



Universidad de Valladolid

FACULTAD DE CIENCIAS

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Química

**ESTUDIO TEÓRICO DE PROPIEDADES DE MOLÉCULAS DE INTERÉS EN
ASTROQUÍMICA: ISÓMEROS DE CIANOMETANIMINA**

Autora: Sonia Arranz San Juan

Tutora: Carmen Lavín Puente

Año 2023

Índice

1. Introducción	5
2. Objetivos y plan de trabajo	9
3. Metodología y fundamentos teóricos	11
3.1. Mecánica Molecular	11
3.2. Mecánica Cuántica	12
3.2.1. Ecuación de Schrödinger	12
3.2.2. Métodos de la Mecánica Cuántica	14
3.2.3. Funciones de base	19
4. Resultados	25
4.1. Estructura molecular y estabilidad de los isómeros de la cianometanimina .	25
4.1.1. Energías y estabilidades relativas	26
4.1.2. Parámetros estructurales	27
4.1.3. Constantes rotacionales y momentos dipolares	32
4.2. Espectro infrarrojo	35
4.3. Isomerización C-cianometaniminas	42
4.4. Formación de cianometanimina en el medio interestelar	47
5. Conclusiones	53
6. Bibliografía	55
7. Listado de figuras y tablas	61

Resumen

En el presente Trabajo de Fin de Grado se ha llevado a cabo un estudio teórico de los isómeros Z-C-, E-C- y N-cianometanimina utilizando los métodos de mecánica cuántica: el método de perturbaciones de segundo orden de Møller-Plesset (MP2) y el método de Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) con el funcional B3LYP. La cianometanimina, una molécula de interés prebiótico, ya que se considera precursora de la adenina (base nitrogenada del ADN), ha sido detectada en el medio interestelar. En el estudio se han hecho predicciones de propiedades moleculares tales como geometrías, energías electrónicas, momentos dipolares, constantes rotacionales y espectros infrarrojos. Además se ha analizado la reacción de isomerización E-Z desde un punto de vista termodinámico y se ha caracterizado el estado de transición. Por último, se ha realizado un estudio termodinámico de las posibles vías de formación de los isómeros C-cianometanimina, propuestas en la literatura científica, en las condiciones del medio interestelar.

Abstract

In this Final Degree Project, a theoretical study of the Z-C-, E-C- and N-cyanomethanimine isomers has been carried out using the following quantum mechanical methods: the Møller-Plesset second-order perturbation method (MP2) and Density Functional Theory (DFT) with the functional B3LYP. Cyanomethanimine, a molecule of prebiotic interest, since it is considered a precursor of adenine (nitrogenous base of DNA), has been detected in the interstellar medium. In the study, predictions of molecular properties such as geometries, electronic energies, dipole moments, rotational constants and infrared spectra have been made. In addition, the E-Z isomerization reaction has been analyzed from a thermodynamic point of view and the transition state has been characterized. Finally, a thermodynamic study of the possible pathways of formation of the C-cyanomethanimine isomers, proposed in the scientific literature, under the conditions of the interstellar medium, has been carried out.

1. Introducción

La Astroquímica es un campo multidisciplinar, que surge a finales de la década de 1960 y comienzos de la década de 1970 como consecuencia del descubrimiento de las primeras moléculas poliatómicas en el medio interestelar (ISM). Hasta ese momento se creía que las extremas condiciones del ISM, con temperaturas entre 10 a 100 K y densidades extremadamente bajas, eran incompatibles con moléculas poliatómicas. Esta idea fue cuestionada con la detección de las primeras moléculas con un cierto grado de complejidad: formaldehído en 1969 [1], metanol en 1970 [2] y ácido fórmico en 1971 [3]. Actualmente se han identificado más de 200 especies moleculares en el ISM o en las capas interestelares [4]. Uno de los objetivos principales de la Astroquímica es identificar las moléculas que están presentes en el ISM y comprender su evolución química: de moléculas diatómicas a moléculas con un cierto grado de complejidad; es decir, cómo las moléculas se forman y destruyen en diferentes ambientes astronómicos, así como su interacción con la radiación [5].

Uno de los grandes retos de la Astroquímica es comprender el origen de la vida en la Tierra, que podría estar estrechamente relacionado con la química que tiene lugar en el ISM. Sin embargo, si se comparan las características de las moléculas detectadas y las de una célula viva, es evidente que existe una gran diferencia, especialmente en lo que se refiere a las abundancias de carbono y nitrógeno. Y no solo es diferente la composición elemental, sino también el tipo de moléculas: en su mayoría grandes y complejas en una célula, raras y simples en el Universo. El nexo entre estos dos ambientes tan diferentes probablemente sean una serie de especies moleculares intermedias, caracterizadas por cierta complejidad y que pueden ser identificadas como los “ingredientes para la vida”: moléculas prebióticas. Por ejemplo, las moléculas gaseosas que contienen un enlace C-N son precursores potenciales de aminoácidos o nucleobases en presencia de agua, mientras que las moléculas que contienen un enlace C-O pueden ser los componentes básicos para la síntesis de azúcares y aminoácidos. [6]

Sobre la aparición de vida en la Tierra, se han sugerido dos teorías [7]: una, considera que se originó a partir de materia inerte en las condiciones de la tierra primitiva, la otra, que tuvo un origen extraterrestre y llegó a la tierra transportada por meteoritos, asteroides, cometas o partículas de polvo interestelar. Se han descubierto un gran número

de aminoácidos en meteoritos [8] y en cometas [9], por lo que el estudio de la química del medio interestelar ofrece una oportunidad de reconstruir el escenario de la atmósfera primitiva y desentrañar conceptos claves acerca de cómo se sintetizaron moléculas activas biológicamente.

En los últimos años, muchos estudios astroquímicos se han enfocado en la región de formación de estrellas Sagittarius B2 (Sgr B2) ya que constituye un fantástico laboratorio natural para el estudio de la química prebiótica en condiciones muy similares a las de la tierra primitiva. Sgr B2 es una nube molecular gigante en la constelación de Sagitario, ubicada cerca del centro de la Vía Láctea. Es una de las regiones más ricas en cuanto a la presencia de moléculas orgánicas complejas en la galaxia. Se han detectado más de 50 especies químicas diferentes en la nube, incluyendo moléculas orgánicas complejas como alcoholes, aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres y amidas. [10] La presencia de estas moléculas sugiere que Sgr B2 (N) puede ser un lugar propicio para la formación de vida en la galaxia, aunque aún no se ha detectado evidencia de vida en la nube.

Entre las moléculas detectadas en Sgr B2 se encuentra la cianometanimina ($C_2H_2N_2$), objeto del presente trabajo. En 2013, Zaleski et al. [11] identificaron el isómero E-C-cianometanimina comparando los espectros obtenidos por el Green Bank Telescope (GBT) con espectros rotacionales obtenidos en el laboratorio. Unos años más tarde, en 2018, Rivilla et al. [12] detectaron el isómero Z-C-cianometanimina utilizando el radiotelescopio de 30 m del Instituto de RadioAstronomía Milimétrica (IRAM) ubicado en Sierra Nevada (Granada). La molécula cianometanimina desempeña un papel crucial en la química prebiótica [13], ya que es precursora en la formación de amino ácidos, péptidos, ácidos nucleicos y nucleobases. En la Figura 1 se muestran moléculas prebióticas detectadas en el medio interestelar.

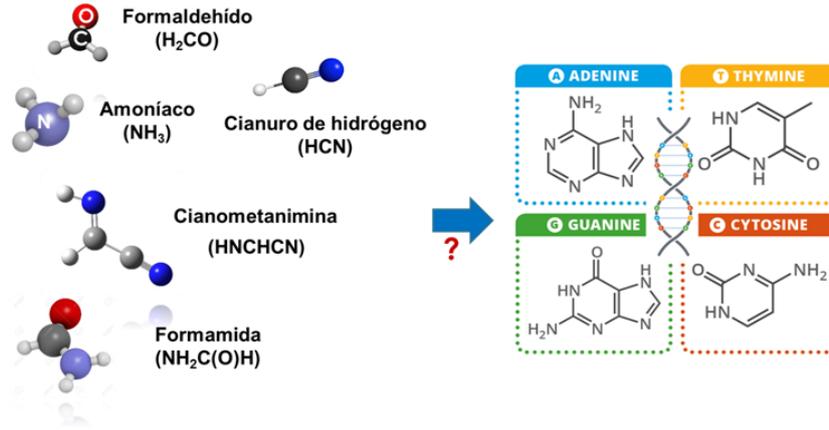
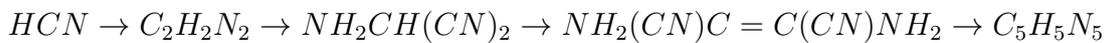


Figura 1: Moléculas prebióticas detectadas en el medio interestelar posibles precursoras de bases del ARN y ADN.

La molécula de cianometanimina es especialmente importante por la formación de la base nitrogenada adenina ($C_5H_5N_5$). Chakrabarti, S., & Chakrabarti, S. K., [14] propusieron que ésta podría formarse durante la evolución química de una nube molecular de formación de estrellas a través de la oligomerización de HCN en fase gaseosa:



La forma más estable del dímero de cianuro de hidrógeno es la C-cianometanimina, razón por la cuál hubo un gran interés en la identificación de esta molécula en el ISM. Anthony Remijan, del National Radio Astronomy Observatory (NRAO), uno de los autores del descubrimiento de la Z-cianometanimina, afirma «El hecho de haber encontrado estas moléculas en una nube de gas interestelar supone que los bloques fundamentales del ADN y los aminoácidos podrían ‘sembrar’ cualquier planeta recién formado con los precursores químicos de la vida», en un comunicado de dicha institución en 2013. [15]

Las moléculas se detectan en el espacio, normalmente, a partir de sus espectros rotacionales, si bien, recientemente, las espectroscopías de visible e infrarrojo también han permitido la identificación de moléculas. En este contexto, la Química Computacional, con su capacidad para hacer predicciones espectroscópicas y analizar los aspectos termodinámicos y cinéticos de reacciones químicas es una herramienta fundamental en la interpretación de las observaciones astronómicas. En algunos casos resulta imprescindible

debido a la dificultad de reproducir las condiciones del ISM en el laboratorio.

En este Trabajo de Fin de Grado se emplea la química computacional para realizar un estudio teórico de las propiedades de los isómeros de la cianometanimina. En concreto, se estudia su estabilidad, geometría, parámetros espectroscópicos y momentos dipolares. Por otra parte, se analiza la viabilidad, desde el punto de vista termodinámico, de las reacciones que se han propuesto para la formación de cianometanimina en el medio interestelar.

2. Objetivos y plan de trabajo

El objetivo general de este Trabajo de Fin de Grado es realizar un estudio teórico basado en cálculos mecanocuánticos de los isómeros de cianometanimina: N-cianometanimina, E-C-cianometanimina y Z-C-cianometanimina. Los objetivos específicos se muestran a continuación:

- Calcular las energías electrónicas de los tres isómeros de la cianometanimina con diferentes métodos mecanocuánticos.
- Determinar la estabilidad relativa de los isómeros.
- Calcular las geometrías de los isómeros, sus momentos dipolares y constantes rotacionales.
- Predecir los espectros de infrarrojo para las moléculas de estudio.
- Estudiar la reacción de isomerización de los conformeros C de la cianometanimina incluyendo la caracterización del estado de transición y la termodinámica de la reacción.
- Estudiar la termodinámica de reacciones propuestas para la formación de cianometanimina en el medio interestelar.
- Estudio comparativo con trabajos experimentales previos encontrados en la bibliografía cuando esto haya sido posible.

Para conseguir los objetivos propuestos en este Trabajo de Fin de Grado se ha seguido el siguiente plan de trabajo:

- Consulta de bibliografía en artículos de investigación, libros, . . .
- Profundización en el uso del programa de cálculo GaussView 6.1.
- Optimización de la geometría de los isómeros de la cianometanimina con diferentes bases y métodos.
- Cálculo de las energías absolutas y relativas de los isómeros así como sus constantes rotacionales y momentos dipolares.

- Simulación del espectro de infrarrojo de los isómeros de la cianometanimina.
- Optimización y cálculo de la geometría y energía del estado de transición de la reacción de isomerización entre los isómeros C de la cianometanimina. Cálculo de la constante de equilibrio.
- Estudio computacional (optimización, cálculo de energías y propiedades termodinámicas) de todos los productos y reactivos involucrados en las reacciones de formación propuestas de la molécula de estudio.
- Evaluación de la calidad de los resultados obtenidos mediante la comparación con resultados experimentales.
- Elaborar las conclusiones.
- Redactar la memoria final.

3. Metodología y fundamentos teóricos

Este trabajo se enmarca en la Química Computacional, una rama de la Química que utiliza los ordenadores para estudiar problemas químicos a través de la aplicación de modelos. Utiliza teorías de la Química Teórica, basados en tratamientos procedentes de la Física Clásica, Cuántica y Mecánica Estadística, que nos permite estudiar los sistemas químicos cuantitativamente evitando acudir a la experimentación.

Existe un gran número de métodos computacionales que se diferencian en sus fundamentos, tipos de sistemas a estudiar, calidad de los resultados, coste computacional,... A pesar de que realizar una clasificación es difícil, se pueden separar en dos grandes grupos según los principios que los rigen: Mecánica molecular, aplica las leyes de la mecánica clásica y Mecánica Cuántica, basada en la ecuación de Schrödinger.

En esta sección se introducen los conceptos básicos de la Química Cuántica que fundamentan los cálculos llevados a cabo en este trabajo así como los detalles computacionales. Para su elaboración se han utilizado los siguientes libros de texto: Atkins y de Paula [16], Bertran et al. [17], Jensen [18] y Levin [19].

3.1. Mecánica Molecular

La Mecánica Molecular (MM) emplea un método de cálculo basado en la mecánica clásica y diseñado para obtener a priori las estructuras y las energías de las moléculas. Las moléculas se tratan como un conjunto de esferas conectadas por muelles, que representan los enlaces. Al tratar los átomos como esferas no considera explícitamente los electrones y, por tanto, no puede hacer predicciones sobre su comportamiento. La MM utiliza un conjunto de ecuaciones, obtenidas empíricamente, para reproducir la superficie de energía potencial. A este conjunto de ecuaciones se denomina campo de fuerzas y contiene un conjunto de parámetros ajustables, optimizados de forma que se obtenga la mejor concordancia posible con las propiedades moleculares.

Con este método se pueden estudiar moléculas orgánicas y organometálicas muy grandes, de hasta 10^4 átomos. Es un método muy utilizado en el cálculo de propiedades de moléculas biológicas debido a su sencillez y rapidez.

3.2. Mecánica Cuántica

A diferencia de los métodos de Mecánica Molecular, que utilizan conceptos de la mecánica clásica para el estudio de los sistemas moleculares, los métodos de la Mecánica Cuántica tienen como principal objetivo la resolución de la ecuación de Schrödinger para predecir propiedades moleculares. Esto supone un aumento del coste computacional, por lo que hay una limitación en cuanto al tamaño de los sistemas a estudiar, pero permiten estudiar las propiedades electrónicas, ya que se consideran los electrones en las ecuaciones.

3.2.1. Ecuación de Schrödinger

La ecuación fundamental de la Mecánica Cuántica para un sistema estacionario es la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

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

donde H es el operador Hamiltoniano del sistema, ψ la función de onda y E la energía. El operador hamiltoniano tiene la forma:

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

donde el primer término está asociado a la energía cinética del sistema y el segundo a su energía potencial.

Si el sistema objeto de estudio es una molécula, en ésta hay electrones y núcleos. El hamiltoniano molecular es:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad (3)$$

donde \hat{T}_e representa los operadores de energía cinética para los electrones, \hat{T}_N representa los operadores de energía cinética para los núcleos, \hat{V}_{Ne} la energía potencial de atracción entre los núcleos y los electrones, \hat{V}_{ee} es la energía potencial de repulsión entre los electrones y \hat{V}_{NN} es la energía potencial de repulsión entre los núcleos.

La forma explícita del hamiltoniano molecular es

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{(\alpha)}^2 - \frac{1}{2} \sum_i \nabla_{(i)}^2 - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} + \sum_i \sum_{j>1} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\alpha} \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} \quad (4)$$

donde los subíndices i y j se refieren a los electrones y los subíndices α y β se refieren a los núcleos.

La resolución de la ecuación de Schrödinger proporciona los parámetros clave en el estudio de un sistema: la función de onda que describe el estado del sistema y la energía del sistema. El problema reside, en que es imposible resolver esta ecuación de manera exacta, excepto para sistemas con un sólo electrón. Por tanto, es necesario introducir aproximaciones para su resolución.

Una aproximación fundamental en la aplicación de la mecánica cuántica a moléculas es la aproximación de Born-Oppenheimer. Esta aproximación se basa en el hecho de que el movimiento de los núcleos, al ser mucho más pesados que los electrones, es mucho más lento que el de los electrones, lo que permite tratar separadamente el movimiento electrónico y nuclear de una molécula. Así, los núcleos se consideran fijos durante el movimiento electrónico, lo que permite eliminar el término de la energía cinética de los núcleos y tomar la repulsión internuclear como una constante, ya que la distancia entre los núcleos es fija.

La ecuación de Schrödinger se formula para una configuración fija de los núcleos. Por tanto, las expresiones para el hamiltoniano electrónico, \hat{H}_e y la ecuación de Schrödinger son:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad (5)$$

$$\hat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (6)$$

E_e es la energía electrónica, que incluye la energía de repulsión entre los núcleos y ψ_e es la función de onda electrónica.

Los valores de la energía electrónica definen la superficie de energía potencial (SEP). Los núcleos se mueven sobre la SEP, que se obtiene resolviendo la ecuación de Schrödinger electrónica para un gran número de configuraciones nucleares fijas. Una vez obtenida la energía electrónica en función de las coordenadas nucleares, se utiliza como energía potencial en la ecuación de Schrödinger para el movimiento nuclear:

$$(\hat{T}_N + E_e) \psi_N = E \psi_N \quad (7)$$

E es la energía total de la molécula y ψ_N la función de onda nuclear. La aproximación de Born-Oppenheimer muestra que la función de onda molecular total se puede aproximar por el producto de las funciones de onda electrónica y nuclear.

La superficie de energía potencial es uno de los conceptos básicos en la química cuántica. El principal problema para obtenerla está en su elevada dimensionalidad. Si se usan coordenadas cartesianas, la dimensión de una molécula con N átomos es $3N$. Si se usan coordenadas internas se eliminan las traslaciones y rotaciones, en cuyo caso el número de dimensiones sigue siendo muy elevado, $3N-6$ (molécula no lineal) o $3N-5$ (molécula lineal). Esto implica que para calcular la superficie completa es preciso un número de cálculos electrónicos enorme ya que no existe una expresión analítica.

El estudio de los casos más simples de SEP, un sistema de dos átomos en el que el problema es de una dimensión, o de tres átomos en que es de tres (límite que se puede visualizar) proporciona los conceptos necesarios para analizar sistemas más complejos.

La mayoría de los programas de Química computacional no hacen un cálculo completo de la superficie sino que se limitan al cálculo de puntos de interés químico. Estos son los puntos estacionarios, que son aquellos puntos en los cuales las derivadas primeras de la energía respecto a las coordenadas son todas nulas. Existen dos tipos de puntos estacionarios:

- Mínimos: puntos que al diagonalizar la matriz de derivadas segundas de la energía se obtienen todos los valores propios positivos. Corresponden a estructuras estables.
- Puntos de silla: puntos que al diagonalizar la matriz de derivadas segundas de la energía se obtiene un solo valor propio negativo; a este punto se le denomina de primer orden. Puede haber puntos de silla de mayor orden. Desde el punto de vista químico, los puntos relevantes son los de primer orden, que corresponden a un estado de transición.

3.2.2. Métodos de la Mecánica Cuántica

Las diferentes metodologías de la Química Cuántica difieren en cómo abordan el planteamiento del Hamiltoniano. Se diferencian, en general, tres grandes métodos:

- Métodos semiempíricos: Utilizan un hamiltoniano más simple que el molecular y se desprecian algunas integrales que aparecen en el cálculo o se obtienen a partir de

datos experimentales para describir la estructura y las propiedades de moléculas. Tienen la ventaja de que el coste computacional es bajo, pero los resultados pueden ser poco precisos.

- Métodos *ab initio* (a partir de primeros principios): Son una clase de métodos que no requieren información previa sobre la molécula. Se plantea un Hamiltoniano efectivo y las integrales se evalúan haciendo uso de constantes universales. A su vez se dividen en:

1. Hartree-Fock (HF): Donde se considera un promedio para la repulsión interelectrónica.
2. Métodos post-HF: Toman como punto de partida la función HF e incorporan el término de la correlación interelectrónica a través de diferentes procedimientos.

Entre estos métodos destacan:

- a) Variacionales: método de Interacción de Configuraciones (CI)
- b) Perturbativos: método de Perturbaciones de Møller-Plesset (MP)
- c) Agregados acoplados: método de Coupled Cluster (CC)

- Teoría del funcional de la densidad (DFT): Utilizan la densidad electrónica de una molécula para describir su estructura y propiedades.

A continuación se describen el método *ab initio* HF y las metodologías que se han llevado a cabo en los cálculos de este trabajo: el método *ab initio* MP2 (post-HF) y la teoría del funcional de la densidad: DFT.

Método Hartree-Fock (HF)

El método Hartree-Fock utiliza el método variacional para resolver el término bi-electrónico de la ecuación de Schrödinger [22]. Para ello, la función de onda y la energía se determinan iterativamente hasta que se encuentra una solución autoconsistente considerando la interacción promediada para cada electrón con el resto de electrones. Es decir, se asume una distribución de carga inicial que se va mejorando de manera iterativa.

En este método, la función de onda se expresa como un producto de funciones mono-electrónicas (orbitales) para cada uno de los electrones del sistema:

$$\psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \phi(r_1)\phi(r_2)\phi(r_3)\dots\phi(r_n) \quad (8)$$

Hay que tener en cuenta que esta función de onda no considera el spin electrónico ni la necesidad de cumplir con el principio de Pauli (la antisimetría de la función de onda). Para satisfacer este principio se construye la función de onda como un determinante de Slater a partir de spin-orbitales (productos de orbitales por funciones de spin α o β) y teniendo en cuenta que en cada orbital se pueden alojar dos electrones, de manera que para un sistema de n electrones obtenemos la siguiente expresión:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(1)\beta(1) & \dots & \phi_{\frac{n}{2}}(1)\alpha(1) & \phi_{\frac{n}{2}}(1)\beta(1) \\ \phi_1(2)\alpha(2) & \phi_1(2)\beta(2) & \dots & \phi_{\frac{n}{2}}(2)\alpha(2) & \phi_{\frac{n}{2}}(2)\beta(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(n)\alpha(n) & \phi_1(n)\beta(n) & \dots & \phi_{\frac{n}{2}}(n)\alpha(n) & \phi_{\frac{n}{2}}(n)\beta(n) \end{vmatrix} \quad (9)$$

(De manera condensada se expresaría como: $\psi = |\phi_1\bar{\phi}_1\phi_2\bar{\phi}_2\dots\phi_{n/2}\bar{\phi}_{n/2}|$). Aplicando ahora el método variacional, se minimiza la expresión de la energía, para obtener el conjunto de orbitales que nos den la mejor energía $E_{HF} > E_{exacta}$

$$\psi = |\phi_1\bar{\phi}_1\phi_2\bar{\phi}_2\dots\phi_{n/2}\bar{\phi}_{n/2}| \rightarrow E = \frac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \xrightarrow{\frac{\partial E}{\partial \phi_i}=0} \hat{F}\phi_i = \epsilon_i\phi_i \quad (10)$$

Surgen así las ecuaciones de Fock. \hat{F} es el operador de Fock

$$\hat{F} = h_i + \sum_j^n (J_j - K_j) \quad (11)$$

donde h_i es el hamiltoniano mono-electrónico correspondiente al electrón i que contiene

la energía cinética del electrón y la energía potencial de atracción por parte de todos los núcleos de la molécula. (\hat{J}_j) , el operador de Coulomb, es un operador monoelectrónico que representa la energía potencial de repulsión electrón-electrón y (\hat{K}_j) , el operador de intercambio, es un operador puramente mecanocuántico, consecuencia de la antisimetría de la función de onda. El operador de Fock es un operador hamiltoniano efectivo para un orbital ϕ_i , en él se incluye el potencial promedio del resto de los electrones (dados por el operador \hat{K}_j y \hat{J}_j).

Para aplicar el método de Hartree-Fock a moléculas poliatómicas es necesario aplicar la aproximación de Roothaan que permite escribir los spines-orbitales que componen el determinante de Slater en forma de combinación lineal de las funciones de base, lo que permite la resolución de modo matricial obteniendo:

$$FC = SCE \quad (12)$$

Donde F es la matriz operador de Fock, C es la matriz columna que contiene los coeficientes de los orbitales, S es la integral de solapamiento que justifica el enlace y E es una matriz diagonal cuyos elementos son las energías orbitales. El procedimiento iterativo consta de las siguientes etapas:

- Se eligen las funciones de base.
- Se calculan las integrales mono y bielectrónicas.
- Se estiman los coeficientes iniciales c_{ij} , que son los orbitales moleculares de partida.
- Se construye y evalúa la matriz de Fock.
- Se evalúa $FC = \epsilon SC$, obteniendo como solución una nueva matriz C.
- Se comprueba la convergencia del proceso.
 - Si no convergen se realiza el procedimiento iterativo volviendo a la construcción de la matriz de Fock.
 - Si converge, se llega a la solución final, obteniendo orbitales y energías.

A pesar de su uso generalizado, el método Hartree-Fock es solo una aproximación y sus predicciones pueden no ser completamente precisas. Sin embargo, nos da una buena

imagen de la estructura electrónica de forma rápida, puede proporcionar información útil sobre la estabilidad relativa de diferentes estados electrónicos y la naturaleza del enlace químico.

Método de Perturbaciones de Møller-Plesset (MP)

La principal fuente de error del método HF proviene de no tener en cuenta de manera explícita la interacción entre electrones sino de hacerlo de una manera promediada. Esta limitación se cuantifica a través de la energía de correlación:

$$E_{corr} = E_{exacta} - E_{HF} \quad (13)$$

Ignorar la energía de correlación puede dar lugar a errores importantes en el cálculo de propiedades de interés (energías de enlace, estabildades relativas...), por lo que se han desarrollado métodos post-Hartree-Fock. De entre ellos, en este trabajo se ha empleado el método de perturbaciones Møller-Plesset de segundo orden (MP2) para realizar los cálculos, que incorpora este término. En los métodos perturbativos, la correlación electrónica es tratada como una perturbación sobre la función HF:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}' \quad \left\{ \begin{array}{l} \hat{H}_0 = \sum_i \hat{h}_{ii} \\ \hat{H}' = \hat{V}_{ee} \end{array} \right. \quad (14)$$

Las funciones de onda y energías se obtienen como expansiones que incorporan las correcciones de orden n: $\psi^{(n)}$, $E^{(n)}$:

$$\psi = \lambda_0 \psi^{(0)} + \lambda_1 \psi^{(1)} + \lambda_2 \psi^{(2)} + \dots = \sum_k \lambda_k \psi^{(k)} \quad (15)$$

$$E = \lambda_0 E^{(0)} + \lambda_1 E^{(1)} + \lambda_2 E^{(2)} + \dots = \sum_k \lambda_k E^{(k)}$$

Al truncar estas series se obtienen entonces los distintos niveles de aproximación de perturbaciones, donde MP1 equivale a HF y MP2 equivale a la teoría de perturbaciones de segundo orden.

Teoría del funcional de la densidad: DFT

En la Teoría del Funcional de la Densidad, a diferencia de los métodos anteriores, no se intenta calcular la función de onda molecular, sino que el cálculo está centrado en la densidad electrónica. La función de onda molecular, que depende de $3N$ coordenadas, se expresa en términos de la densidad electrónica (ρ) que únicamente depende de 3 coordenadas. La densidad electrónica se define entonces como el número de electrones por unidad de volumen en un punto específico del espacio.

La Teoría del Funcional de la Densidad se basa en el teorema de Hohenberg-Kohn, que establece que la energía del estado fundamental de un sistema es un funcional de la densidad electrónica:

$$E = E(\rho) \tag{16}$$

La dificultad fundamental en esta teoría está en encontrar expresiones adecuadas para el funcional. Si se conoce dicho funcional, se desarrolla de manera análoga a HF. Es decir, se debe determinar el conjunto de orbitales que minimicen la energía, lo que se resuelve de manera iterativa partiendo de una densidad inicial. A diferencia del método de Hartree-Fock, los métodos DFT incluyen la correlación electrónica, aunque de forma aproximada ya que el funcional no es exacto. El coste computacional es similar al de un cálculo Hartree-Fock.

Como el funcional exacto es desconocido, se han desarrollado varios tipos de funcionales que difieren en el tratamiento de la contribución de correlación y de intercambio. En este trabajo, se ha utilizado para los cálculos el método DFT con el funcional B3LYP, un funcional híbrido que combina funcionales de intercambio y correlación. En muchos casos, se pueden conseguir resultados con una precisión similar a la obtenida con los métodos post-Hartree-Fock utilizando funcionales híbridos, pero con un coste computacional significativamente menor.

3.2.3. Funciones de base

En los cálculos mecanocuánticos se utiliza un conjunto de funciones de base para describir la distribución de carga electrónica alrededor de los núcleos atómicos de una molécula. Son un conjunto de funciones matemáticas que se utilizan para construir la

función de onda que describe el estado electrónico de una molécula. Es decir, los orbitales moleculares ϕ se expresan como una combinación lineal de funciones de base χ (orbitales atómicos):

$$\phi = \sum_i c_i \chi_i \quad (17)$$

siendo c_i los coeficientes de expansión del orbital molecular y χ_i las funciones de base centradas en los átomos. Los orbitales atómicos se expresan como:

$$\chi = NY(\theta, \gamma)R(r) \begin{cases} N : \text{constante de normalización} \\ Y(\theta, \gamma) : \text{parte angular (generalmente armónicos esféricos)} \\ R(r) : \text{parte radial} \end{cases} \quad (18)$$

Para la parte radial, $R(r)$, hay dos tipos de funciones:

- Funciones de tipo Slater (STO) $R_n(r) = r^{n-1}e^{-\zeta r}$
- Funciones de tipo gaussianas (GTO) $R_n(r) = r^{(2n-2-l)}e^{-\zeta r^2}$

Las funciones STO son muy parecidas a los orbitales hidrogenoides, se diferencian de ellos en que el término polinómico r ha sido truncado reteniendo sólo su potencia más alta. Esto hace que la función tenga buenas propiedades asintóticas, aunque no son ortogonales debido a que no presentan nodos en la función de distribución radial. Sin embargo, el cálculo de integrales bielectrónicas es de difícil resolución, por lo que su uso es muy limitado.

Las funciones GTO, difieren de los de Slater en la forma de la función exponencial, haciendo que se parezcan menos a los orbitales hidrogenoides. Una ventaja de la utilización de funciones gaussianas es que la resolución de las integrales bielectrónicas es mucho más sencilla que con funciones STO.

En la Figura 2 se comparan las funciones STO y GTO. Se observa que la función Gaussiana decrece más rápidamente que la de Slater y que las funciones STO describen mejor el comportamiento atómico, tanto a cortas como a largas distancias del núcleo.

En general, aunque las funciones STO proporcionan una mejor descripción (se necesitan menos funciones) se requiere un cálculo numérico de integrales costoso, mientras que

las funciones GTO necesitan un cálculo de integrales analítico sencillo (conllevando una peor descripción, es decir, se necesitan más funciones). Por estos motivos, las funciones GTO son las preferidas y se utilizan casi universalmente como funciones básicas en los cálculos de estructuras electrónicas.

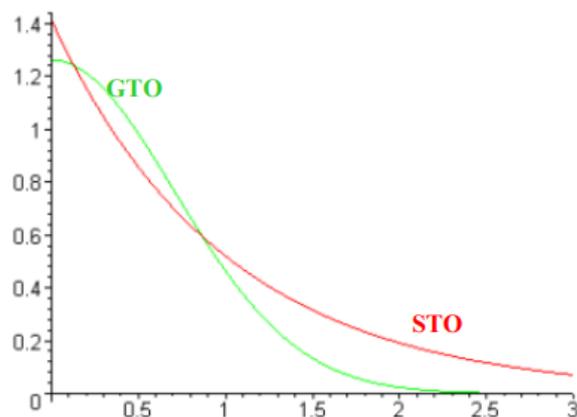


Figura 2: Comparación de los orbitales Gaussianos (GTO) y los orbitales de Slater (STO) de una forma gráfica.

Un aspecto fundamental en los cálculos *ab initio* y DFT es la elección del conjunto de funciones de bases que dependerá del tipo de molécula y de la precisión requerida. En este trabajo se han empleado dos tipos de bases gaussianas: Las bases de Pople y la de Dunning. [23]

- Las bases de Pople, fueron desarrolladas por John A. Pople y sus colaboradores [24], son conocidas por ser más compactas y eficientes computacionalmente en comparación con otras bases más grandes y precisas, como las bases de Dunning. Estas bases se denotan con una notación numérica y pueden tener diferentes niveles de complejidad. Una sola función gaussiana proporciona una descripción muy pobre de un orbital atómico. Para reducir el número de funciones de base empleadas, se suele realizar una contracción de funciones. Las funciones contraídas son combinaciones lineales de funciones gaussianas con distintos exponentes, conocidas como funciones primitivas.

Se define una base mínima como la aproximación más simple en la que se utiliza una función por cada orbital ocupado en el estado fundamental del átomo correspondiente. La base mínima más común es STO-3G, donde el número 3 nos indica el

número de gaussianas primitivas utilizadas en cada función contraída. Para mejorar los resultados de las bases mínimas, estas se extienden con dos criterios:

1. Aumentar el número de funciones de base que se utilizan para representar cada orbital ocupado del estado fundamental del átomo. Cuando se usan dos funciones de base distintas para cada orbital tenemos una base doble $-\zeta$, si se usan tres será triples $-\zeta, \dots$, es decir, se va añadiendo cada vez una función adicional para representar cada orbital atómico. Existe otro tipo de bases extendidas denominadas bases extendidas de valencia, en las cuales el desdoblamiento de las funciones de base se aplica únicamente a los orbitales de valencia mientras que los orbitales del core se describen con bases mínimas. En este trabajo se ha empleado la base 6-311G, donde cada orbital interno se describe con una única función que es contracción de 6 funciones gaussianas; cada orbital de valencia es triple-zeta, consta por tanto de tres funciones, una de ellas contracción de 3 gaussianas y las otras dos corresponden a 1 gaussiana primitiva.
2. Introducir funciones de polarización y funciones difusas:
 - a) Funciones de polarización: introducen funciones que representan orbitales desocupados en el estado fundamental del átomo. La incorporación de estas funciones hace que se pueda describir la polarización de la densidad electrónica alrededor de un núcleo como consecuencia de la formación del enlace. Estas funciones consisten en representar orbitales atómicos con un número cuántico de momento angular "l" superior al de los orbitales de valencia del átomo. Por ejemplo, la base 6-311G(d,p) indica que se añada una función de polarización tipo d para cada átomo pesado y una función de polarización p para cada átomo de H, mientras que en la base 6-311G(2d,2p) se añaden dos funciones gaussianas de polarización tipo d y dos tipo p.
 - b) Funciones difusas: son funciones con el mismo número cuántico angular que las de la capa de valencia, pero más extendidas en el espacio, que es lo mismo que decir que son funciones Gaussianas con exponentes más pequeños (tipo s y p). Estas funciones se representan con el símbolo "+", y son importantes para describir sistemas en los que hay una expansión de la distribución electrónica, ayudando a capturar de manera más precisa

los efectos de dispersión electrónica y permitiendo una mejor descripción de los electrones que se encuentran lejos del núcleo atómico. Un ejemplo es la base 6-311++G(2d,2p), donde se ha añadido una función gaussiana difusa s y una p para los átomos pesados y una función difusa tipo s a los átomos de hidrógeno.

- Las bases de Dunning, fueron desarrolladas por John D. Dunning [25]. Surgen al aumentar el número de funciones que se utiliza para representar cada orbital atómico, pudiendo representar de mejor manera las partes externa e interna del orbital. Se denotan con la notación cc-pvxx.

Donde “cc”, se refiere a la corrección de correlación de la configuración completa. Esta corrección tiene en cuenta los efectos de correlación electrónica más allá de la aproximación de la teoría del campo autoconsistente de Hartree-Fock. La letra “p” indica el tipo de función polarizada que se incluye en la base. La letra “v” se refiere a las funciones valenciales en la base. Por otro lado, “x” indica el número de funciones gaussianas utilizadas en la base (pueden ser dobles: dz, triples: tz, cuádruples: qz, etc.) y “z” representa el grado de polarización de las funciones. De manera que por ejemplo cc-pvtz es una base triple zeta (tz) que incluye tres conjuntos de funciones gaussianas para cada tipo de orbital atómico (s, p, d, etc.). A medida que se aumenta el tamaño de la base, se utilizan más conjuntos de funciones gaussianas, lo que conduce a una descripción más precisa de la función de onda.

Es importante tener en cuenta que las bases de Dunning también tienen variantes que incluyen funciones gaussianas difusas (bases aug-cc-pvtz) para capturar adecuadamente la dispersión electrónica en sistemas moleculares. Estas variantes son especialmente útiles en cálculos que involucran enlaces débiles o interacciones de dispersión.

Para llevar a cabo el estudio teórico de las propiedades de los isómeros de la cianometanimina, se han empleado los métodos MP2 y DFT-B3LYP, así como dos bases de Pople: 6-311++G(d,p) y 6-311++G(2d,2p) y dos bases de Dunning: aug-cc-pvdz y aug-cc-pvtz.

4. Resultados

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en el estudio teórico de N-cianometanimina, E-C-cianometanimina y Z-C-cianometanimina, los tres isómeros de cianometanimina. La sección se organiza en cuatro apartados. En el primero se analiza la estructura y estabilidad de los isómeros y se presentan sus parámetros rotacionales y momentos dipolares. El segundo se centra en la simulación de los espectros infrarrojos de los tres isómeros. En el tercero se estudia la isomerización de los conformeros E y Z-cianometanimina. Por último, en el cuarto, se lleva a cabo un estudio termodinámico de reacciones propuestas en la bibliografía para la formación de la cianometanimina en el medio interestelar.

Para llevar a cabo el estudio se han utilizado los métodos MP2 y DFT con el funcional B3LYP. En los cálculos se ha utilizado el programa Gaussian 16W, que permite el estudio de estructuras electrónicas empleando un gran abanico de metodologías (ab initio, DFT, semiempíricos, mecánica molecular). Este programa utiliza una interfaz sencilla, GaussView 6.1, que permite dibujar las moléculas, animar las vibraciones o ver los espectros.

4.1. Estructura molecular y estabilidad de los isómeros de la cianometanimina

La cianometanimina presenta tres isómeros: N-cianometanimina, E-C-cianometanimina y Z-C-cianometanimina. La estructura de la cianometanimina contiene un grupo funcional imina caracterizado por el doble enlace C=N y un grupo ciano caracterizado por el triple enlace C≡N. En el isómero N-cianometanimina el átomo de N del grupo funcional imina está unido al átomo de C del grupo funcional ciano. Otra posibilidad es la unión de los grupos imina y ciano mediante sus dos carbonos, dando lugar a los dos isómeros C de la cianometanimina: E-C-cianometanimina y Z-C-cianometanimina.

La nomenclatura E/Z surge debido a que existen compuestos que presentan un doble enlace para los que la nomenclatura cis-trans resulta ineficiente. Para resolver estos casos, la IUPAC ha propuesto un sistema de nomenclatura basado en las reglas de Cahn, Ingold y Prelog, que establecen un orden de prioridad según el número atómico. Según estas reglas, se trata cada extremo del doble enlace por separado; si la mayor prioridad está en

el mismo lado, el nombre es Z que viene del alemán zusammen (juntos), si está en lados opuestos, el nombre es E, del alemán entgegen (separados)

4.1.1. Energías y estabildades relativas

El estudio teórico de los tres isómeros de la cianometanimina se ha iniciado con el cálculo de sus energías electrónicas para lo que se han utilizado dos métodos mecano-cuánticos, MP2 y DFT-B3LYP. En ambos métodos se han utilizado las bases de Pople 6-311++G(d,p) y 6-311++G(2d,2p), y las bases de Dunning aug-cc-pvdz y aug-cc-pvtz. Todos los métodos predicen que el isómero más estable es Z-C-cianometanimina. Las energías electrónicas absolutas (incluyendo la energía vibracional en el punto cero, ZP-VE) de Z-C, E-C y N-cianometanimina, así como sus estabildades relativas (ΔE) respecto al isómero más estable se muestran en la Tabla 1. En la tabla también se ha incluido el único dato experimental encontrado en la bibliografía.

Tabla 1: Energías absolutas (Ha) y energías relativas (kcal mol⁻¹) incluyendo la energía vibracional en el punto cero (ZPVE) de los isómeros de cianometanimina calculadas a nivel MP2 y DFT-B3LYP.

Método	Base		Z-C- cianometanimina	E-C- cianometanimina	N- cianometanimina
B3LYP	6-311++G(d, p)	E+ZPVE	-186.885	-186.884	-186.877
		ΔE	0.000	0.320	4.800
	6-311++G(2d, 2p)	E+ZPVE	-186.891	-186.890	-186.883
		ΔE	0.000	0.471	4.989
	aug-cc-pvdz	E+ZPVE	-186.856	-186.855	-186.847
		ΔE	0.000	0.446	5.202
	aug-cc-pvtz	E+ZPVE	-186.902	-186.902	-186.895
		ΔE	0.000	0.446	4.744
MP2	6-311++G(d, p)	E+ZPVE	-186.374	-186.374	-186.362
		ΔE	0.000	0.113	7.587
	6-311++G(2d, 2p)	E+ZPVE	-186.413	-186.413	-186.674
		ΔE	0.000	0.489	7.674
	aug-cc-pvdz	E+ZPVE	-186.340	-186.339	-186.327
		ΔE	0.000	0.502	8.063
	aug-cc-pvtz	E+ZPVE	-186.492	-186.491	-186.480
		ΔE	0.000	0.558	7.235
Exp ^{a)}	ΔE		0.61 ± 0.14		

^{a)}Takano et al. [26]

En base a los resultados recogidos en la Tabla 1, se establece que el isómero N-cianometanimina es notablemente menos estable que los isómeros C-cianometanimina, y que la molécula de Z-C-cianometanimina es algo más estable que la molécula de E-C-cianometanimina.

La energía relativa de E-C-cianometanimina con respecto a Z-cianometanimina obtenida con ambos métodos, utilizando la base de Pople que incluye funciones de polarización y difusas, 6-311++G(d,p), difiere mucho del valor experimental obtenido por Takano et al. [26]. Sin embargo, cuando se incluyen más funciones de polarización, base 6-311++G(2d,2p), los resultados obtenidos con ambos métodos entran dentro del intervalo de error establecido por el experimento. En general, los valores calculados con el método MP2 y las distintas bases son más próximos al valor experimental que los calculados con el método DFT-B3LYP, obteniéndose el mejor acuerdo con el método MP2 y la base de Dunning aug-cc-pvtz.

4.1.2. Parámetros estructurales

Los parámetros geométricos (ángulos y distancias de enlace) que definen las estructuras de los isómeros se han calculado con los métodos DFT-B3LYP y MP2, usando en ambos casos la base de Pople 6-311++G(2d,2p) y la de Dunning aug-cc-pvtz.

Los resultados del cálculo se muestran en las Tablas 2, 3 y 4. No hemos encontrado en la bibliografía datos experimentales con los que comparar nuestros resultados. En la Figura 3 se presentan los tres isómeros con sus átomos numerados para definir sus parámetros geométricos.

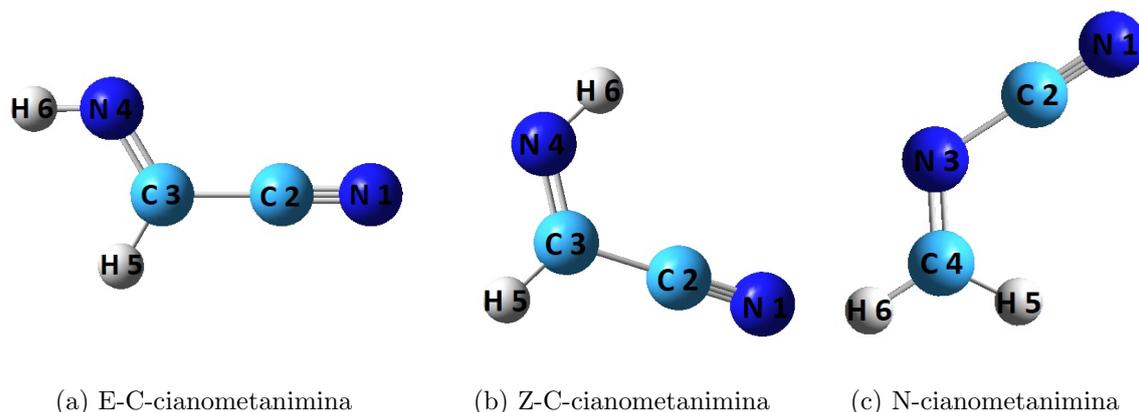


Figura 3: Isómeros E-C, Z-C y N-cianometanimina con la numeración de los átomos utilizada para la descripción de los parámetros geométricos en las Tablas 2, 3, y 4.

Como puede observarse en las Tablas 2-4, apenas hay variación en los resultados geométricos al cambiar la base, manteniendo el método computacional.

En el caso del método DFT-B3LYP, la mayor diferencia es de 0.003 Å en, cuanto a distancias se refiere, correspondiente a las distancias C2-C3 del isómero Z-C-cianometanimina (Tabla 3) y C2-N3 del isómero N-cianometanimina (Tabla 4). En cuanto a ángulos se refiere, la mayor discrepancia es de 0.4 grados correspondiente al ángulo C2-N3-C4 del isómero N-cianometanimina (Tabla 4)

En referencia al método MP2, la mayor diferencia observada al cambiar de base es de 0.005 Å, que corresponde a la de las distancias C2-C3 del isómero Z-C-cianometanimina (Tabla 3) y C2-N3 del isómero N-cianometanimina (Tabla 4) y la de 0.2 grados correspondiente al ángulo N1-C2-N3 del isómero N (Tabla 4). La diferencia de longitudes y ángulos de enlace al utilizar los métodos DFT-B3LYP y MP2 manteniendo la base, aunque es más notoria, no llega al 2% para las longitudes de enlace y al 3% para los ángulos.

Como se ha mencionado, no se han encontrado en la bibliografía valores experimentales de longitudes y ángulos de enlace para las moléculas estudiadas en este trabajo. De ahí, la importancia de la Química Computacional para predecir propiedades moleculares de difícil determinación por métodos experimentales.

Tabla 2: Parámetros geométricos (distancias en Å y ángulos en grados) para el isómero E-C-cianometanimina, calculados con los métodos MP2 y DFT-B3LYP

Parámetros	DFT-B3LYP		MP2	
	6-311++G(2d,2p)	aug-cc-pvtz	6-311++G(2d,2p)	aug-cc-pvtz
N1-C2	1.151	1.151	1.172	1.172
C2-C3	1.445	1.443	1.448	1.444
C3-N4	1.267	1.266	1.279	1.278
C3-H5	1.091	1.091	1.087	1.088
N4-H6	1.019	1.019	1.019	1.021
N1-C2-C3	176.4	176.4	177.0	176.8
C2-C3-N4	120.4	120.5	119.7	119.6
N4-C3-H5	125.2	125.2	125.1	125.2
C3-N4-H6	110.7	110.9	109.4	109.4

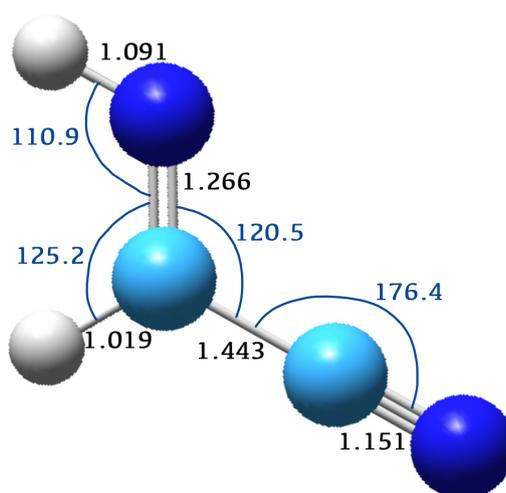


Figura 4: Geometría de E-C-cianometanimina optimizada con el método DFT-B3LYP y la base aug-cc-pvtz, con las distancias y ángulos de enlace en Å y °, respectivamente.

Tabla 3: Parámetros geométricos (distancias en Å y ángulos en grados) para el isómero Z-C-cianometanimina, calculados con los métodos MP2 y DFT-B3LYP

Parámetros	DFT-B3LYP		MP2	
	6-311++G(2d,2p)	aug-cc-pvtz	6-311++G(2d,2p)	aug-cc-pvtz
N1-C2	1.152	1.152	1.173	1.173
C2-C3	1.448	1.445	1.451	1.446
C3-N4	1.268	1.267	1.280	1.279
C3-H5	1.087	1.087	1.083	1.085
N4-H6	1.021	1.021	1.020	1.022
N1-C2-C3	179.9	179.9	179.2	179.1
C2-C3-N4	125.0	125.1	124.6	124.6
N4-C3-H5	119.5	119.5	119.2	119.2
C3-N4-H6	112.0	112.0	110.6	110.5

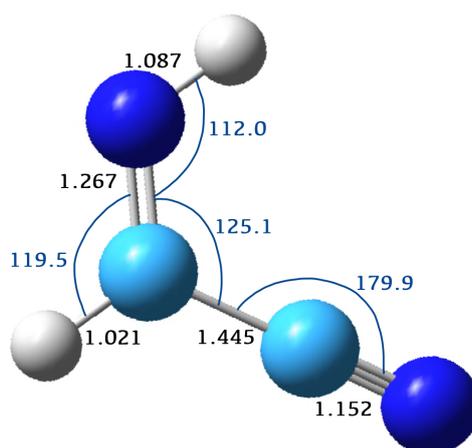


Figura 5: Geometría de Z-C-cianometanimina optimizada con el método DFT-B3LYP y la base aug-cc-pvtz, con las distancias y ángulos de enlace en Å y °, respectivamente.

Tabla 4: Parámetros geométricos (distancias en Å y ángulos en grados) para el isómero N-cianometanimina, calculados con los métodos MP2 y DFT-B3LYP

Parámetros	DFT-B3LYP		MP2	
	6-311++G(2d,2p)	aug-cc-pvtz	6-311++G(2d,2p)	aug-cc-pvtz
N1-C2	1.157	1.157	1.175	1.176
C2-N3	1.340	1.337	1.355	1.350
N3-C4	1.273	1.272	1.265	1.282
C4-H5	1.089	1.089	1.086	1.088
C4-H6	1.084	1.084	1.081	1.083
N1-C2-N3	174.3	174.2	174.2	174.4
C2-N3-C4	120.5	120.9	117.7	117.6
N3-C4-H5	123.6	123.6	123.3	123.3
N3-C4-H6	117.9	118.0	117.5	117.5

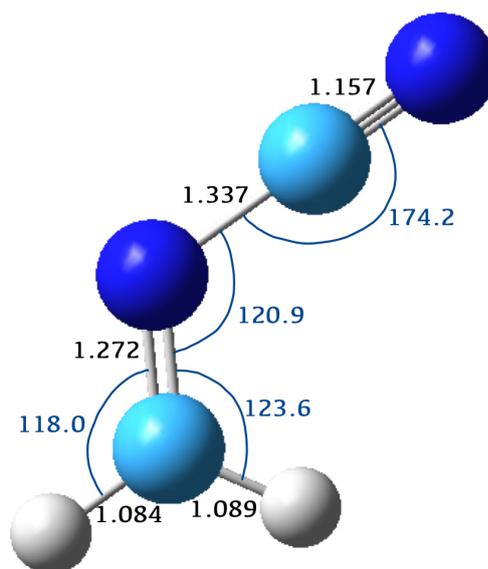


Figura 6: Geometría de N-cianometanimina optimizada con el método DFT-B3LYP y la base aug-cc-pvtz, con las distancias y ángulos de enlace en Å y °, respectivamente.

4.1.3. Constantes rotacionales y momentos dipolares

Las constantes rotacionales proporcionan información sobre la estructura molecular y facilitan la identificación de moléculas a partir de sus espectros de rotación. Por otra parte, son una medida de la resistencia de una molécula a rotar alrededor de un eje. En el caso de los isómeros, las diferencias en la disposición tridimensional de sus átomos pueden tener un impacto significativo en sus constantes rotacionales, ya que la resistencia a la rotación de una molécula depende de la forma en la que esta masa está distribuida en torno al eje de rotación.

En la Tabla 5 figuran las constantes rotacionales (A,B y C) de cada isómero calculadas con ambos métodos MP2 y B3LYP, y diferentes bases, junto a valores experimentales.

Tabla 5: Constantes rotacionales (GHz) de los isómeros de la cianometanimina calculadas con los métodos MP2 y DFT-B3LYP.

Método	Base	Z-C-cianometanimina			E-C-cianometanimina			N-cianometanimina		
		A	B	C	A	B	C	A	B	C
MP2	6-311++G(2d,2p)	53.916	5.026	4.597	62.087	4.934	4.571	63.345	5.393	4.970
	aug-cc-pvdz	53.139	4.929	4.510	60.479	4.853	4.493	61.435	5.313	4.890
	aug-cc-pvtz	53.873	5.044	4.612	62.152	4.947	4.583	63.091	5.415	4.987
B3LYP	6-311++G(2d,2p)	55.305	5.083	4.656	64.473	4.978	4.621	68.333	5.400	5.005
	aug-cc-pvdz	54.906	5.023	4.602	63.386	4.932	4.576	67.333	5.348	4.954
	aug-cc-pvtz	55.515	5.089	4.662	64.637	4.985	4.628	69.196	5.394	5.004
Exp ^{a)}		54.156	5.074	4.632	62.700	4.972	4.600			
Exp ^{b)}								63.373	5.449	5.010

^{a)}Takano et al.[26]; ^{b)}Winnewisser et al. [28]

En los tres isómeros se observa que la constante de rotación A es unas diez veces mayor que las constantes B y C, que a su vez son muy similares. Esto indica que las tres moléculas se aproximan a un trompo simétrico. Por otro lado, se aprecia que el isómero con mayores constantes rotacionales es el isómero N-cianometanimina, lo que puede indicar que es algo más rígido o menos flexible que los isómeros C-cianometanimna.

Para los tres isómeros, las constantes rotacionales calculadas con el método MP2 son, en general, más próximas a las experimentales que las calculadas con el método DFT-B3LYP. En particular, la desviación máxima entre los cálculos a nivel MP2/6-311++G(2d,2p) y MP2/aug-cc-pvtz y los valores experimentales es de 0.6 GHz.

Como se ha mencionado, las constantes rotacionales nos aportan información sobre la estructura molecular, la cual repercute directamente en los momentos dipolares totales de las moléculas de estudio. Para el cálculo de dichos momentos dipolares totales de los tres isómeros de la cianometanimina se han usado los métodos MP2 y DFT-B3LYP con las bases que condujeron a los resultados más próximos a los experimentales: la base de Pople 6-311++G(2d,2p) y la de Dunning aug-cc-pvtz. Los resultados aparecen recogidos en la Tabla 6, así como los datos experimentales obtenidos de la bibliografía.

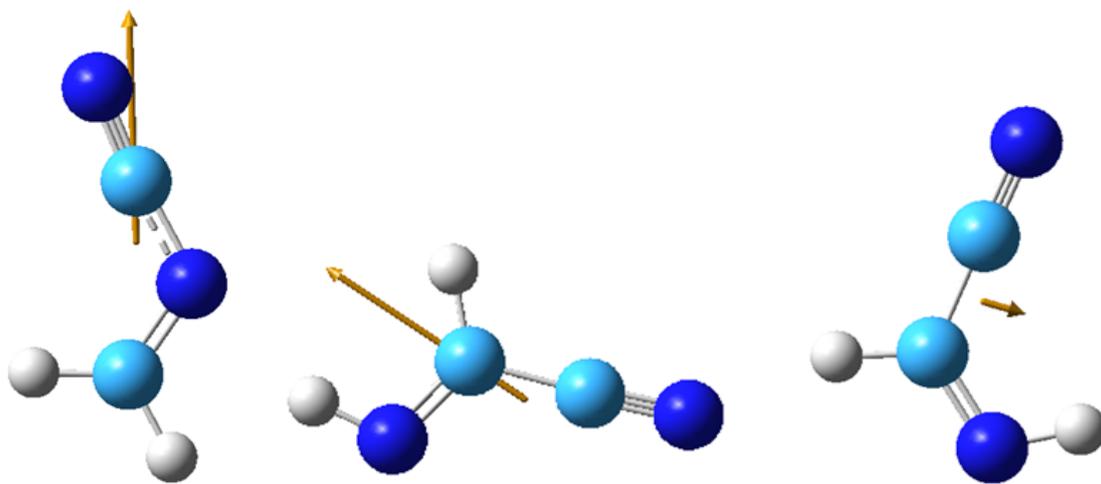
Mientras que en el caso de las energías y las constantes rotacionales, los valores más próximos a los experimentales se obtuvieron con el método de cálculo MP2, para los momentos dipolares se obtiene una menor diferencia con el método DFT-B3LYP. Cabe señalar que las dos bases empleadas proporcionan resultados similares siendo las discrepancias respecto a los valores experimentales inferiores al 3% para los tres isómeros.

Tabla 6: Momentos dipolares (Debyes) de los isómeros de la cianometanimina calculados con los métodos MP2 y DFT-B3LYP.

Método	Base	Z-C-cianometanimina	E-C-cianometanimina	N-cianometanimina
MP2	6-311++G(2d,2p)	1.60	4.61	5.25
	aug-cc-pvtz	1.61	4.55	5.22
B3LYP	6-311++G(2d,2p)	1.43	4.21	4.56
	aug-cc-pvtz	1.44	4.15	4.55
Experimental ^{a)}		1.41	4.11	
Experimental ^{b)}				4.6

^{a)}Takano et al.[26]; ^{b)}Winnewisser et al. [28]

Dada la geometría de los isómeros, la molécula Z-C-cianometanimina presenta un momento dipolar mucho menor que las moléculas de E-C o N-cianometanimina. En la figura 7 se representan los momentos dipolares de los tres isómeros. Debido a la diferencia de los momentos dipolares de los conformeros Z y E, las intensidades de las transiciones rotacionales del conformero Z son significativamente más débiles. Este es el motivo por el cual no se consiguió confirmar la presencia del isómero Z-C-cianometanimina en el medio interestelar hasta el año 2018 [12], 5 años después de la detección de la E-C-cianometanimina por Zaleski et al. [11] pese a su mayor estabilidad. Aunque aún no se han encontrado indicios del isómero N-cianometanimina, su presencia en el medio interestelar no es descartable debido a que presenta el mayor momento dipolar de los tres isómeros y su energía electrónica no es mucho mayor que la de los isómeros C.



(a) N-cianometanimina

(b) E-C-cianometanimina

(c) Z-C-cianometanimina

Figura 7: Isómeros N, E-C y Z-C-cianometanimina con la representación de su momento dipolar

4.2. Espectro infrarrojo

En este apartado se presentan los espectros de infrarrojo de los tres isómeros de cianometanimina.

La espectroscopía infrarroja (IR) es un tipo de espectroscopía vibracional que se basa en la absorción de radiación en la región infrarroja del espectro electromagnético, que se corresponde con la vibración de los núcleos presentes en la molécula; aporta por tanto información sobre los grupos funcionales presentes en ella.

Una molécula poliatómica no lineal tiene $3N-6$ modos normales de vibración, siendo N el número de átomos presentes en la molécula. La cianometanimina consta de 6 átomos, por lo tanto, presenta 12 modos normales de vibración. En los cálculos de las frecuencias fundamentales e intensidades de las transiciones vibracionales de los tres isómeros se han empleado los métodos MP2 y DFT-B3LYP utilizando la base de Dunning aug-cc-pvtz. Los cálculos teóricos sobreestiman las frecuencias de vibración, por lo que éstas se han escalado a 0.953 (MP2) y 0.968 (B3LYP). Los factores de escala se han tomado de la base de datos del NIST [27]. En las Tablas 7, 8 y 9 aparecen recogidas las frecuencias de vibración e intensidades de los tres isómeros así como los resultados experimentales obtenidos por Evans et al. [29] y por Osman [30].

En las Tablas 7 y 8, se recogen los resultados de los conformeros E-C y Z-C cianometanimina respectivamente, junto con resultados experimentales obtenidos de sus espectros IR en fase gas. Para el isómero E, solo hemos encontrado en la bibliografía los valores experimentales publicados por Evans et al. [29] de las frecuencias fundamentales de siete de los doce modos normales que tiene este isómero. Evans et al. [29] y Osman [30] han obtenido el espectro infrarrojo del isómero Z. En ambos trabajos, se proporcionan valores experimentales para las frecuencias fundamentales de los modos normales, excepto para los tres que se observan en la región de las frecuencias más bajas. La comparación de los valores calculados con los experimentales, muestra que las frecuencias calculadas con el método DFT-B3LYP son, en general, más próximas a las experimentales. Se puede observar un buen acuerdo entre nuestros resultados y los experimentales tanto en las frecuencias calculadas como en las intensidades. Para el isómero E, la desviación media absoluta de nuestros valores respecto a los de Evans et al. [29] es de 26 cm^{-1} y para el isómero Z la desviación es de 22 cm^{-1} respecto a los valores de Osman [30].

Tabla 7: Frecuencias de vibración escaladas (cm^{-1}) e intensidades (km/mol) de E-C-cianometanimina.

Asignación		MP2/aug-cc-pvtz	B3LYP/aug-cc-pvtz	Exp ^{a)}
ν_1	N-H stretching	3333(6)	3352(10)	3288(w)
ν_2	C-H stretching	2990(12)	2966(13)	3050-2930(vw)
ν_3	C \equiv N stretching	2074(26)	2271(4)	2246(w)
ν_4	C=N stretching	1559(36)	1627(42)	1609(m)
ν_5	C-H bending	1346(20)	1366(27)	1386(m)
ν_6	CNH bending	1191(42)	1197(42)	1218(s)
ν_7	C-C stretching	876(48)	879(53)	908(m)
ν_8	NCC bending	582(5)	607(5)	
ν_9	CCN bending	225(5)	239(7)	
ν_{10}	C=N torsion	1053(4)	1081(5)	
ν_{11}	C-H o.p. bending	762(46)	803(44)	800(m)
ν_{12}	CCN o.p. bending	297(6)	320(4)	

^{a)}Evans et al. [29]

Nota: s (strong), m (medium), w (weak) y vw (very weak)

Tabla 8: Frecuencias de vibración escaladas (cm^{-1}) e intensidades (km/mol) de Z-C-cianometanimina.

Asignación		MP2/aug-cc-pvtz	B3LYP/aug-cc-pvtz	Exp ^{a)}	Exp ^{b)}
ν_1	N-H stretching	3307(9)	3337(8)	3306	3288(w)
ν_2	C-H stretching	3041(2)	3021(4)	2943	3050-2930(vw)
ν_3	C \equiv N stretching	2057(18)	2257(2)	2239	2239.5(w)
ν_4	C=N stretching	1542(28)	1616(34)	1599	1609(m)
ν_5	C-H bending	1352(18)	1372(17)	1388	1387(m)
ν_6	CNH bending	1177(77)	1204(89)	1218	1217(s)
ν_7	C-C stretching	882(21)	889(21)	904	908(m)
ν_8	NCC bending	576(6)	603(4)		
ν_9	CCN bending	212(15)	228(16)		
ν_{10}	C=N torsion	1079(61)	1097(66)	1095	1095(s)
ν_{11}	C-H o.p. bending	794(12)	826(10)	815	815(m)
ν_{12}	CCN o.p. bending	304(18)	325(21)		

^{a)}Osman [30]; ^{b)}Evans et al. [29]

Nota: s (strong), m (medium), w (weak) y vw (very weak)

En la Tabla 9, se presentan nuestros resultados para el isómero N-cianometanimina obtenidos con ambos métodos, MP2 y DFT, junto con los experimentales de Evans et al. [29]. En este caso, también los cálculos DFT-B3LYP son, en general más próximos a los experimentales. Sin embargo, la desviación absoluta media es de 39 cm^{-1} , mayor que la observada para los conformeros C-cianometanimina. Esto podría ser debido a que los datos experimentales para el isómero N proceden de espectros IR de matriz, mientras que para los isómeros C de espectros IR en fase gas.

Tabla 9: Frecuencias de vibración escaladas (cm^{-1}) e intensidades (km/mol) de N-cianometanimina.

	Asignación	MP2/aug-cc-pvtz	B3LYP/aug-cc-pvtz	Exp^{a)}
ν_1	C-H asym stretching	3096(2)	3081(4)	3144(w)
ν_2	C-H sym stretching	2972(12)	2967(17)	3097(m)
ν_3	C \equiv N stretching	2065(12)	2225(38)	2211(vs)
ν_4	C=N stretching	1588(12)	1644(29)	1619/1614(s)
ν_5	CH ₂ bending	1431(14)	1455(15)	1463/1456(m-s)
ν_6	CH ₂ bending	1173(9)	1187(11)	1219(m)
ν_7	C-N stretching	898(7)	926(6)	939(w)
ν_8	HCNC bending	587(3)	613(5)	636(w)
ν_9	HCNCN bending	235(6)	247(6)	
ν_{10}	CH ₂ o.p. bending	1040(20)	1063(19)	1101/1097(m-s)
ν_{11}	C=N torsion	740(1)	753(2)	754(vw)
ν_{12}	NCN o.p. bending	341(8)	362(8)	

^{a)}Evans et al. [29]

Nota: s (strong), m (medium), w (weak) y vw (very weak)

En la Figura 8 se presentan los espectros de los isómeros E-C, Z-C y N-cianometanimina generados computacionalmente con el método DFT-B3LYP y la base de Dunning aug-cc-pvtz.

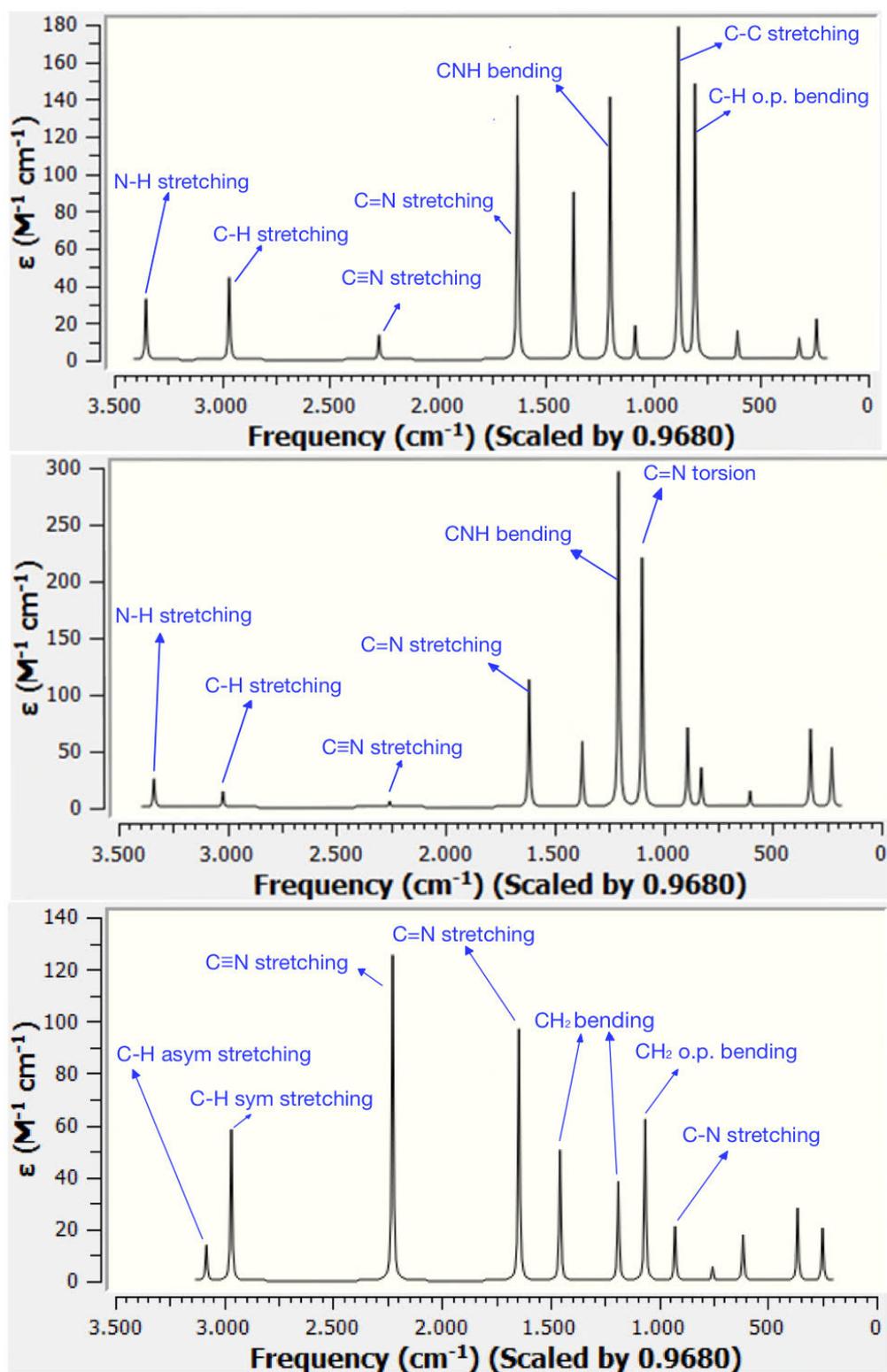


Figura 8: Simulación de los espectros de los conformeros E-C-cianometanimina (superior) y Z-C-cianometanimina (medio) y del isómero N-cianometanimina a nivel de cálculo DFT-B3LYP/aug-cc-pvtz

A continuación se enumeran algunos intervalos de frecuencias esperables, correspondientes a las bandas de absorción características de los modos de tensión de los grupos funcionales de la cianometanimina:

- N-H stretching: 3450-3300 cm^{-1}
- C-H stretching: 3000-2840 cm^{-1}
- $\text{C}\equiv\text{N}$ stretching (nitrilo): 2260-2240 cm^{-1}
- $\text{C}=\text{N}$ stretching: 1690-1520 cm^{-1}

Comparando los espectros de ambos conformeros, E y Z, se observa que las dos primeras bandas que aparecen a frecuencias más altas son las correspondientes a los modos N-H y C-H stretching respectivamente: son ambas más intensas para el isómero E-C-cianometanimina y coinciden con los intervalos de frecuencias de grupo características. La siguiente banda que aparece alrededor de los 2250 cm^{-1} corresponde con el modo $\text{C}\equiv\text{N}$ stretching (grupo nitrilo), es sólo perceptible en el espectro del isómero E-C-cianometanimina, aunque su intensidad es muy baja. La siguiente banda de grupo característica es la correspondiente al modo $\text{C}=\text{N}$ stretching que aparece a unos 1600 cm^{-1} , para el isómero E-C-cianometanimina, tiene una intensidad muy alta mientras que para el isómero Z-C-cianometanimina la intensidad es baja. La banda más intensa del espectro del isómero E-C-cianometanimina corresponde al modo C-C stretching y aparece cerca de los 900 cm^{-1} , en el isómero Z, esta banda es mucho más débil. En el caso del isómero Z-C-cianometanimina, la banda más intensa corresponde al modo CNH bending y aparece cerca de los 1200 cm^{-1} .

En el espectro IR de N-cianometanimina se observan dos bandas intensas a 2225 y 1644 cm^{-1} que corresponden a los modos $\text{C}\equiv\text{N}$ y $\text{C}=\text{N}$ stretching, siendo la primera más intensa que la segunda. Cabe destacar la diferencia con los espectros de los isómeros C-cianometanimina, en los que la banda correspondiente al modo $\text{C}\equiv\text{N}$ stretching es extremadamente débil.

En la Figura 9, se compara el espectro teórico (cálculo DFT-B3LYP/aug-cc-pvtz) del isómero Z-C-cianometanimina con el espectro experimental IR en fase gas publicado por Osman [30]. Se observa buena concordancia entre ambos espectros, a pesar de que las bandas de más alta frecuencia (la correspondiente a la tensión N-H y a la tensión C-H) salgan muy poco definidas en el espectro experimental, debido a su baja resolución. En ambos espectros, las dos bandas más intensas son las correspondientes al modo CHN bending hacia 1200 cm^{-1} y a la torsión C=N hacia 1100 cm^{-1} .

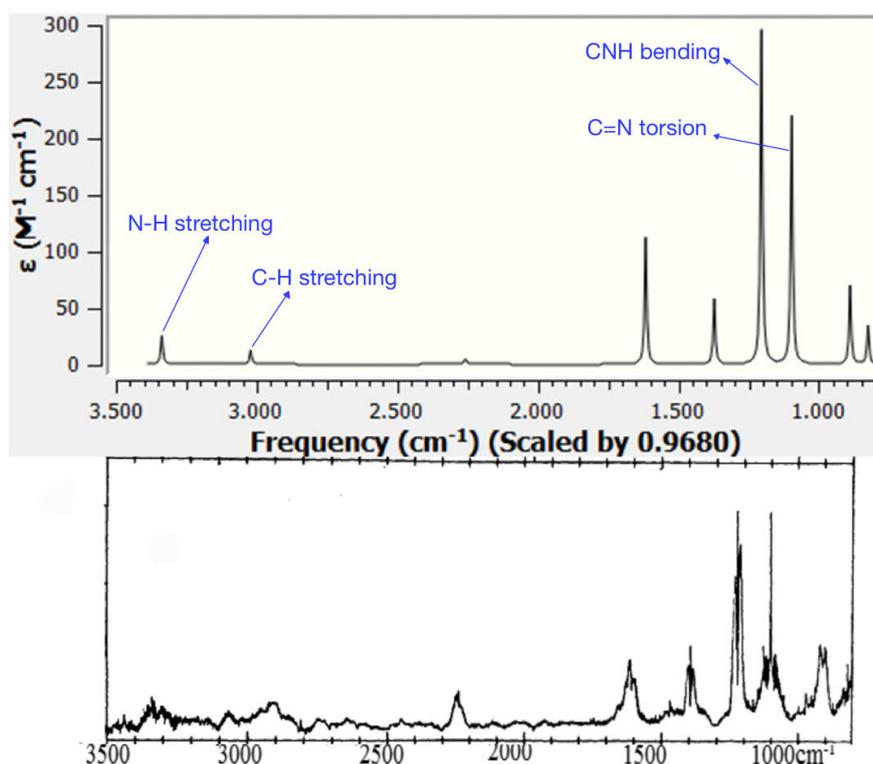


Figura 9: Espectro generado computacionalmente (imagen superior) y experimental (imagen inferior) del isómero Z-C-cianometanimina

Finalmente, se compara el espectro de IR del isómero N-cianometanimina con el espectro experimental obtenido por Evans et al. [29] en la Figura 10. En este caso también se observa una buena concordancia entre ambos espectros. Cabe señalar que las bandas más intensas del espectro del isómero N-cianometanimina en el espectro experimental corresponden a los modos $C\equiv N$ stretching y $C=N$ stretching que aparecen a unos 2200 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} , coincidiendo con nuestros resultados. En el espectro experimental es difícil apreciar las frecuencias a la que se obtienen las bandas por la baja calidad de la imagen y porque el eje en el que aparecen está escalado de manera diferente, para apreciar mejor los datos se pueden contrastar en la tabla expuesta anteriormente (Tabla 9).

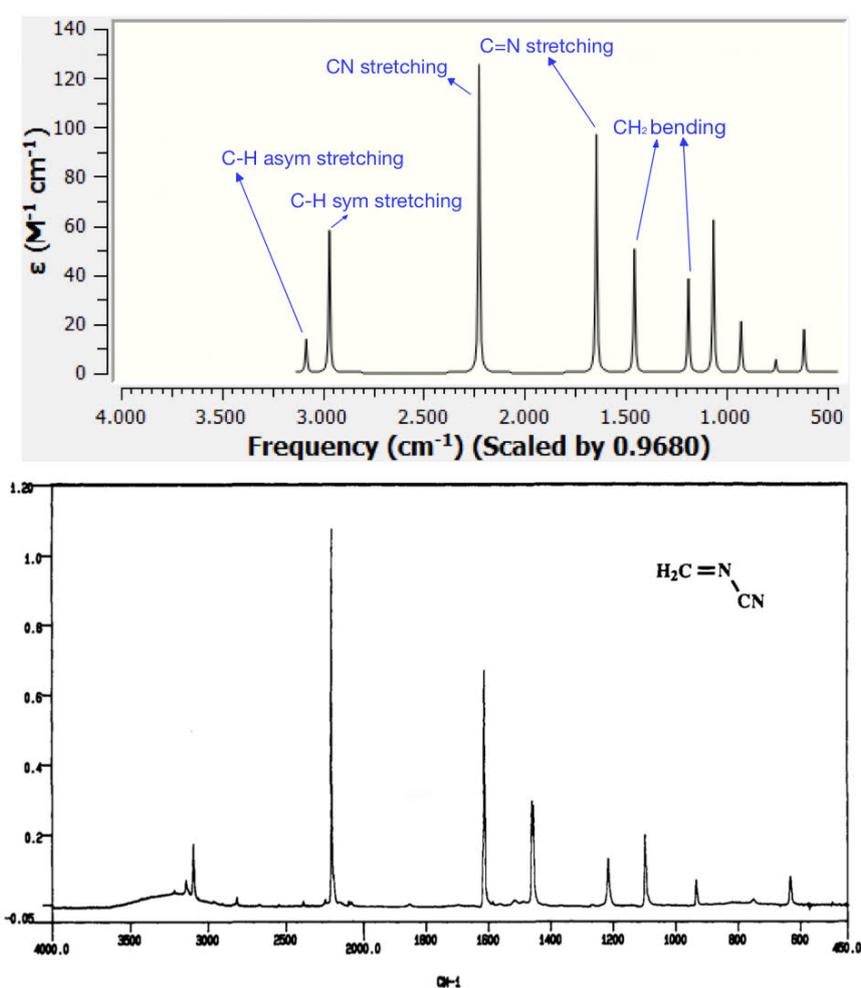
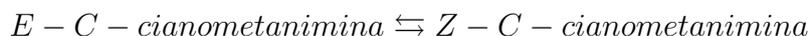


Figura 10: Espectro generado computacionalmente (imagen superior) y experimental (imagen inferior) del isómero N-cianometanimina

4.3. Isomerización C-cianometaniminas

En este punto, se estudia la reacción de isomerización entre los conformeros E-C y Z-C-cianometanimina:



En primer lugar, se optimizó la estructura molecular del estado de transición de la reacción de isomerización E-Z a niveles de teoría MP2/aug-cc-pvtz y DFT-B3LYP. En la Tabla 10 se presentan los resultados.

Tabla 10: Parámetros geométricos (distancias en Å y ángulos en grados) para el estado de transición de la isomerización E-Z de la C-cianometanimina.

Parámetros	DFT-B3LYP/aug-cc-pvtz	MP2/aug-cc-pvtz
N1-C2	1.151	1.173
C2-C3	1.472	1.473
C3-N4	1.229	1.236
C3-H5	1.100	1.097
N4-H6	0.990	0.991
N1-C2-C3	178.4	179.0
C2-C3-N4	123.2	122.8
N4-C3-H5	124.4	124.3
C3-N4-H6	179.2	179.1

El análisis de los modos normales de vibración confirmó que se trata de un estado de transición ya que posee una única frecuencia de vibración imaginaria. Al comparar los dos conjuntos de valores de los parámetros geométricos se observa que con ambos métodos se obtienen valores similares, siendo la mayor diferencia asignada a la distancia N1-C2: 0.022 Å, lo que supone apenas un 2% de diferencia. En la Figura 11 se muestran las longitudes y los ángulos de enlace del estado de transición obtenidos con el método DFT-B3LYP y la base aug-cc-pvtz.

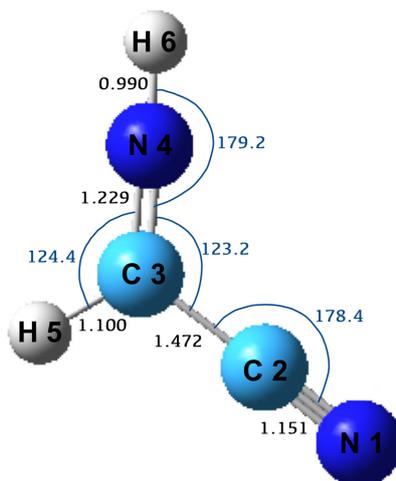


Figura 11: Geometría del estado de transición de la isomerización E-Z de la C-cianometanimina optimizada a nivel DFT-B3LYP/aug-cc-pvtz, con las distancias y ángulos de enlace en Å y °, respectivamente. La numeración de los átomos corresponde a la utilizada en la Tabla 10.

En la Figura 12 se muestran las geometrías de los isómeros E-C y Z-C-cianometanimina y la del estado de transición de la isomerización E-Z calculadas a nivel DFT-B3LYP/aug-cc-pvtz.

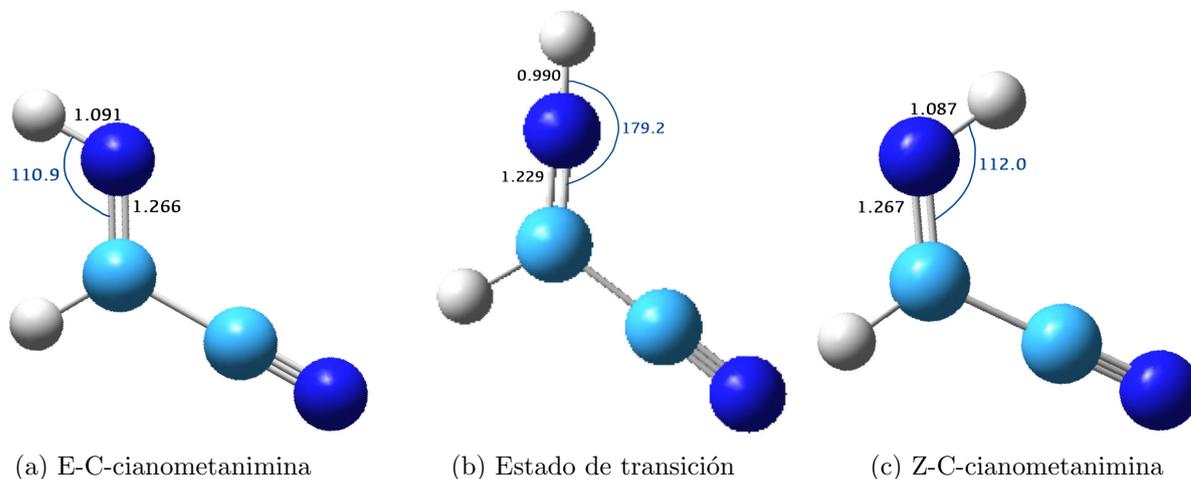


Figura 12: Geometrías de los isómeros E-C y Z-C-cianometanimina y del estado de transición de la isomerización E-Z, optimizados con el método DFT-B3LYP y la base aug-cc-pvtz. Distancias y ángulos de enlace en Å y °, respectivamente.

Como se aprecia en la Figura 12, el estado de transición se caracteriza por un acortamiento del enlace C=N con respecto a los conformeros estables y por tener un ángulo C-N-H casi lineal (179°). Por tanto, la reacción de isomerización tiene lugar a lo largo de

la coordenada del modo normal CNH bending con una frecuencia de vibración imaginaria de 1161.05 cm^{-1} .

En el estudio de la barrera de energía para la isomerización de los conformeros E-Z, hemos utilizado el método MP2 y la base aug-cc-pvtz. Este nivel de teoría proporcionó resultados más precisos de energías electrónicas que los otros utilizados en este trabajo sin un coste computacional excesivo. Nuestros cálculos de las energías electrónicas, incluyendo la energía en el punto cero, de los conformeros E y Z y del estado de transición predicen una barrera conformacional para la isomerización E-Z de $26.7\text{ kcal mol}^{-1}$ con respecto al conformero Z. En la Figura 13 se representa el diagrama de energías para la reacción de isomerización E-Z de la C-cianometanimina:

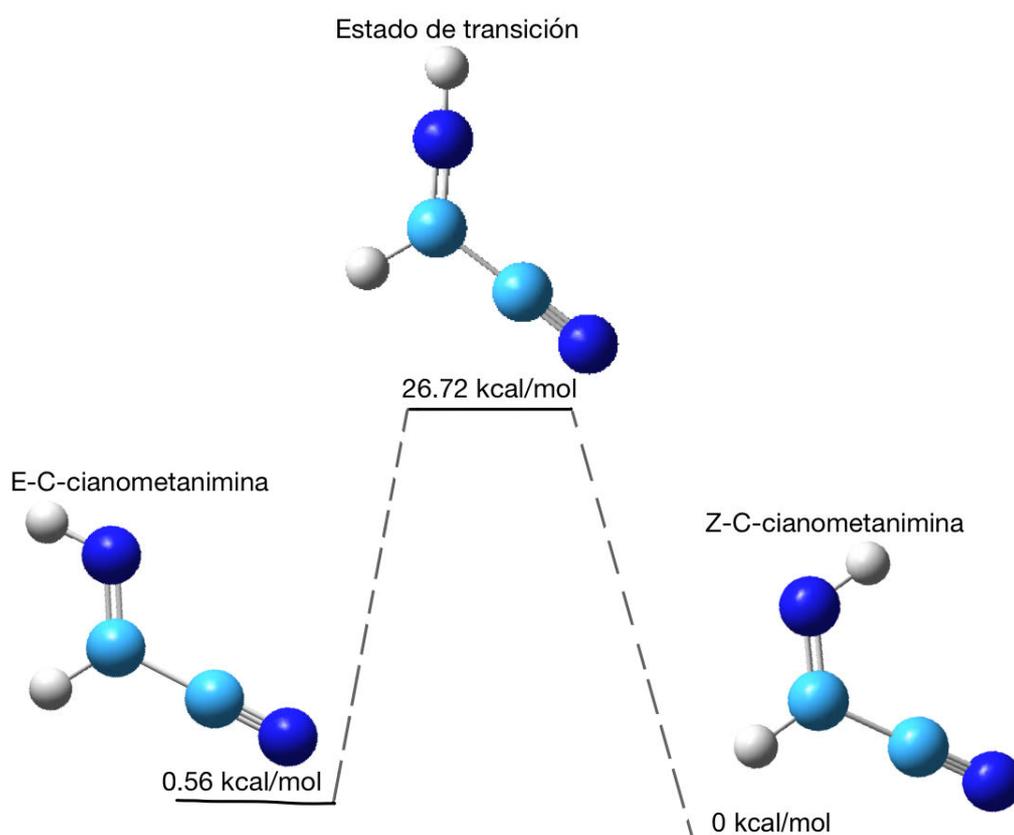


Figura 13: Diagrama de energías de la reacción de isomerización E-Z-cianometanimina.

Por último, hemos calculado propiedades termodinámicas de la reacción de isomerización, para lo que también se ha utilizado el método MP2 y la base aug-cc-pvtz.

La propiedad clave en Termodinámica estadística para el cálculo de propiedades termodinámicas es la función de partición molecular, z . Esta función depende de propiedades moleculares (masa, geometría, frecuencias vibracionales, energías electrónicas y temperatura) e indica el número promedio de estados accesibles a la molécula a la temperatura del sistema. Si se consideran independientes los movimientos traslacional, rotacional, vibracional y electrónico de la molécula, la función de partición se puede expresar como un producto de las contribuciones individuales: $z(T, V) = z_{tr}z_{rot}z_{vib}z_{el}$

Las expresiones de las funciones termodinámicas entalpía, entropía y energía de Gibbs de un gas, en términos de la función de partición son:

$$\begin{aligned} H &= E_0 + NkT + NkT^2 \left(\frac{\partial \ln z}{\partial T} \right)_V \\ S &= NkT \left(\frac{\partial \ln z}{\partial T} \right)_V + Nk \ln \frac{z}{N} + Nk \\ G &= H - TS = E_0 - NkT \ln \frac{z}{N} \end{aligned} \quad (19)$$

donde E_0 es la energía en el punto cero, N el número de moléculas del gas y k la constante de Boltzman.

La constante de equilibrio para la reacción de isomerización escrita como $E \rightleftharpoons Z$ viene dada por:

$$K = \frac{z(Z)}{z(E)} e^{-\Delta E_0/kT} \quad (20)$$

donde $z(Z)$ y $z(E)$ son las funciones de partición de ambas especies, y $\Delta E_0 = E_0(Z) - E_0(E)$ es la diferencia de sus energías electrónicas en el punto cero.

En la Tabla 11, figuran, la entalpía (ΔH), la entropía (ΔS), la energía libre de Gibbs (ΔG) y la constante de equilibrio (K) de la reacción a 298.15 K.

Tabla 11: Propiedades termodinámicas (ΔH , ΔS , ΔG y K) a 298.15 K de la reacción de isomerización E-Z calculadas a nivel MP2/aug-cc-pvtz

$\Delta H/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S/\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\Delta G/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	K
-0.552	0.158	-0.602	2.770

El criterio de espontaneidad lo proporciona el cambio en la Energía libre de Gibbs, que tiene que ser negativa para que la reacción sea espontánea. El cambio en la energía libre de Gibbs viene dado por 21:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (21)$$

El valor negativo de la energía libre de Gibbs indica que la isomerización es espontánea a 298.15 K. Por otro lado, se observa un valor negativo para la entalpía de isomerización (ΔH) y un valor positivo para la entropía (ΔS). Este resultado indica que la formación del isómero Z-C-cianometanimina está favorecido para cualquier temperatura. El valor de la constante de equilibrio muestra una concentración (y por tanto abundancia) del isómero Z-C-cianometanimina de unas 3 veces mayor a la del isómero E-C-cianometanimina a la temperatura de 298 K.

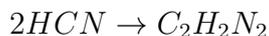
4.4. Formación de cianometanimina en el medio interestelar

La posible reacción de formación de cianometanimina en el medio interestelar ha despertado gran interés desde que Chakrabarti & Chakrabarti [14], en el año 2000, sugirieron que la adición sucesiva de moléculas de HCN en cuatro etapas podría conducir a la adenina ($C_5H_5N_5$), produciéndose cianometanimina en la primera. Se planteó la cuestión de cómo se forma esta especie en las condiciones tan extremas de dicho medio, con temperaturas entre 10 y 100K. La investigación de las reacciones en el ISM requiere de un estudio termodinámico y del correspondiente estudio cinético. En este trabajo nos hemos centrado en el estudio termodinámico.

Se han propuesto varias reacciones para la formación de cianometanimina en el medio interestelar. Hemos estudiado, desde el punto de vista termodinámico, tres de las reacciones propuestas: dimerización de HCN , reacción entre los radicales CH_2CN y NH_2 y reacción entre el radical ciano (CN) y metanimina (CH_3N). Se analizará, por tanto, entalpía, entropía y energía libre de Gibbs de cada una de las reacciones a tres temperaturas diferentes: 298.15K, 100K y 10K. Todos los cálculos se han llevado a cabo con el método DFT-B3LYP y la base aug-cc-pvtz.

Dimerización de cianuro de hidrógeno

La molécula de HCN es bastante abundante bajo las condiciones primitivas del universo y la Tierra [32]. Chakrabarti & Chakrabarti [14] propusieron que la adenina puede ser producida en regiones de formación de estrellas por oligomerización de HCN en fase gas, siendo la primera etapa la dimerización de HCN para formar cianometanimina:



En la Tabla 12, se muestran los resultados obtenidos para la variación de la entalpía (ΔH), entropía (ΔS) y energía libre de Gibbs (ΔG) que acompañan a la reacción. En la tabla se incluye también la variación de la energía electrónica, incluyendo la energía en el punto cero, (ΔE_0)

Tabla 12: ΔE_0 , ΔH , ΔS y ΔG a diferentes temperaturas para la reacción de formación de los isómeros E-C y Z-C-cianometanimina por dimerización de HCN

$2 HCN \rightarrow C_2H_2N_2$				
E-C-cianometanimina				
Temperatura/K	$\Delta E_0/kcal \cdot mol^{-1}$	$\Delta H/kcal \cdot mol^{-1}$	$\Delta S/cal \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	$\Delta G/kcal \cdot mol^{-1}$
298	-5.53	-6.79	-31.55	2.62
100	-5.53	-6.09	-27.54	-3.34
10	-5.53	-5.59	-14.18	-5.44
Z-C-cianometanimina				
Temperatura/K	$\Delta E_0/kcal \cdot mol^{-1}$	$\Delta H/kcal \cdot mol^{-1}$	$\Delta S/cal \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	$\Delta G/kcal \cdot mol^{-1}$
298	-5.97	-7.23	-31.38	2.12
100	-5.97	-6.54	-27.38	-3.80
10	-5.97	-6.03	-14.06	-5.89

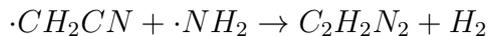
Como se puede observar en la tabla, los dos conformeros son más estables que las dos moléculas de HCN aisladas: 5.53 kcal/mol más estable el isómero E y 5.97 kcal/mol más estable el isómero Z. La variación de entalpía y la variación de entropía para la formación de los dos isómeros son negativas a todas las temperaturas. Por tanto, la contribución entálpica favorece la espontaneidad de la reacción pero no la entrópica. Para determinar la espontaneidad de la reacción se deben considerar ambas contribuciones y la temperatura (Ecuación 21).

La espontaneidad de la reacción de dimerización de HCN depende de la temperatura, siendo más espontánea cuanto más baja sea ésta. Así, aunque a temperatura de 298 K no es espontánea, nuestros cálculos predicen que lo es a las bajas temperaturas existentes en el medio interestelar. No obstante, los valores de ΔG son muy bajos. Smith et al. [32], utilizando argumentos cinéticos demostraron que la barrera de activación es tan alta que la reacción no puede ocurrir en fase gas con eficiencia en las condiciones típicas de temperatura (10-100 K) del ISM.

Reacción entre los radicales CH_2CN y NH_2

En 2013, Zaleski et al. [11] identificaron E-cianometanimina en el medio interestelar y sugirieron la posibilidad de que la molécula se formara mediante una reacción entre radicales en hielos interestelares. Así, la cianometanimina se formaría mediante una re-

combinación de los radicales CH_2CN y NH_2 seguida de una deshidrogenación:



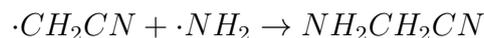
Los resultados termodinámicos de esta reacción se presentan en la Tabla 13.

Tabla 13: ΔE_0 , ΔH , ΔS y ΔG a diferentes temperaturas para la reacción de formación de los isómeros E-C y Z-C-cianometanimina por reacción entre los radicales CH_2CN y NH_2

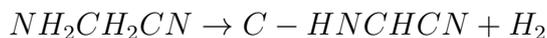
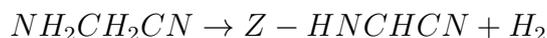
$\cdot CH_2CN + \cdot NH_2 \rightarrow C_2H_2N_2 + H_2$				
E-C-cianometanimina				
Temperatura/K	$\Delta E_0/kcal \cdot mol^{-1}$	$\Delta H/kcal \cdot mol^{-1}$	$\Delta S/cal \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	$\Delta G/kcal \cdot mol^{-1}$
298	-42.54	-42.59	-12.76	-38.78
100	-42.54	-42.61	-11.49	-41.46
10	-42.54	-42.55	-9.49	-42.45
Z-C-cianometanimina				
Temperatura/K	$\Delta E_0/kcal \cdot mol^{-1}$	$\Delta H/kcal \cdot mol^{-1}$	$\Delta S/cal \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	$\Delta G/kcal \cdot mol^{-1}$
298	-42.98	-43.03	-12.59	-39.28
100	-42.98	-43.06	-11.33	-41.92
10	-42.98	-42.99	-9.37	-42.90

Nuestros cálculos predicen que los productos son mucho más estables que los reactivos, ~ 43 kcal/mol, y que es espontánea a todas las temperaturas. Comparando esta reacción con la dimerización de HCN , vemos que es más favorable termodinámicamente, es decir, el incremento de la energía de Gibbs es mucho más negativa.

Como se ha mencionado, el camino de reacción propuesto por Zaleski et al. [11] consiste en realidad en dos etapas. La primera de ellas incluye la recombinación de los radicales la cual demostró no necesitar energía de activación:



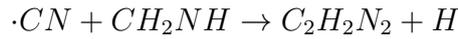
La segunda de las etapas consiste en una deshidrogenación:



En base a sus cálculos cinéticos, Zaleski et al. encuentran que esta etapa presenta una energía de activación muy alta: 115 kcal/mol para la formación del isómero Z y 117 kcal/mol para el isómero E. Esta energía tan alta imposibilita que la reacción transcurra en fase gas. Estos autores, sugieren, por tanto, que la cianometanimina podría formarse en el medio interestelar mediante un mecanismo de reacción que implique radicales y que podría ocurrir en los hielos interestelares.

Reacción entre el radical ciano y metanimina

Basándose en este nuevo enfoque, es decir, que en la formación de cianometanimina en nubes interestelares intervengan radicales, en 2015, Vazart et al. [36] propusieron la reacción en fase gas entre dos especies relativamente abundantes en el medio interestelar, el radical CN y metanimina (CH_2NH):



Los resultados de propiedades termodinámicas para esta reacción a diferentes temperaturas obtenidos con el método DFT-B3LYP y la base aug-cc-pvtz se presentan en la Tabla 14.

Tabla 14: ΔE_0 , ΔH , ΔS y ΔG a diferentes temperaturas para la reacción de formación de los isómeros E-C y Z-C-cianometanimina por reacción entre el radical CN y metanimina

$\cdot CN + CH_2NH \rightarrow C_2H_2N_2 + H$				
E-C-cianometanimina				
Temperatura/K	$\Delta E_0/kcal \cdot mol^{-1}$	$\Delta H/kcal \cdot mol^{-1}$	$\Delta S/cal \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	$\Delta G/kcal \cdot mol^{-1}$
298	-18.63	-18.53	-10.58	-15.38
100	-18.63	-18.80	-11.67	-17.63
10	-18.63	-18.65	-7.46	-18.58
Z-C-cianometanimina				
Temperatura/K	$\Delta E_0/kcal \cdot mol^{-1}$	$\Delta H/kcal \cdot mol^{-1}$	$\Delta S/cal \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	$\Delta G/kcal \cdot mol^{-1}$
298	-19.08	-18.98	-10.41	-15.87
100	-19.08	-19.25	-11.52	-18.09
10	-19.08	-19.10	-7.34	-19.03

Los resultados muestran que la reacción es espontánea a las tres temperaturas. Vazart et al. [36] calcularon la entalpía de reacción a 298 K utilizando el método de Conjunto de Bases Completo Químico con las geometrías optimizadas y frecuencias del DFT-B3LYP, que supone un nivel de teoría muy superior al de este trabajo. Estos autores obtuvieron valores de -17.84 y -18.59 kcal mol⁻¹ para la formación de los isómeros E y Z-C-cianometanimina respectivamente. Estos resultados concuerdan con los presentados en la Tabla 14, con una discrepancia del 3.9 % para el isómero E y del 2 % para el isómero Z. Por último, cabe señalar que Vazart et al., a partir del estudio cinético de la reacción, demostraron que la reacción entre el radical ciano y la metanimina en fase gas puede explicar la formación de cianometanimina en las condiciones extremas del medio interestelar.

5. Conclusiones

En este trabajo se ha realizado un estudio computacional de propiedades estructurales, espectroscópicas y termodinámicas de los isómeros de cianometanimina empleando métodos de cálculo de Teoría del Funcional de la Densidad (DFT-B3LYP) y ab initio (MP2). Las conclusiones más relevantes son las siguientes:

- Los métodos DFT-B3LYP y MP2 con todas las bases empleadas predicen que el isómero más estable es Z-C-cianometanimina seguido de E-C-cianometanimina, siendo el menos estable N- cianometanimina. El método MP2 con la base de Dunning aug-cc-pvtz predice que el isómero E es $0.56 \text{ kcal mol}^{-1}$ menos estable que el Z, en buen acuerdo con el resultado experimental, 0.61 ± 0.14 .
- Para un determinado método, la influencia del tamaño de la base empleada es pequeña en los parámetros geométricos, por lo que se pueden obtener buenos resultados usando bases no demasiado grandes. Por el contrario, las energías electrónicas dependen notablemente del tamaño de la base y del método utilizado.
- El momento dipolar del isómero Z-C-cianometanimina es bastante menor que el del isómero E, lo que podría ser el motivo de su detección más tardía en el ISM pese a ser más estable. El isómero N con una energía no mucho mayor que los isómeros E y Z y un momento dipolar grande podría ser una de las moléculas susceptibles de ser detectadas en el ISM.
- Las predicciones teóricas de los espectros IR de los tres isómeros coinciden con las medidas experimentales. La banda más intensa en el espectro IR del conformero Z-C-cianometanimina es la banda CNH bending, mientras que en el conformero E es la banda C-C stretching. En el espectro del isómero N, la banda más intensa es la $\text{C}\equiv\text{N}$ stretching, siendo ésta muy débil en los conformeros E-Z.
- El estudio de la isomerización E-Z evidencia un estado de transición con un ángulo C-N-H casi lineal y una barrera conformacional de $\sim 27 \text{ kcal mol}^{-1}$. La constante de equilibrio muestra que la abundancia del conformero Z es casi tres veces mayor que la del E a 298 K

- El análisis termodinámico de diferentes propuestas de formación de la cianometanimina permite un mayor conocimiento sobre su viabilidad en las condiciones extremas de temperatura del ISM.
- Este trabajo muestra la importancia de los estudios teórico-computacionales en Astroquímica. Son capaces de predecir propiedades moleculares que aún no se han determinado experimentalmente como las geometrías o propiedades termodinámicas de los isómeros de cianometanimina.

6. Bibliografía

- [1] Snyder, L. E., Buhl, D., Zuckerman, B., & Palmer, P. (1969). Microwave Detection of Interstellar Formaldehyde. *Physical Review Letters*, 22(13), 679-681. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.22.679>
- [2] Ball, J. A., Gottlieb, C. A., Lilley, A. E., & Radford, H. E. (1970). Detection of Methyl Alcohol in Sagittarius. *The Astrophysical Journal*, 162, L203. <https://doi.org/10.1086/180654>
- [3] Zuckerman, B., Ball, J. A., & Gottlieb, C. A. (1971). Microwave Detection of Interstellar Formic Acid. *The Astrophysical Journal*, 163, L41. <https://doi.org/10.1086/180663>
- [4] McGuire, B. A. (2018). 2018 Census of Interstellar, Circumstellar, Extragalactic, Protoplanetary Disk, and Exoplanetary Molecules. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 239, 17. <https://doi.org/10.3847/1538-4365/aae5d2>
- [5] Puzzarini, C. (2020). Grand Challenges in Astrochemistry. *Frontiers in Astronomy and Space Sciences*, 7. <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fspas.2020.00019>
- [6] Balucani, N. (2009). Elementary Reactions and Their Role in Gas-Phase Prebiotic Chemistry. *International Journal of Molecular Sciences*, 10(5), 2304-2335. <https://doi.org/10.3390/ijms10052304>
- [7] Chyba, C., & Sagan, C. (1992). Endogenous production, exogenous delivery and impact-shock synthesis of organic molecules: An inventory for the origins of life. *Nature*, 355(6356), Article 6356. <https://doi.org/10.1038/355125a0>
- [8] Ehrenfreund, P., Glavin, D. P., Botta, O., Cooper, G., & Bada, J. L. (2001). Extraterrestrial amino acids in Orgueil and Ivuna: Tracing the parent body of CI type carbonaceous chondrites. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 98(5), 2138-2141. <https://doi.org/10.1073/pnas.051502898>
- [9] Altwegg, K., Balsiger, H., Bar-Nun, A., Berthelier, J.-J., Bieler, A., Bochsler, P., Briois, C., Calmonte, U., Combi, M. R., Cottin, H., De Keyser, J., Dhooche, F.,

- Fiethe, B., Fuselier, S. A., Gasc, S., Gombosi, T. I., Hansen, K. C., Haessig, M., Jäckel, A., . . . Wurz, P. (2016). Prebiotic chemicals—Amino acid and phosphorus—In the coma of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko. *Science Advances*, 2(5), e1600285. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1600285>
- [10] Sánchez-Monge, Á., Schilke, P., Schmiedeke, A., Ginsburg, A., Cesaroni, R., Lis, D. C., Qin, S.-L., Müller, H. S. P., Bergin, E., Comito, C., & Möller, Th. (2017). The physical and chemical structure of Sagittarius B2: II. Continuum millimeter emission of Sgr B2(M) and Sgr B2(N) with ALMA. *Astronomy & Astrophysics*, 604, A6. <https://doi.org/10.1051/0004-6361/201730426>
- [11] Zaleski, D. P., Seifert, N. A., Steber, A. L., Muckle, M. T., Loomis, R. A., Corby, J. F., Martinez, O., Crabtree, K. N., Jewell, P. R., Hollis, J. M., Lovas, F. J., Vasquez, D., Nyiramahirwe, J., Sciortino, N., Johnson, K., McCarthy, M. C., Remijan, A. J., & Pate, B. H. (2013). DETECTION OF E-CYANOMETHANIMINE TOWARD SAGITTARIUS B2(N) IN THE GREEN BANK TELESCOPE PRIMOS SURVEY. *The Astrophysical Journal*, 765(1), L10. <https://doi.org/10.1088/2041-8205/765/1/L10>
- [12] Rivilla, V. M., Martín-Pintado, J., Jiménez-Serra, I., Zeng, S., Martín, S., Armijos-Abendaño, J., Requena-Torres, M. A., Aladro, R., & Riquelme, D. (2019). Abundant Z-cyanomethanimine in the interstellar medium: Paving the way to the synthesis of adenine. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society: Letters*, 483(1), L114-L119. <https://doi.org/10.1093/mnrasl/sly228>
- [13] Kaiser, R. I., & Balucani, N. (2001). The Formation of Nitriles in Hydrocarbon-Rich Atmospheres of Planets and Their Satellites: Laboratory Investigations by the Crossed Molecular Beam Technique. *Accounts of Chemical Research*, 34(9), 699-706. <https://doi.org/10.1021/ar000112v>
- [14] Chakrabarti, S., & Chakrabarti, S. K. (2000). Can DNA bases be produced during molecular cloud collapse? (arXiv:astro-ph/0001079). arXiv. <http://arxiv.org/abs/astro-ph/0001079>
- [15] Mexico, N., Socorro, New. (2013, marzo 1). Discoveries suggest icy cosmic start for amino acids and DNA ingredients Astronomy.com. *Astronomy Magazine*

- zine. <https://www.astronomy.com/science/discoveries-suggest-icy-cosmic-start-for-amino-acids-and-dna-ingredients/>
- [16] Atkins, & Paula, J. de. (2008). Atkins. Química física (Octava edición). Médica Panamericana.
- [17] Bertrán, J; Branchadell, V.; Moreno, & M. Sodupe, M., Química cuántica, Editorial Síntesis (2002)
- [18] Jensen, F., Introduction to computational chemistry, Editorial John Wiley & Sons (1999).
- [19] Levin I. R., Fisicoquímica, Editorial McGraw Hill (2004).
- [20] Yáñez, M. (2003). La química computacional: Una herramienta para la química del siglo XXI. 2, 203-213.
- [21] Suárez, D. (2012). Objetivos y características de la química computacional y su aplicación al estudio de los materiales de carbono. <https://digital.csic.es/handle/10261/81892>
- [22] Kruse, H., & Grimme, S. (2012). A geometrical correction for the inter- and intramolecular basis set superposition error in Hartree-Fock and density functional theory calculations for large systems. The Journal of Chemical Physics, 136(15), 154101. <https://doi.org/10.1063/1.3700154>
- [23] Davidson, E. R., & Feller, D. (1986). Basis set selection for molecular calculations. Chemical Reviews, 86(4), 681-696. <https://doi.org/10.1021/cr00074a002>
- [24] Hume, D. N., Stork, G., King, E. L., Herschbach, D. R., & Pople, J. A. (s.f.). W. Conrad Ferneliuss Louis P. Hammett Harold H. Williams.
- [25] Dunning, T. H., Jr. (1989). Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. The Journal of Chemical Physics, 90(2), 1007-1023. <https://doi.org/10.1063/1.456153>
- [26] Takano, S., Sugie, M., Sugawara, K., Takeo, H., Matsumura, C., Masuda, A., & Kuchitsu, K. (1990). Microwave spectra, dipole moments, and energy difference of E

- and Z C-cyanomethanimine (HCN dimer). *Journal of Molecular Spectroscopy*, 141(1), 13-22. [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(90\)90273-S](https://doi.org/10.1016/0022-2852(90)90273-S)
- [27] Johnson, R. (2002). Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST Standard Reference Database 101 [Data set]. National Institute of Standards and Technology. <https://doi.org/10.18434/T47C7Z>
- [28] Winnewisser, M., Winnewisser, B. P., & Wentrup, C. (1984). The millimeter wave rotational spectrum of N-cyanomethanimine, CH_2NCN . *Journal of Molecular Spectroscopy*, 105(1), 193-205. [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(84\)90111-5](https://doi.org/10.1016/0022-2852(84)90111-5)
- [29] Evans, R. A., Lorencak, P., Ha, T. K., & Wentrup, C. (1991). HCN dimers: Iminoacetonitrile and N-cyanomethanimine. *Journal of the American Chemical Society*, 113(19), 7261-7276. <https://doi.org/10.1021/ja00019a026>
- [30] Osman, O. I. (2014). Experimental and Theoretical Investigation of the Pyrolysis Products of Iminodiacetonitrile, $(N \equiv CCH_2)_2NH$. *The Journal of Physical Chemistry A*, 118(46), 10934-10943. <https://doi.org/10.1021/jp507397x>
- [31] Puzzarini, C. (2015). Isomerism of Cyanomethanimine: Accurate Structural, Energetic, and Spectroscopic Characterization. *The Journal of Physical Chemistry A*, 119(47), 11614-11622. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b09489>
- [32] Smith, I. W. M., Talbi, D., & Herbst, E. (2001). The production of HCN dimer and more complex oligomers in dense interstellar clouds. *Astronomy & Astrophysics*, 369(2), Article 2. <https://doi.org/10.1051/0004-6361:20010126>
- [33] Yim, M. K., & Choe, J. C. (2012). Dimerization of HCN in the gas phase: A theoretical mechanistic study. *Chemical Physics Letters*, 538, 24-28. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.04.042>
- [34] Jung, S. H., & Choe, J. C. (2013). Mechanisms of Prebiotic Adenine Synthesis from HCN by Oligomerization in the Gas Phase. *Astrobiology*, 13(5), 465-475. <https://doi.org/10.1089/ast.2013.0973>
- [35] Basiuk, V. A., & Bogillo, V. I. (2002). Theoretical study of amino acid precursor formation in the interstellar medium. 1. Reaction of methylenimine with hydrogen cya-

nide. *Advances in Space Research*, 30(6), 1439-1444. [https://doi.org/10.1016/S0273-1177\(02\)00512-4](https://doi.org/10.1016/S0273-1177(02)00512-4)

- [36] Vazart, F., Calderini, D., Skouteris, D., Latouche, C., & Barone, V. (2015). Reassessment of the Thermodynamic, Kinetic, and Spectroscopic Features of Cyanomethanimine Derivatives: A Full Anharmonic Perturbative Treatment. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 11(3), 1165-1171. <https://doi.org/10.1021/ct501147a>
- [37] Hamada, Y., Tsuboi, M., Nakanaga, T., Takeo, H., & Matsumura, C. (1986). Pyrolysis of amines: Infrared spectrum of C-cyanomethanimine. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 117(2), 308-316. [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(86\)90156-6](https://doi.org/10.1016/0022-2852(86)90156-6)

7. Listado de figuras y tablas

Índice de figuras

1. Moléculas prebióticas detectadas en el medio interestelar posibles precursoras de bases del ARN y ADN.	7
2. Comparación de los orbitales Gaussianos (GTO) y los orbitales de Slater (STO) de una forma gráfica.	21
3. Isómeros E-C, Z-C y N-cianometanimina con la numeración de los átomos utilizada para la descripción de los parámetros geométricos en las Tablas 2, 3, y 4.	28
4. Geometría de E-C-cianometanimina optimizada con el método DFT-B3LYP y la base aug-cc-pvtz, con las distancias y ángulos de enlace en Å y °, respectivamente.	29
5. Geometría de Z-C-cianometanimina optimizada con el método DFT-B3LYP y la base aug-cc-pvtz, con las distancias y ángulos de enlace en Å y °, respectivamente.	30
6. Geometría de N-cianometanimina optimizada con el método DFT-B3LYP y la base aug-cc-pvtz, con las distancias y ángulos de enlace en Å y °, respectivamente.	31
7. Isómeros N, E-C y Z-C-cianometanimina con la representación de su momento dipolar	34
8. Simulación de los espectros de los conformeros E-C-cianometanimina (superior) y Z-C-cianometanimina (medio) y del isómero N-cianometanimina a nivel de cálculo DFT-B3LYP/aug-cc-pvtz	38
9. Espectro generado computacionalmente (imagen superior) y experimental (imagen inferior) del isómero Z-C-cianometanimina	40
10. Espectro generado computacionalmente (imagen superior) y experimental (imagen inferior) del isómero N-cianometanimina	41
11. Geometría del estado de transición de la isomerización E-Z de la C-cianometanimina optimizada a nivel DFT-B3LYP/aug-cc-pvtz, con las distancias y ángulos de enlace en Å y °, respectivamente. La numeración de los átomos corresponde a la utilizada en la Tabla 10.	43

12. Geometrías de los isómeros E-C y Z-C-cianometanimina y del estado de transición de la isomerización E-Z, optimizados con el método DFT-B3LYP y la base aug-cc-pvtz. Distancias y ángulos de enlace en Å y °, respectivamente.	43
13. Diagrama de energías de la reacción de isomerización E-Z-cianometanimina.	44

Índice de tablas

1.	Energías absolutas (Ha) y energías relativas (kcal mol^{-1}) incluyendo la energía vibracional en el punto cero (ZPVE) de los isómeros de cianometanimina calculadas a nivel MP2 y DFT-B3LYP.	26
2.	Parámetros geométricos (distancias en Å y ángulos en grados) para el isómero E-C-cianometanimina, calculados con los métodos MP2 y DFT-B3LYP	29
3.	Parámetros geométricos (distancias en Å y ángulos en grados) para el isómero Z-C-cianometanimina, calculados con los métodos MP2 y DFT-B3LYP	30
4.	Parámetros geométricos (distancias en Å y ángulos en grados) para el isómero N-cianometanimina, calculados con los métodos MP2 y DFT-B3LYP	31
5.	Constantes rotacionales (GHz) de los isómeros de la cianometanimina calculadas con los métodos MP2 y DFT-B3LYP.	32
6.	Momentos dipolares (Debyes) de los isómeros de la cianometanimina calculados con los métodos MP2 y DFT-B3LYP.	33
7.	Frecuencias de vibración escaladas (cm^{-1}) e intensidades (km/mol) de E-C-cianometanimina.	36
8.	Frecuencias de vibración escaladas (cm^{-1}) e intensidades (km/mol) de Z-C-cianometanimina.	36
9.	Frecuencias de vibración escaladas (cm^{-1}) e intensidades (km/mol) de N-cianometanimina.	37
10.	Parámetros geométricos (distancias en Å y ángulos en grados) para el estado de transición de la isomerización E-Z de la C-cianometanimina.	42
11.	Propiedades termodinámicas (ΔH , ΔS , ΔG y K) a 298.15 K de la reacción de isomerización E-Z calculadas a nivel MP2/aug-cc-pvtz	45
12.	ΔE_0 , ΔH , ΔS y ΔG a diferentes temperaturas para la reacción de formación de los isómeros E-C y Z-C-cianometanimina por dimerización de HCN	48
13.	ΔE_0 , ΔH , ΔS y ΔG a diferentes temperaturas para la reacción de formación de los isómeros E-C y Z-C-cianometanimina por reacción entre los radicales CH_2CN y NH_2	49

14. ΔE_0 , ΔH , ΔS y ΔG a diferentes temperaturas para la reacción de formación de los isómeros E-C y Z-C-cianometanimina por reacción entre el radical CN y metanimina	50
---	----