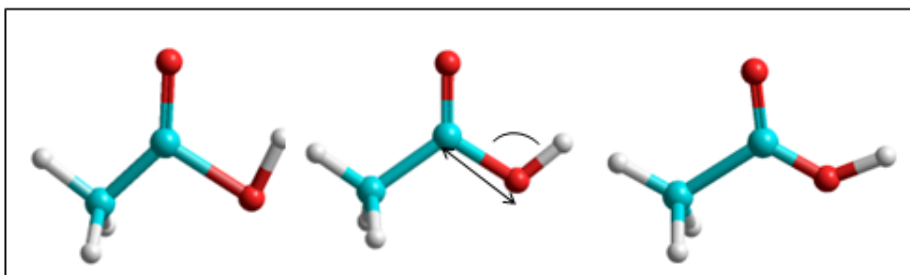


Figura 15. *Modo mixto de flexión para el conformero trans del ácido acético*

Los resultados obtenidos en este trabajo para el espectro vibracional del conformero cis del ácido acético se muestran en la Tabla 13 y la Figura 16

Tabla 13. Frecuencias fundamentales escaladas, ν_{esc} (en cm^{-1}) e intensidades (en km mol^{-1}) para el conformero cis del ácido acético.

HF/6-311++G2d2p			B3LYP/6-31G**			vExperimental)	
Simetría	ν_{esc}	Inten.	Simetría	ν_{esc}	Inten.	matriz N_2^a	matriz Ar^b
1A''	110	1	1A''	95	0		
1A'	423	5	1A'	371	4		
2A''	430	127	2A''	409	106		
2A'	591	12	2A'	512	7	601	
2A'	592	3	2A'	522	2	489	458
3A'	849	25	3A'	749	31	857	849
4A'	985	10	4A'	884	15		982
4A''	1058	8	4A''	1015	6	1044	1042
5A'	1193	2	5A'	1073	9	1302	1285
6A'	1305	421	6A'	1130	385	1234	1192
7A'	1392	93	7A'	1270	23	1372	1368
8A'	1434	7	8A'	1341	7	1439	1445
5A''	1451	6	5A''	1354	9	1446	1448
9A'	1834	413	9A'	1610	227	1797	1807
10A'	2862	7	10A'	2753	4	2942	
6A''	2911	14	6A''	2812	8	2991	
11A'	2976	7	11A'	2872	3		
12A'	3757	90	12A'	3377	30	3611	3623

^aLopes et al. (2010) ^bMaçoas et al. (2003 b)

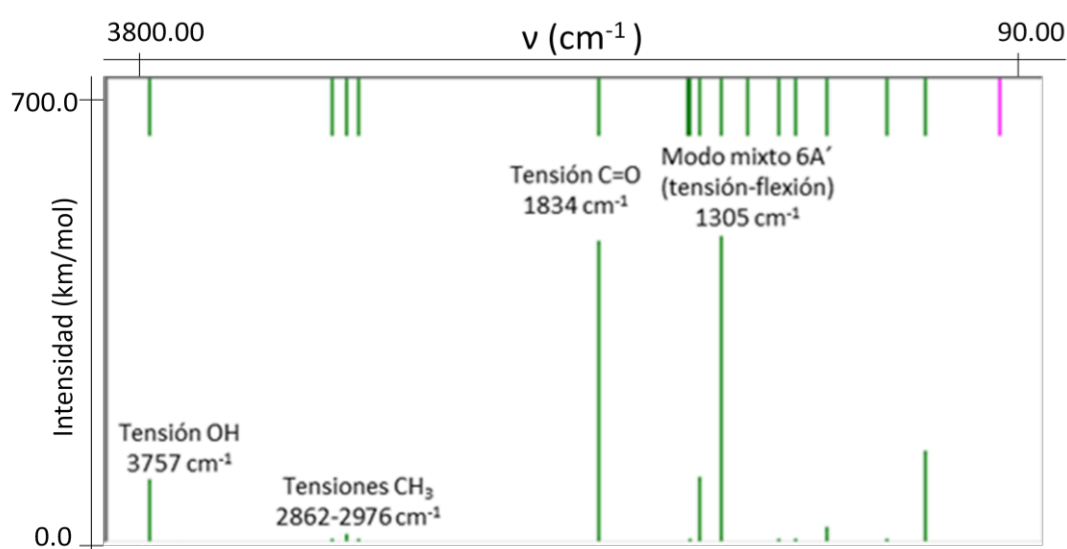


Figura 16. Espectro IR para el ácido acético en la configuración cis, obtenido a nivel HF/6-311++G2d2p.

Resultados

Para la forma cis del ácido acético se observa que existen dos bandas con una intensidad parecida y mucho mayor que el resto; estas se corresponden con el modo de tensión del enlace C=O a 1834 cm^{-1} y con el modo mixto de flexión del ángulo C-O-H y tensión del enlace C-O a 1305 cm^{-1} , que se representa a continuación.

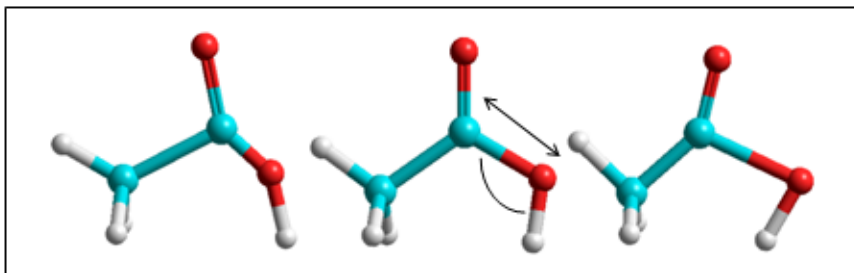


Figura 17. Modo mixto de flexión con simetría $6A'$ para el conformero cis del ácido acético

Una comparación de las frecuencias de tensión de los grupos carbonilo e hidroxilo en ambos conformeros del ácido acético revela que las frecuencias de vibración de los enlaces C=O y O-H en el conformeros trans son menores que en el conformero cis. Así pues, en la isomerización trans-cis, se observa un desplazamiento hacia el azul de 31 cm^{-1} para la tensión del enlace C=O y de 58 cm^{-1} para la tensión del enlace O-H en el espectro vibracional.

El aumento en las frecuencias vibracionales de los modos de tensión C=O y O-H al pasar de la forma trans a la cis del CH_3COOH indica un aumento de las fuerzas de ambos enlaces en la forma cis y, por tanto, una disminución de las longitudes de los enlaces. Esta tendencia coincide con la observada en el estudio de la geometría de ambos conformeros.

Por último, cabe señalar, que el cambio en longitudes y fuerzas de enlace al pasar de la forma trans a la cis sigue la misma tendencia en el ácido fórmico que en el ácido acético.

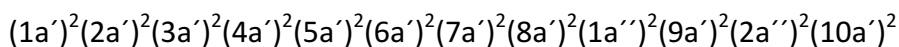
5.3. Estructura electrónica del conformero trans de los ácidos fórmico y acético

El diagrama de energías de los orbitales de una molécula proporciona información para determinar la configuración electrónica de la molécula. También permite determinar la separación energética entre el orbital ocupado de mayor energía (HOMO) y el desocupado de menor energía (LUMO). La diferencia de energía HOMO-LUMO es un indicador de la facilidad con la que se puede excitar un electrón de la molécula y, por tanto, de la reactividad de la misma.

En el cálculo de las energías de los estados electrónicos de los ácidos fórmico y acético se ha empleado el método ab initio Hartree Fock con correlación electrónica MP2. Se presentan los resultados para el conformero más estable de ambos ácidos, el conformero trans.

Ácido fórmico

El diagrama de energías y los orbitales moleculares del ácido fórmico se muestran en la Figura 18. Se presentan los orbitales moleculares ocupados y el primer orbital molecular virtual (LUMO). El HCOOH tiene 24 electrones y todos sus orbitales moleculares son no degenerados. Por tanto, la configuración electrónica obtenida para esta molécula en su estado fundamental es la siguiente:



Resultados

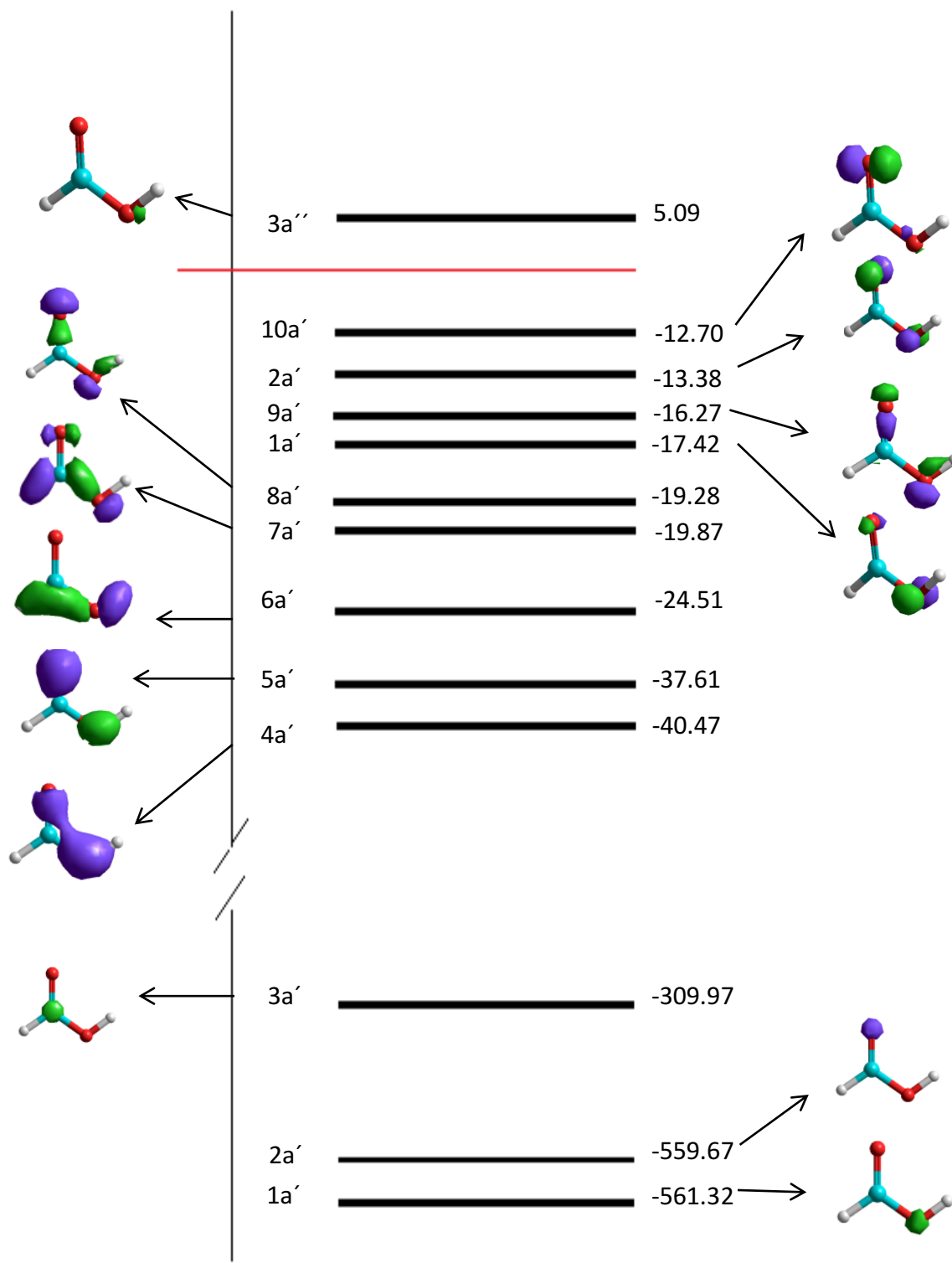
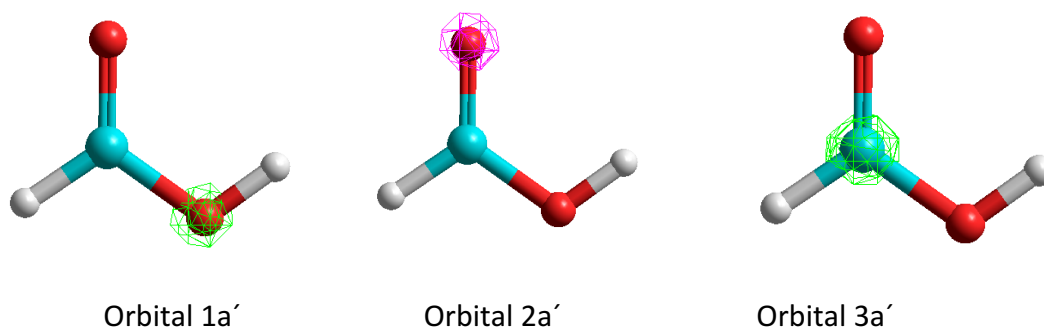


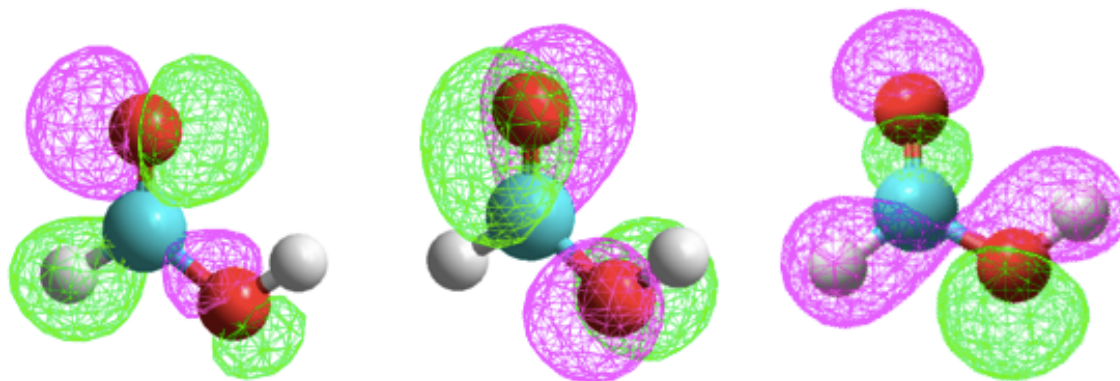
Figura 18. Diagrama de los niveles de energía de los orbitales moleculares del para el HCOOH calculados a nivel HF/6-31G**, incluyendo correlación electrónica.

En la representación orbital (Figura 18), se observa que los tres orbitales más bajos en energía corresponden a orbitales internos, estos no desempeñan un papel importante en el enlace. Se trata de dos orbitales atómicos del oxígeno y uno del carbono. Los orbitales del oxígeno tienen menos energía ya que este átomo es más electronegativo que el carbono. Los dos orbitales correspondientes a los oxígenos presentan una energía distinta ya que el entorno en cada caso es diferente.

El orbital más interno ($1a'$) con una energía de -561.32 eV es el orbital $1s$ del oxígeno correspondiente al enlace $-OH$. Un poco más alto en energía, a -559.67 eV se encuentra el orbital $2a'$, se trata del orbital $1s$ del oxígeno del enlace $C=O$. A -309.97 eV se encuentra el orbital $3a'$ orbital $1s$ del carbono.



Los tres orbitales ocupados más altos en energía corresponden a los orbitales $10a'$, $2a''$ y $9a'$. El orbital $10a'$ corresponde al HOMO, se encuentra a -12.70 eV y se trata de un orbital con carácter no enlazante (n_O) correspondiente al par solitario del oxígeno del grupo carbonilo. El orbital $2a''$ aparece a una energía de -13.38 eV, se trata de un orbital con una mezcla de carácter $\pi_{C=O}$ enlazante y no enlazante en el oxígeno del grupo hidroxilo (n_{OH}). El orbital $9a'$ es mixto, tiene carácter enlazante σ_{CO} y n_{OH} , se encuentra a -16.27 eV.

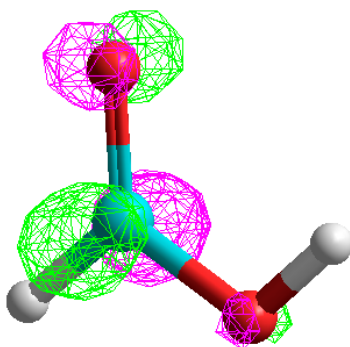


Orbital 10a' (HOMO)

Orbital 2a''

Orbital 9a'

El orbital LUMO (orbital desocupado más bajo en energía) aparece a 5.09 eV, posee una simetría 3a'' y se trata de un orbital π de carácter antienlazante.



Comparando los dos orbitales de tipo π del ácido fórmico, se puede observar que el orbital de carácter enlazante (2a''), presenta la mayor parte de la densidad electrónica sobre el oxígeno, elemento más electronegativo. En cambio, para el orbital π antienlazante (3a''), la densidad electrónica se encuentra mayoritariamente sobre el átomo de carbono.

Las excitaciones desde el HOMO (10 a') a los orbitales virtuales más bajos en energía son importantes en la descripción del espectro electrónico de la molécula de HCOOH. La transición electrónica 10 a' \rightarrow 3 a'' (HOMO-LUMO) es la banda de absorción más baja en el espectro ultravioleta del HCOOH y según nuestros cálculos se produce a 6.89 eV, valor razonablemente próximo al valor experimental de 5.8 eV (Ari y Güven 2000). La fuerza de oscilador es un parámetro adimensional que indica la intensidad a la que se produce la transición; en este caso es 0.002 por lo que esta transición es muy débil.

También se calcula el potencial de ionización, IP , que es la energía necesaria para arrancar un electrón de un átomo o una molécula y viene dado por la expresión:

$$IP = E(M^+) - E(M)$$

donde $E(M^+)$ es la energía electrónica del catión molecular y $E(M)$ la de la molécula.

El potencial de ionización se puede estimar utilizando el teorema de Koopmans, según el cual, las energías de los orbitales, ε_i , proporcionan aproximaciones aceptables de los potenciales de ionización. Así:

$$IP = E(M^+) - E(M) \approx -\varepsilon_i$$

El teorema de Koopmans predice para el primer potencial de ionización ($IP \approx -\varepsilon_{HOMO}$) del ácido fórmico un valor de 12.70 eV. Este valor es bastante próximo al valor experimental, 11.329 ± 0.002 eV (Bell et al. 1976), si se tiene en cuenta que este teorema supone, que no existe reorganización electrónica una vez producida la isomerización y que tampoco tiene en cuenta la correlación electrónica.

La diferencia entre las energías electrónicas del catión y de la molécula proporciona un valor más preciso del potencial de ionización. Para el cálculo de las energías se ha utilizado el método HF con correlación electrónica MP2 y una base suficientemente grande, 6-31G**. El valor del IP obtenido es 11.12 eV, en buen acuerdo con el experimental.

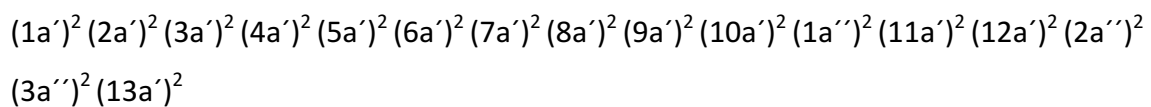
$$IP = E(M^+) - E(M) = 256.36 \text{ kcal mol}^{-1} = 11.12 \text{ eV}$$

Si se utiliza una base que incluya funciones de difusas como 6-311++G2d2p, proporciona un valor para el potencial de ionización de 11.48 eV, más próximo al experimental; es decir, al utilizar una base de mayor tamaño, se produce una ligera mejora en el valor del IP respecto al valor experimental.

Resultados

Ácido acético

El diagrama de energías del ácido acético se muestra en la Figura 19, en la que se representan los orbitales moleculares ocupados y el orbital LUMO. El cálculo de las energías se ha hecho a nivel HF/6-31G** con correlación electrónica. El CH₃COOH tiene 32 electrones y la configuración en estado fundamental es la siguiente:



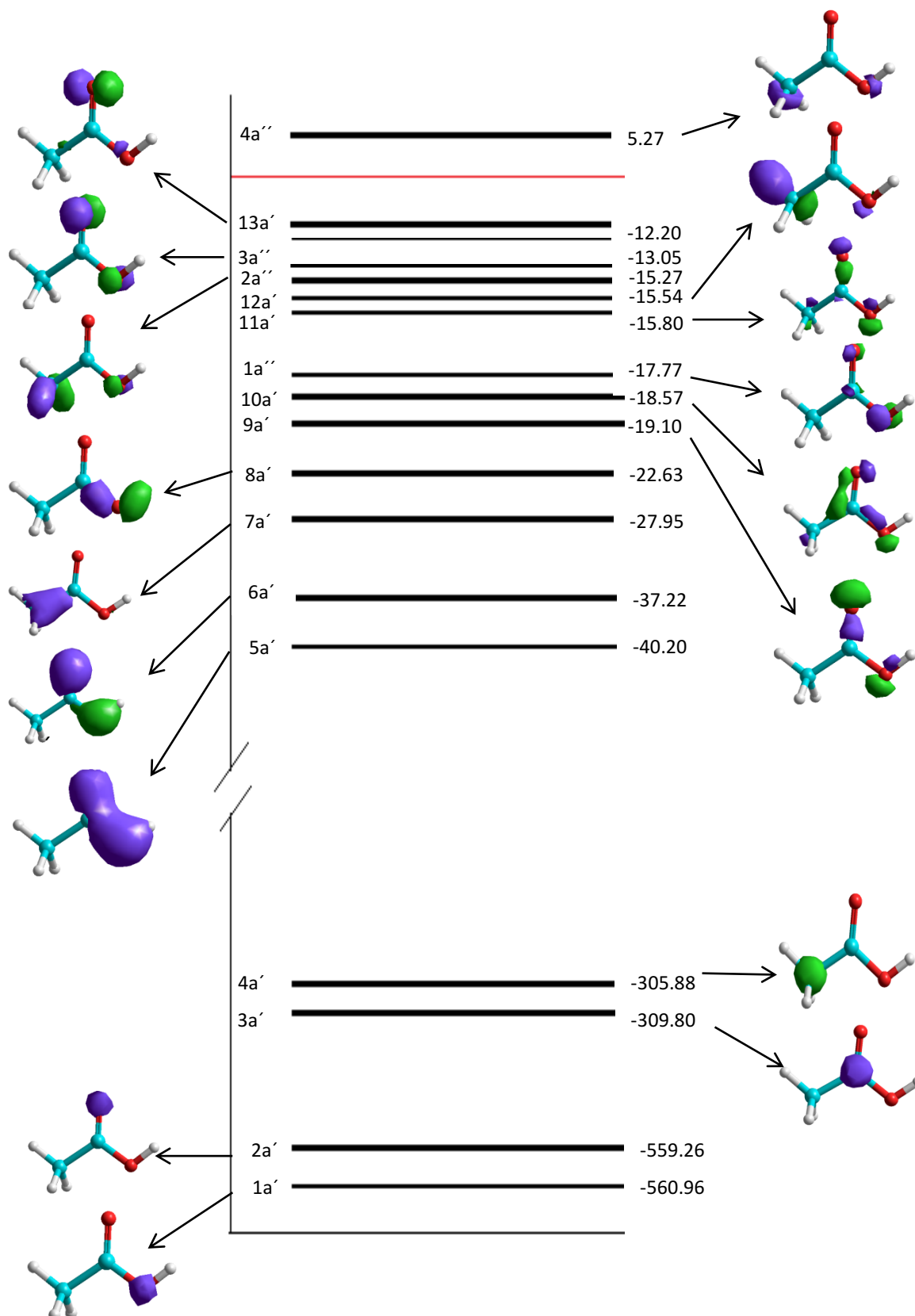
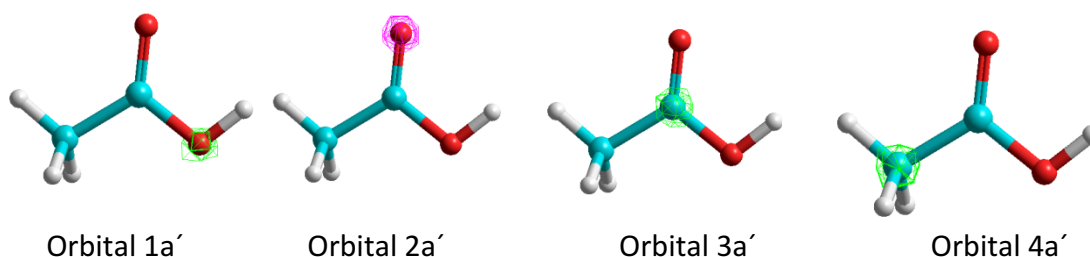


Figura 19. Diagrama de los niveles de energía de los orbitales moleculares del CH_3COOH calculados a nivel HF/6-31G**, incluyendo correlación electrónica.

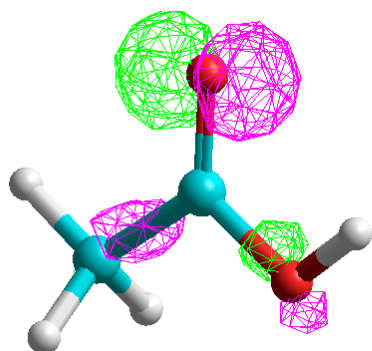
Resultados

Al igual que en el caso del ácido fórmico, los orbitales que se encuentran más bajos en energía corresponden a los orbitales internos de tipo s del oxígeno y del carbono. El oxígeno por ser más electronegativo se encuentra más bajo en el diagrama de orbitales. Del mismo modo que en el ácido fórmico, los dos átomos de oxígeno aparecen con distinta energía debido al entorno, en este caso, sucede lo mismo con los dos átomos de carbono.

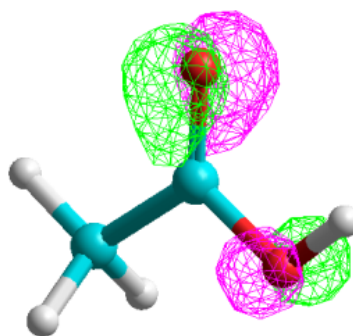
De los cuatro orbitales más bajos en energía, el primero corresponde al orbital $1a'$ con una energía de -560.96 eV; este orbital corresponde al orbital $1s$ del oxígeno del enlace $-OH$. El segundo orbital ($2a''$) aparece a -559.26 eV; se trata del orbital $1s$ del oxígeno correspondiente al enlace $C=O$. A continuación, se encuentra el orbital $3a'$ con una energía de -309.80 eV; se trata del orbital $1s$ del carbono del enlace $C=O$. Por último, el orbital $4a'$ aparece a una energía de -305.88 eV y se trata del orbital $1s$ del carbono del grupo $-CH_3$.



En la parte más alta del diagrama se encuentran los orbitales ocupados más altos en energía y el orbital LUMO. El orbital ocupado más alto en energía, el orbital $13a'$, aparece a -12.20 eV; se trata de un orbital de carácter no enlazante que corresponde a un par electrónico del oxígeno del grupo carbonilo. Un poco más abajo se encuentra el orbital $3a''$, a -13.05 eV; se trata de un orbital de tipo π de carácter enlazante, en el que la densidad electrónica se encuentra mayoritariamente sobre el átomo de oxígeno.

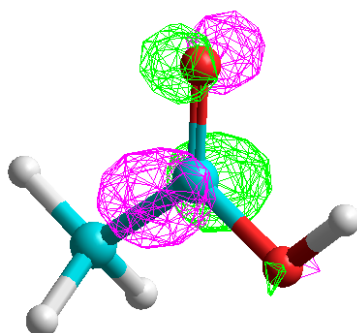


Orbital 13a' (HOMO)



Orbital 3a''

El orbital LUMO aparece a 5.27 eV y es de simetría 4a''; se trata de un orbital de tipo π de carácter antienlazante, en el cual la mayor parte de la densidad electrónica se encuentra sobre el átomo de carbono.



La transición electrónica desde el orbital HOMO al LUMO ($13 a' \rightarrow 4 a''$), según nuestros cálculos se producen a 7.02 eV; se trata de la banda de absorción más baja del espectro. Este valor es bastante próximo al experimental 6.09 eV (Limao era al 2006). Al igual que en el ácido fórmico, esta transición es muy débil; la fuerza de oscilador es 0.003.

También se calcula el potencial de ionización a partir del teorema de Koopmans y a partir de las energías electrónicas del catión y de la molécula. Ambos procedimientos proporcionan un valor muy diferente, 12.20 eV con el teorema y 10.63 eV con la diferencia de energías.

Resultados

El valor obtenido mediante el cálculo de las energías se acerca bastante al resultado experimental 10.48 eV (Leach et al. 2006). Si a la hora de realizar los cálculos se utiliza la base 6-311++G2d2p se obtiene un IP de 11.78eV. Al contrario que en ácido fórmico, al utilizar una base de mayor tamaño no se produce una mejora en el resultado. Por lo que la base 6-31G** es lo suficientemente grande, como para proporcionar resultados adecuados en el cálculo del potencial de ionización, tanto para el ácido fórmico como para el acético.

6. Conclusiones

En el presente Trabajo de Fin de Grado se ha realizado un estudio exhaustivo sobre los conformeros trans y cis del ácido fórmico y del ácido acético. Las conclusiones más importantes que se han obtenido son las siguientes:

- Se ha podido verificar que la forma más estable es la del conformero trans en ambos ácidos; todos los métodos empleados predicen un valor menor de la energía para este conformero. La mayor estabilidad del conformero trans se puede explicar a través de la interacción intramolecular entre el hidrógeno del grupo hidroxilo y el oxígeno del grupo carbonilo.
- Los valores de las energías relativas de ambos conformeros dependen del método y de la base utilizadas. Los mejores resultados se obtienen con el método Hartree-Fock con inclusión de correlación electrónica MP2 y una base que incluye funciones difusas para los átomos de hidrógeno y para los átomos pesados. La necesidad de usar este tipo de funciones en los cálculos de energías se debe a que tanto el ácido fórmico como el ácido acético presentan pares de electrones solitarios.
- Para las moléculas HCOOH y CH_3COOH , el método que presenta el mejor compromiso entre calidad de resultados y coste computacional es el método ab initio Hartree-Fock con correlación MP2 y base 6-311++G2d2p.
- El análisis de los parámetros geométricos de los conformeros de ambos ácidos revela que son prácticamente independientes del tamaño de la base empleada en los cálculos ab initio. De esta forma se puede disminuir el coste computacional utilizando bases más pequeñas.
- Los cambios en la geometría asociados a la transformación del conformero trans al cis siguen la misma tendencia en ambas moléculas. Esto es, un acortamiento del enlace C=O y un alargamiento del enlace C-O indicando una menor

Conclusiones

deslocalización electrónica en la forma cis, y un acortamiento del enlace O-H debido al enlace de hidrógeno intramolecular presente en la forma trans.

- La isomerización trans-cis da lugar a un cambio en las frecuencias vibracionales de los modos de tensión de los grupos carbonilo e hidroxilo en ambos ácidos. Así, en el espectro teórico vibracional, se observa un desplazamiento hacia el azul para las tensiones de los enlaces C=O y O-H al pasar del isómero trans al cis. También se observa en los espectros del HCOOH y el CH₃OH que la banda más intensa corresponde a la tensión C=O en el conformero trans mientras que en la forma cis existen dos bandas con una intensidad parecida que corresponden a la tensión C=O y al modo mixto de flexión del ángulo C-O-H y tensión del enlace C-O.
- En ambos ácidos, el orbital ocupado más alto en energía y el desocupado más bajo en energía son del mismo tipo. El orbital HOMO es no enlazante centrado en el oxígeno del grupo carbonilo mientras que el orbital LUMO es un orbital de tipo π con carácter antienlazante, en el que la densidad electrónica se encuentra mayoritariamente sobre el carbono del grupo carbonilo.
- El potencial de ionización calculado para ambos ácidos indica la facilidad con la que se arranca el electrón más externo. El HCOOH tiene un IP ~ 2 eV mayor que el CH₃COOH, por tanto es más difícil arrancar este electrón para el ácido-fórmico.

7. Bibliografía

Ari, T., Güven, M.H., Valence–shell electron energy-loss spectra of formic acid and acetic acid, Journal Electron Spectroscopy and Related Phenomena 106, 29–35 (2000)

Atkins P., de Paula J., Química Física. Ed: Panamericana (2008)

Bell, S., Ng, T.L., Walsh, A.D., Vacuum Ultra-violet Spectra of Formic and Acetic Acids, Journal Chemical Society, Faraday Transactions II 71, 393 (1975)

Bertran J., Branchandell V., Moreno M., Sodupe, M., Química Cuántica: Fundamentos y Aplicaciones Computacionales. Ed. Síntesis (2000).

Bjarnov, E., Hocking, W.H., The structure of the other rotamer of formic acid, cis-HCOOH, Z. Naturforsch 33A, 610-618 (1978)

Bockelée-Morvan, D., Lis, D. C., Wink, J. E., et al., New molecules found in comet C/1995 O1 (Hale-Bopp). Investigating the link between cometary and interstellar material, Astronomy & Astrophysics 353, 1101 (2000)

Boudreaux, E.A., DeMassa, J., Analysis of probable reactions among products of Miller's experiment, Journal of Creation 24, 121–126 (2010)

Cernicharo, J., Marcelino, N., Roue, E., et al. Discovery of the methoxy radical, CH_3O , toward b1: dust grain and gas-phase chemistry in cold dark clouds, Astrophysical Journal Letters 759, L43 (2012)

Chebbi, A., Carlier, P., Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: A review, Atmospheric Environment 30, 4233-4249, (1996)

Chyba, C., Sagan, C., Endogenous production, exogenous delivery and impact-shock synthesis of organic molecules: an inventory for the origins of life, Nature 355, 125-132 (1992)

Bibliografía

Crovisier J., Bockelée-Morvan D., Remote observations of cometary volátiles, Space Science Reviews 90, 19-32 (1999)

Cuadrado, S., Goicoechea, J.R. Roncero, O. Aguado, A., Tercero, B., Cernicharo, J., Trans-cis molecular photoswitching in interstellar space, Astronomy & Astrophysics 596, L1 (2016)

Davis, R.W., Robiette, A.G., Gerry, M.C.L., Bjarnov, E., Winnewiser, G., Microwave spectra and centrifugal distortion constants of formic acid containing ^{13}C and ^{18}O : Refinement of the harmonic force field and the molecular structure, Journal Molecular Spectroscopy 81, 93-109 (1980)

Derissen, J.L., A reinvestigation of the molecular structure of acetic acid monomer and dimer by gas electron diffraction, Journal Molecular Structure 7, 67-80 (1971)

Hocking, W. H., The other rotamer of formic acid, cis-HCOOH, Z. Naturforschg 31A, 1113-1121 (1976)

HyperChem Release 7 for Windows. Tools for molecular modeling. Ed. Hypercube, Inc., (2002)

Jensen F., Introduction to Computational Chemistry, Second Edition Ed. John Wiley & Sons Ltd (2007).

Klein D., Química Orgánica. Ed. Médica Panamericana (2004)

Leach, S., Schwell, M., Dulieu, F. et al., Photophysical studies of formic acid in the VUV. Absorption spectrum in the 6–22 eV region, Physical Chemistry Chemical Physics 4, 5025–5039 (2002)

Leach, S., Schwell, M., Talbib, D. et al. He I photoelectron spectroscopy of four isotopologues of formic acid: HCOOH, HCOOD, DCOOH and DCOOD, Chemical Physics 286, 15-43 (2003)

Leach, S., Schwell, M., Un, S. et al., VUV absorption spectrum of acetic acid between 6 and 20 eV, Chemical Physics 321, 159–170 (2006)

Levin I.R., Fisicoquímica. Ed: McGraw Hill. (2004)

Limao-Vieira, P., Giuliani, A., Delwiche, J. et al. Acetic acid electronic state spectroscopy by high-resolution vacuum ultraviolet photo-absorption, electron impact, He(I) photoelectron spectroscopy and ab initio calculations, Chemical Physics 324, 339–349 (2006)

Lopes, S., Domanskaya, A.V., Fausto, R., M. Räsänen, Khriachtchev, L., Formic and acetic acids in a nitrogen matrix: Enhanced stability of the higher-energy conformer, Journal Chemical Physics 133, 144507 (2010)

Macoas, E.M.S., Lundell, J., Pettersson M., Khriachtchev, L., Fausto, R., Räsänen, M., Rotational Isomerism in Acetic Acid: The First Experimental Observation of the High-Energy Conformer, Journal American Chemical Society, 125, 16188-16189 (2003b)

Macoas, E.M.S., Lundell, J., Pettersson, M., Khriachtchev, L., Fausto, R., Räsänen, M., Vibrational spectroscopy of cis- and trans-formic acid in solid argon, Journal Molecular Spectroscopy 219, 70–80 (2003a)

Marechal, Y., IR spectra of carboxylic acids in the gas phase: A quantitative reinvestigation Journal Chemical Physics 87, 6344 (1987)

Mehring, D.M., Snyder, L.E., Miao, Y., Lovas, F.J., Detection and Confirmation of Interstellar Acetic Acid, Astrophysical Journal Letters, 480, L71 (1997)

Miller, S. L., A Production of Amino Acids under Possible Primitive Earth Conditions, Science 117, 528-529 (1953)

Bibliográfia

Pelc, A., Sailer, W., Scheier, P., Mason, N.J., Märk, T.D., Low energy electron attachment to formic acid, European Physical Journal D - Atomic, Molecular and Optical Physics 20, 441–444 (2002)

Pettersson, M., Lundell, J., Khriachtchev, L., Räsänen, M., Conformational isomerization of formic acid by vibrational excitation at energies below the torsional barrier, Journal American Chemical Society, 119, 11715–11716 (1997)

Price, W.C., Evans, W.M., The absorption spectrum of formic acid in the vacuum ultraviolet, Proceedings Royal Society A 162, 110-120 (1937)

Reva, I. D., Plokhotnichenko, A. M., Radchenko, E. D., Sheina, G. G., and Blagoi, Yu. P., The IR spectrum of formic acid in an argon matrix, Spectrochimica Acta, 50A, 1107-1111 (1994)

Senent, M.L., Ab initio determination of the torsional spectra of acetic acid, Molecular Physics 99, 1311-1321 (2001)

Siggel-King, M.R.F., Yench, A.J., King, G.C., et al. Formic and acetic acid: Valence threshold photoelectron and photoionisation total ion yield studies, Journal Electron Spectroscopy and Related Phenomena 185, 204-210 (2012)

Van Eijck, B.P., Van Opheusden, J., Van Schaik, M.M.M., Van Zoeren, E., Journal Molecular Spectroscopy 86, 465-479 (1981)

Zuckerman, B., Ball, J. A., Gottlieb, C. A., Microwave Detection of Interstellar Formic Acid, Astrophysical Journal 163, L41 (1971)

8. Listado de figuras y tablas

8.1 Listado de Figuras

<i>Figura 1. Principales productos obtenidos en el experimento de Miller, tomado de Boudreaux y DeMassa (2010).</i>	8
<i>Figura 2. Comparación entre las funciones STO y GTO.</i>	23
<i>Figura 3. a) Confórmero trans y cis del ácido fórmico. b) Confórmero trans y cis del ácido acético. Código de color: blanco/H, azul/C, rojo/O.</i>	27
<i>Figura 4 Confórmeros trans y cis del ácido fórmico con los átomos numerados.</i>	31
<i>Figura 5. Longitudes y ángulos de enlace calculados a nivel HF/6-311++G2d2p para los confórmeros trans y cis del ácido fórmico.</i>	34
<i>Figura 6. Confórmeros trans y cis del ácido acético con los átomos numerados.</i>	37
<i>Figura 7. Longitudes de enlace calculadas a nivel DFT/6-31G** para los confórmeros trans y cis del ácido acético.</i>	40
<i>Figura 8. Ángulos de enlace calculados a nivel DFT/6-31G** para los confórmeros trans y cis del ácido acético.</i>	40
<i>Figura 9. Espectro IR para el ácido fórmico en configuración trans obtenido a nivel HF/6-311++G2d2p</i>	44
<i>Figura 10. Modo mixto de simetría 2A' para la forma trans del HCOOH.</i>	45
<i>Figura 11. Espectro IR para el ácido fórmico en la configuración cis, obtenido a nivel HF/6-311++G2d2p.</i>	46
<i>Figura 12. Modo mixto de flexión con simetría 3A' para la forma cis del HCOOH.</i>	47
<i>Figura 13. Espectro IR para el ácido acético en la configuración trans, obtenido a nivel HF/6-311++G2d2p.</i>	49
<i>Figura 14. Modos de tensión del grupo -CH₃ para el confórmero trans del ácido acético.</i>	50

<i>Figura 15. Modo mixto de flexión para el conformero trans del ácido acético</i>	50
<i>Figura 16. Espectro IR para el ácido acético en la configuración cis, obtenido a nivel HF/6-311++G2d2p.</i>	51
<i>Figura 17. Modo mixto de flexión con simetría 6A' para el conformero cis del ácido acético</i>	52
<i>Figura 18. Diagrama de los niveles de energía de los orbitales moleculares del para el HCOOH calculados a nivel HF/6-31G**, incluyendo correlación electrónica.</i>	54
<i>Figura 19. Diagrama de los niveles de energía de los orbitales moleculares del CH₃COOH calculados a nivel HF/6-31G**, incluyendo correlación electrónica.</i>	59

8.2 Listado de tablas

<i>Tabla 1 . Energías absolutas y relativas (ΔE) de los dos conformeros (en kcal/mol) calculadas con métodos semiempíricos (AM1, PM3), métodos ab initio y DFT (B3LYP).</i>	29
<i>Tabla 2 .Relación entre el coste computacional y el método y la base utilizada para el cálculo de la energía relativa (ΔE) de los conformeros del ácido fórmico.</i>	30
<i>Tabla 3. Parámetros geométricos del conformero trans del ácido fórmico calculados con diferentes métodos mecanocuánticos y a diferentes niveles de cálculo. Longitudes de enlace r, en Å; ángulos de enlace (α) en grados.</i>	32
<i>Tabla 4 .Parámetros geométricos del conformero cis del ácido fórmico calculados con diferentes métodos mecanocuánticos y a diferentes niveles de cálculo. Longitudes de enlace, r, en Å; ángulos de enlace (α) en grados.</i>	33
<i>Tabla 5. Energías absolutas y relativas de los dos conformeros (en kcal/mol) del ácido acético calculadas con métodos semiempíricos (PM3), métodos ab initio y DFT (B3LYP).</i>	35
<i>Tabla 6. Relación entre el coste computacional y el método y la base utilizada para el cálculo de la energía relativa (ΔE) de los conformeros del ácido acético.</i>	36
<i>Tabla 7. Geometrías del conformero trans del ácido acético calculadas con diferentes métodos mecanocuánticos. Longitudes de enlace (r) en Å; ángulos de enlace (α) en grados.</i>	38
<i>Tabla 8. Geometrías del conformero cis del ácido acético calculadas con diferentes métodos mecanocuánticos. Longitudes de enlace (r) en Å; ángulos de enlace (α) en grados.</i>	39

Tabla 9. Determinación del número y simetría de los modos normales de vibración del ácido fórmico _____ 42

Tabla 10. Frecuencias fundamentales escaladas, ν_{esc} (en cm^{-1}) e intensidades (en $km\ mol^{-1}$) para el confórmero trans del ácido fórmico. _____ 43

Tabla 11. Frecuencias fundamentales escaladas, ν_{esc} (en cm^{-1}) e intensidades (en $km\ mol^{-1}$) para el confórmero cis del ácido fórmico. _____ 45

Tabla 12. Frecuencias fundamentales escaladas, ν_{esc} (en cm^{-1}) e intensidades (en $km\ mol^{-1}$) para el confórmero trans del ácido acético. _____ 48

Tabla 13. Frecuencias fundamentales escaladas, ν_{esc} (en cm^{-1}) e intensidades (en $km\ mol^{-1}$) para el confórmero cis del ácido acético. _____ 51