



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO FIN DE MÁSTER

Máster en Técnicas Avanzadas en Química

**Estudio teórico de isómeros estructurales del isocianato de metilo
potencialmente relevantes en Química Interestelar**

Autor: Jorge Gutiérrez Álvarez

Tutor: Antonio Largo Cabrerizo

Índice

1 – Resumen	5
1.1 – Abstract	5
2 – Introducción	7
3 – Objetivos y plan de trabajo	15
4 – Metodología	17
4.1 – La ecuación de Schrödinger y las superficies de energía potencial	18
4.2 – Las funciones de base	20
4.3 – Métodos de cálculo computacional	23
4.4 – La teoría de Bader de átomos en moléculas	27
5 – Resultados	29
5.1 – Análisis energético por DFT	29
5.2 – Análisis energético ab initio	35
5.3 – Los isómeros más estables: consideraciones adicionales	39
5.4 – Análisis AIM	46
6 – Conclusiones finales	51
7 – Bibliografía	53
7.1 – Referencias	53
7.2 – Bibliografía general	55
8 – Listado de tablas y figuras	57

1 - Resumen

A lo largo del presente trabajo se ha llevado a cabo un estudio teórico de distintos isómeros del isocianato de metilo, CH_3NCO , para lo cual se ha hecho uso de las herramientas del cálculo computacional.

Así, se han planteado un total de veintiuna estructuras, que han sido sometidas a una primera optimización por medio de la teoría del funcional de la densidad, y a una segunda por medio del método ab initio MP2, con vistas a determinar sus propiedades geométricas y energéticas.

Una vez caracterizadas todas las estructuras, se han seleccionado de entre ellas los tres isómeros más estables –distintos al propio isocianato– y se ha llevado a cabo con ellos un estudio más profundo que incluye una estimación de posibles rutas de formación de los mismos en el medio interestelar, así como una caracterización geométrica y espectroscópica de distintos parámetros de interés.

Finalmente, se ha agregado como complemento al estudio un análisis por medio de la teoría de Bader de átomos en moléculas, centrado específicamente en los isómeros cíclicos.

1.1 – Abstract

In the present work, a theoretical study of a wide number of isomers of methyl isocyanate, CH_3NCO , has been carried out. In order to do so, computational calculus has been used as a tool.

Firstly, twenty-one different structures have been considered in total. All of them have undergone two optimization phases: the first one has been performed via density functional theory (DFT), whereas in the second one the MP2 ab initio method has been used.

Following the optimization, a deeper study has been carried out among the three more stable compounds –apart from methyl isocyanate itself–, which consisted of an estimation of possible formation processes and a characterization of interesting parameters, both geometric and spectroscopic.

Finally, an analysis of the bonding using the theory of atoms in molecules has also been included as a complement to the study, specifically focused on the cyclic isomers.

2 - Introducción

El estudio del universo, su composición y sus características, es una constante transversal a la totalidad de las ciencias experimentales, por unos motivos u otros. Conocer el funcionamiento del entorno, del cosmos que rodea la Tierra y al mismo tiempo la precede, es, en muchos sentidos, vital para la humanidad como especie. Sin embargo, este estudio se encuentra aún en sus primeras etapas, y el conocimiento del que se dispone a día de hoy es escaso y fragmentario.

La causa última de este hecho es una cuestión instrumental: las herramientas que posee la comunidad científica para estudiar el cielo conforman una tecnología incipiente. Se dispone de numerosos métodos y técnicas para estudiar la Tierra como sistema, pero la mayor parte de ellos están condicionados al acceso directo a la muestra, requerimiento que lógicamente no se satisface en el caso del estudio de objetos lejanos del cosmos.

Tampoco los conocimientos fisicoquímicos de los que se dispone son siempre aplicables por completo a los entornos astronómicos, pues las condiciones que en ellos se dan son a menudo muy diferentes de las que se pueden encontrar normalmente en la Tierra –temperaturas extremas, densidades ínfimas, presencia de radiaciones extraordinariamente energéticas–, por lo que a menudo no cabe esperar que los sistemas considerados evolucionen de forma similar a aquellos planteados en la Tierra.

Es debido a todo ello que la astroquímica –entendida como la rama de la ciencia que estudia la composición del universo y los cuerpos que éste alberga– es una disciplina que ha ido avanzando con relativa lentitud desde sus primeros pasos, en la década de los treinta del pasado siglo XX. Es por esto que los métodos computacionales surgen aquí como herramienta de apoyo, proporcionando modelos teóricos que sirvan de ayuda para interpretar los datos experimentales a medida que estos van aumentando en cantidad y calidad. No significa lo anterior, por ende, que estos avances astroquímicos no sean importantes, pues a día de hoy, con las ciencias computacionales y los modelos mecanocuánticos como punto de apoyo y la espectroscopía como principal herramienta de observación, se han logrado detectar ya más de doscientas moléculas en fase vapor en el medio interestelar –siendo éste el entorno y contenido, material y energético, que media entre las estrellas en el cosmos–, en un amplísimo rango de estructuras que va desde sistemas diatómicos sencillos –con el $\text{CH}^{[1]}$ y el $\text{CN}^{[2]}$ como las primeras especies neutras detectadas en estas condiciones, y el $\text{CH}^{+[3]}$ como primera especie cargada– hasta fullerenos, alótropos de carbono de grandes dimensiones como el C_{60} o el $\text{C}_{70}^{[4]}$.

A continuación se puede observar una tabla que resume esos descubrimientos, teniendo como fuente la Universidad de Colonia (Alemania):

2 átomos				3 átomos			
H ₂	HCl	SiO	OH ⁺	C ₃	H ₂ S	CO ₂	KCN
AlF	KCl	SiS	CN ⁻	C ₂ H	HNC	NH ₂	FeCN
AlCl	NH	CS	SH ⁺	C ₂ O	HNO	H ₃ ⁺	HO ₂
C ₂	NO	HF	SH	C ₂ S	MgCN	SiCN	TiO ₂
CH	NS	HD	HCl ⁺	CH ₂	MgNC	AlNC	C ₂ N
CH ⁺	NaCl	FeO	TiO	HCN	N ₂ H ⁺	SiNC	Si ₂ C
CN	OH	O ₂	ArH ⁺	HCO	N ₂ O	HCP	HS ₂
CO	PN	CF ⁺	N ₂	HCO ⁺	NaCN	CCP	HCS
CO ⁺	SO	SiH	NO ⁺	HCS ⁺	OCS	AlOH	HSC
CP	SO ⁺	PO	NS ⁺	HOC ⁺	SO ₂	H ₂ O ⁺	NCO
SiC	SiN	AlO		H ₂ O	c-SiC ₂	H ₂ Cl ⁺	
4 átomos			5 átomos				
c-C ₃ H	HNCO	C ₃ N ⁻	C ₅	HCOOH	HNCNH		
l-C ₃ H	HNCS	PH ₃	C ₄ H	H ₂ CNH	CH ₃ O		
C ₃ N	HOCO ⁺	HCNO	C ₄ Si	H ₂ C ₂ O	NH ₄ ⁺		
C ₃ O	H ₂ CO	HOCN	l-C ₃ H ₂	H ₂ NCN	H ₂ NCO ⁺		
C ₃ S	H ₂ CN	HSCN	c-C ₃ H ₂	HNC ₃	NCCNH ⁺		
C ₂ H ₂	H ₂ CS	H ₂ O ₂	H ₂ CCN	SiH ₄	CH ₃ Cl		
NH ₃	H ₃ O ⁺	C ₃ H ⁺	CH ₄	H ₂ COH ⁺			
HCCN	c-SiC ₃	HMgNC	HC ₃ N	C ₄ H ⁻			
HCNH ⁺	CH ₃	HCCO	HC ₂ NC	HC(O)CN			
6 átomos			7 átomos				
C ₅ H	CH ₃ SH	c-H ₂ C ₃ O	C ₆ H	c-C ₂ H ₄ O			
l-H ₂ C ₄	HC ₃ NH ⁺	H ₂ CCNH	CH ₂ CHCN	H ₂ CCHOH			
C ₂ H ₄	HC ₂ CHO	C ₅ N ⁻	CH ₃ C ₂ H	C ₆ H ⁻			
CH ₃ CN	NH ₂ CHO	HNCHCN	HC ₅ N	CH ₃ NCO			
CH ₃ NC	C ₅ N	SiH ₃ CN	CH ₃ CHO	HC ₅ O			
CH ₃ OH	l-HC ₄ H		CH ₃ NH ₂				
8 átomos		9 átomos		10 átomos			
CH ₃ C ₃ N	l-HC ₆ H	CH ₃ C ₄ H	CH ₃ C(O)NH ₂	CH ₃ C ₅ N			
HC(O)OCH ₃	CH ₂ CHCHO	CH ₃ CH ₂ CN	C ₈ H ⁻	(CH ₃) ₂ CO			
CH ₃ COOH	CH ₂ CCHCN	(CH ₃) ₂ O	C ₃ H ₆	(CH ₂ OH) ₂			
C ₇ H	H ₂ NCH ₂ CN	CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃ CH ₂ SH	CH ₃ CH ₂ CHO			
C ₆ H ₂	CH ₃ CHNH	HC ₇ N	CH ₃ NHCHO	CH ₃ CHCH ₂ O			
CH ₂ OHCHO	CH ₃ SiH ₃	C ₈ H	HC ₇ O	CH ₃ OCH ₂ OH			
11 átomos		12 átomos		Más de 12 átomos			
HC ₉ N	C ₂ H ₅ OCHO	c-C ₆ H ₆	i-C ₃ H ₇ CN	C ₆₀	C ₆₀ ⁺		
CH ₃ C ₆ H	CH ₃ OC(O)CH ₃	n-C ₃ H ₇ CN	C ₂ H ₅ OCH ₃	C ₇₀	c-C ₆ H ₅ CN		

Tabla 1 Recopilación de todas las especies –a fecha de mayo de 2018– descubiertas en fase gas en el medio interestelar, ordenadas por número de átomos (Fuente: <https://www.astro.uni-koeln.de/cdms/molecules>, Universidad de Colonia).

Entre las especies que figuran en esta lista, existen moléculas de vital importancia para comprender, no solo el comportamiento del universo, sino también el origen y desarrollo de la vida en la Tierra; sustancias inorgánicas como el agua^[5] –también monodeuterada^[6]– o el amoníaco^[7], pero también sistemas orgánicos de distinta complejidad, como el metanol^[8], el formaldehído^[9], el ácido acético^[10], la acetamida^[11] –especialmente destacable por poseer un enlace peptídico en su estructura, pieza clave en la formación de proteínas– o incluso especies aromáticas como el benceno^[12] y, recientemente, el benzonitrilo^[13].

Es en este último aspecto, en el de la detección de moléculas de potencial interés en el proceso de aparición de la vida, en el que se ha hecho especial hincapié en las últimas décadas. El hidrógeno es, con diferencia, el elemento más abundante del universo, pero en el espacio también se encuentran cantidades apreciables de carbono, nitrógeno y oxígeno, entre otros elementos, resultantes de los procesos de fusión nuclear operantes en el interior de las estrellas. Esta situación da lugar a una química orgánica razonablemente variada en el seno del cosmos, y es posible que de esta química hayan podido surgir especies de importancia capital en la estructura de los sistemas vivos que se conocen, como es el caso de los aminoácidos.

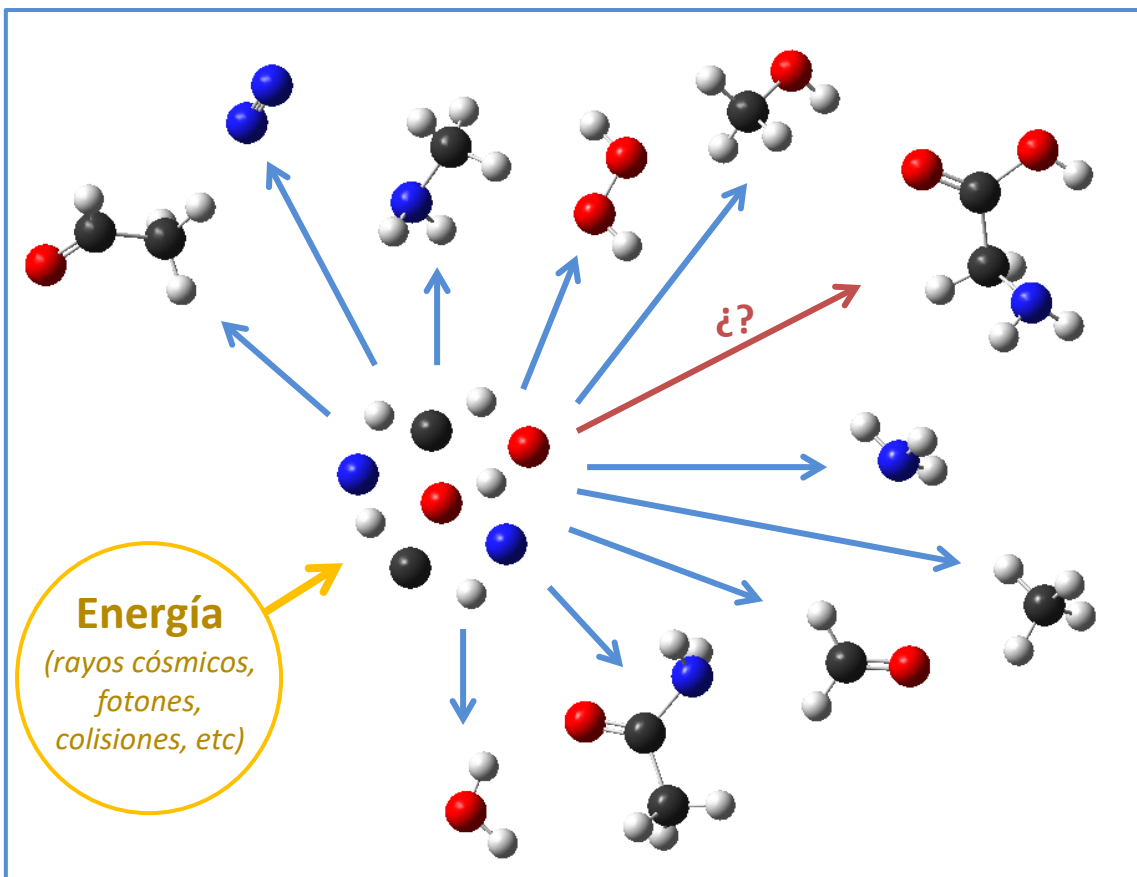


Figura 1: Esquema general de formación de moléculas simples en el medio interestelar. Este tipo de procesos podrían conducir a la formación de sistemas de interés biológico como la glicina –arriba a la derecha–, que sin embargo aún no ha sido detectada.

Sin embargo, hasta la fecha no se ha detectado ningún aminoácido en el medio interestelar. En el año 2003, Yi-Jehng Kuan y su equipo afirmaron haber detectado la glicina^[14], el aminoácido más sencillo, pero solo dos años más tarde, en 2005, el equipo de Lewis Snyder rebatió este descubrimiento, presentando una asignación espectral alternativa a la de Kuan^[15]. Hasta la fecha, aún no se ha llevado a cabo una detección fiable de este aminoácido en el medio interestelar, si bien existen algunos modelos teóricos interesantes al respecto, como el de Albert Rimola y colaboradores^[16], que predice un mecanismo viable de formación de glicina utilizando partículas de hielo activadas –bien por radiación energética, o bien por acción de los rayos cósmicos– como catalizador.

Dado que no se ha logrado detectar ningún aminoácido, la búsqueda se ha extendido a toda especie que contenga carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno, y pueda ser por ello precursora de estas estructuras. En este sentido, uno de los más recientes descubrimientos rodea al cometa 67P/Churyumov-Gerasimenko, el cual fue estudiado entre 2014 y 2016 por la sonda espacial Rosetta y su módulo de aterrizaje, Philae. Philae incorporaba, entre otros instrumentos, un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas, el COSAC –*COmetary SAMpling and Composition instrument*,

instrumento de muestreo y composición cometaria– el cual analizó los gases presentes en la superficie del cometa, detectando diversos productos nitrogenados de cierto interés biológico, y entre ellos, uno que hasta la fecha no había sido encontrado fuera de la Tierra: el isocianato de metilo, CH_3NCO ^[17], derivado del ácido isociánico. Este compuesto llamaba la atención, no solo por ser su primera detección, sino porque además era la tercera especie más abundante en la tenue atmósfera del cometa, tras el agua y la formamida.

Posteriormente a su detección como parte de la atmósfera del 67P, ese mismo año, el isocianato de metilo fue detectado en la región de Sagitario^[18] por Halfen y su equipo, cuyos resultados sugerían una abundancia relativa mucho menor de la registrada en el cometa –0,04% de la abundancia estimada del agua, frente al 1,3% observado por Philae–. Al año siguiente, sin embargo, Cernicharo y colaboradores llevaron a cabo un tercer estudio en la nebulosa de Orión^[19] que concluía que el isocianato de metilo podía ser más abundante en el medio interestelar de lo que implicaban los datos del equipo de Halfen.

En el presente trabajo, por tanto, se presenta un estudio computacional del isocianato de metilo y sus isómeros estructurales, a fin de averiguar cuáles de ellos podrían satisfacer los requerimientos que permiten su presencia en el medio interestelar,

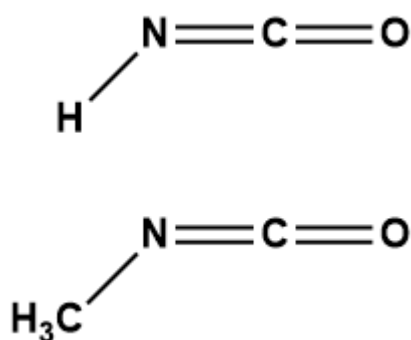
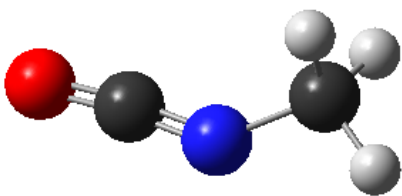
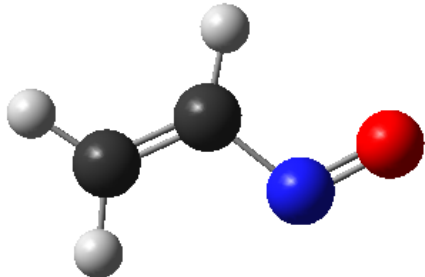
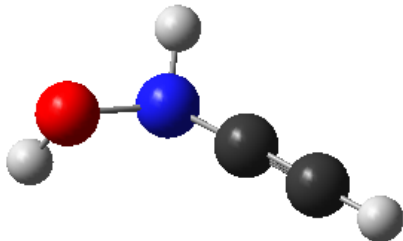
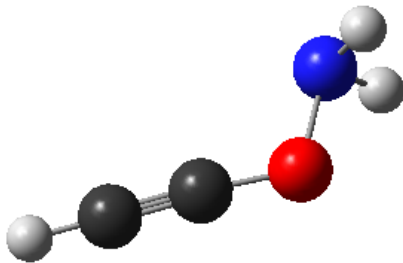
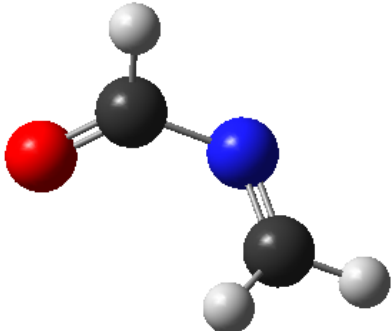
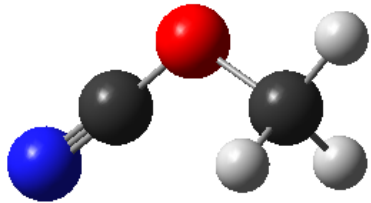
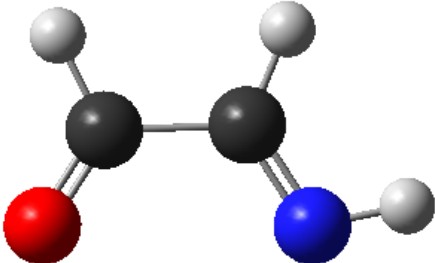
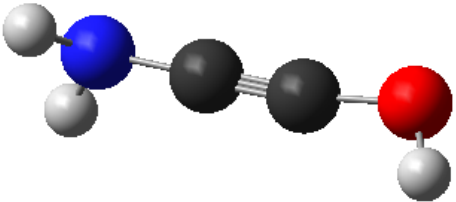


Figura 2: Ácido isociánico (arriba) e isocianato de metilo (abajo).

puesto que, por su composición, algunos de estos compuestos podrían actuar como precursores o intermedios en las posibles rutas de formación de aminoácidos. Así pues, considerando tanto isómeros de cadena abierta como formas cíclicas, se han planteado las siguientes posibilidades:

Isómeros de cadena abierta	
	
A0 – Isocianato de metilo	A1 – Nitrosoeteno
	
A2 – Etilhidroxilamina	A3 – Aminoxiacetileno
	
A4 – N-formilmetanimina	A5 – Cianato de metilo
	
A6 – Formilmetanimina	A7 – 2-aminoetinol

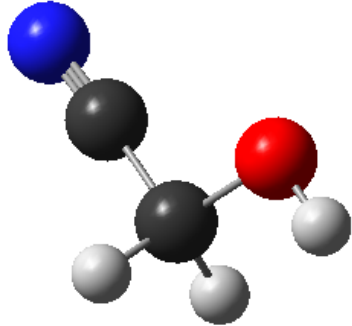
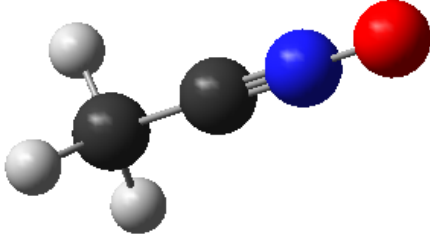
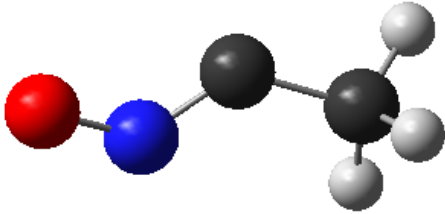
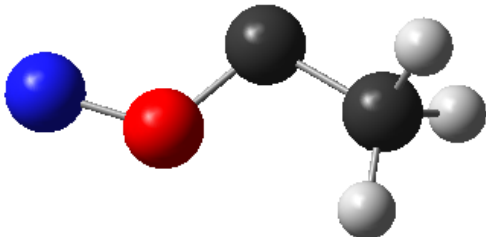
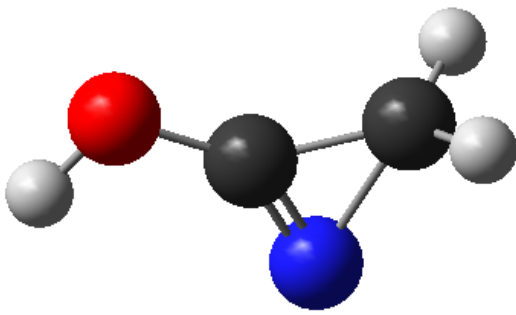
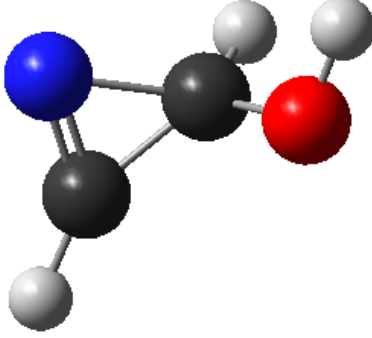
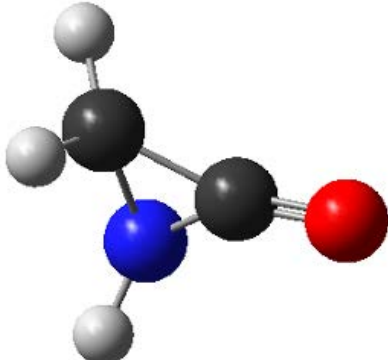
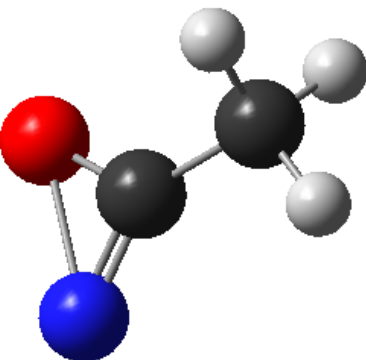
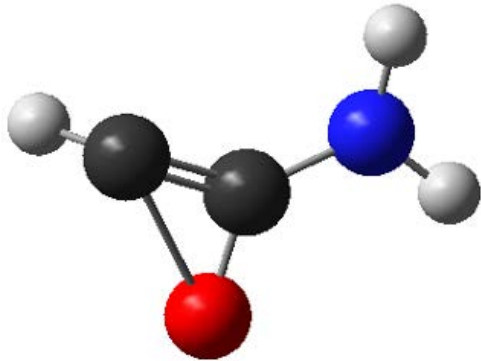
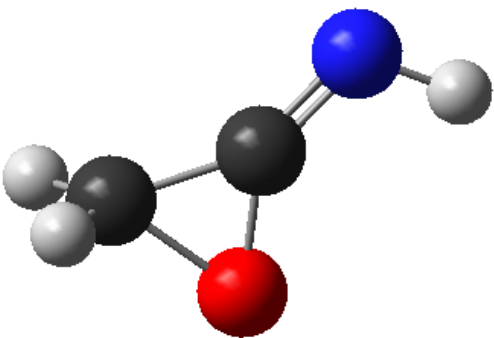
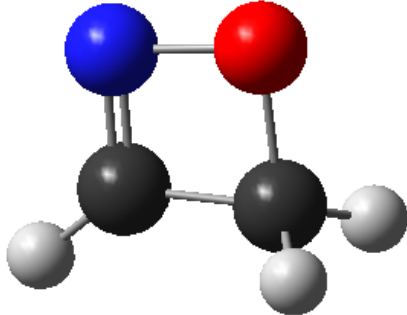
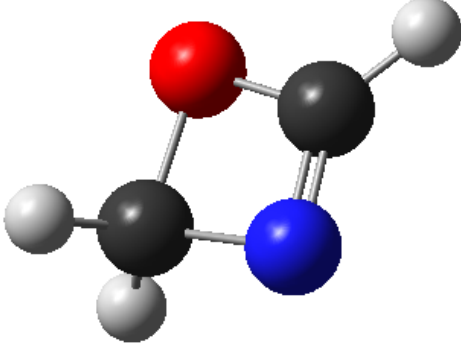
			
<p>A8 – Hidroxiacetonitrilo</p>	<p>A9 – Fulminato de metilo</p>		
			
<p>A10 – Insaturado CCNO</p>	<p>A11 – Insaturado CCON</p>		
<p>Código de color</p>			
<p>Hidrógeno</p>	<p>Carbono</p>	<p>Nitrógeno</p>	<p>Oxígeno</p>

Tabla 2.a Diagrama de bolas y varillas de la estructura de los distintos isómeros de cadena abierta planteados en el estudio. El código en cursiva se utilizará para identificar dichos isómeros a lo largo del mismo.

Isómeros cíclicos de tres centros	
	
3C1 – Heterociclo nitrogenado	3C2 – Heterociclo nitrogenado
	
3C3 – Heterociclo nitrogenado	3C4 – Heterociclo poliheteroatómico
	
3C5 – Heterociclo oxigenado	3C6 – Heterociclo oxigenado
Isómeros cíclicos de cuatro centros	
	
4C1 – Heterociclo C=N 1	4C2 – Heterociclo C=N 2

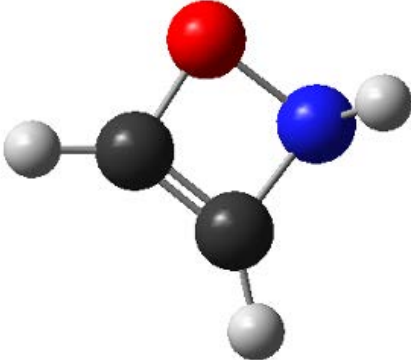
			
4C3 – Heterociclo C=C			
Código de color			
Hidrógeno	Carbono	Nitrógeno	Oxígeno

Tabla 2.b Diagrama de bolas y varillas de los distintos isómeros cíclicos planteados en el estudio. El código en cursiva se utilizará para identificar dichos isómeros a lo largo del mismo.

Se espera que muchas de las estructuras planteadas estén en una clara desventaja energética frente a otros isómeros –particularmente para el caso de las especies cíclicas y aquellas que no vean satisfechas todas sus valencias–; nótese sin embargo que el rango de energías válido para que estas especies puedan existir en el medio interestelar es de hecho bastante amplio –para el caso del ácido isociánico, por ejemplo, del cual deriva la molécula en torno a la que gira este estudio, se han detectado isómeros que difieren energéticamente del más estable (el propio isociánico) en hasta 70 kcal/mol^{[20][21]}–, por lo que un valor de energía elevado comparado al de otras estructuras de la familia no necesariamente descarta la posibilidad de que la geometría estudiada pueda existir, si se dieran las condiciones para ello –esto es, la ocurrencia de los reactivos adecuados y la inexistencia de rutas químicas alternativas que sean más favorables desde un punto de vista energético–. En este trabajo, no obstante, y por una cuestión de brevedad, la segunda parte del estudio se enfocará principalmente en aquellos isómeros que sean comparativamente más estables, al ser por ello más plausible su existencia en el medio interestelar.

3 - Objetivos

Para el presente Trabajo de Fin de Máster se ha fijado la siguiente lista de objetivos:

- Presentar una lista de posibles estructuras isómeras de la molécula en estudio, CH_3NCO .
- Evaluar las propiedades energéticas de cada uno de dichos isómeros utilizando para ello la teoría del funcional de la densidad, y hacerlo para distintos estados electrónicos en los casos en los que la estructura lo permita.
- Determinar de nuevo la energía de los distintos sistemas por medio de un método ab initio post-Hartree-Fock, y contrastar los valores obtenidos con los del cálculo anterior.
- Seleccionar las especies más estables para hacer un análisis más específico de sus propiedades, que incluirá:
 - Planteamiento y estudio termodinámico de posibles reacciones de formación de cada estructura, de nuevo por medio del método ab initio post-Hartree-Fock seleccionado.
 - Caracterización geométrica de cada isómero, comentando la relación entre su disposición espacial y su estructura electrónica.
 - Caracterización de distintos parámetros de interés espectroscópico, tanto rotacionales como vibracionales. Representación de los espectros de vibración.
- Llevar a cabo un estudio de las interacciones intermoleculares de las estructuras cíclicas por medio de la teoría de átomos en moléculas (AIM).
- Racionalizar la información obtenida, comentando qué isómeros serán más probables de encontrar en el medio interestelar y por qué.

Para cumplir con estos objetivos, se ha trazado un plan de trabajo compuesto de las siguientes etapas:

- Revisión bibliográfica de los antecedentes y situación actual del tema tratado en el estudio.
- Planteamiento de los distintos isómeros estructurales.
- Optimización de la geometría y análisis vibracional de todas las estructuras –y de distintos estados de las mismas si sus configuraciones electrónicas lo permiten– a nivel de la teoría del funcional de la densidad, con B3LYP como funcional y 6-311+G(d, p) como conjunto de base, por medio del programa Gaussian 16^[22].

- Optimización y análisis vibracional por medio del método ab initio MP2, con aug-cc-pVTZ como conjunto de base, de todas las estructuras planteadas.
- Selección de las estructuras más estables y planteamiento de posibles reacciones de formación.
- Cálculo, con el método MP2, de la energética de las especies intervinientes en las reacciones planteadas.
- Extracción, tabulación y racionalización de los parámetros geométricos de interés de los isómeros seleccionados.
- Extracción, tabulación y racionalización de las constantes de rotación de los isómeros seleccionados.
- Representación de los espectros de infrarrojo: cálculo de frecuencias escaladas.
- Uso de la teoría de átomos en moléculas: obtención de los diagramas de puntos críticos de los compuestos cíclicos por medio del programa AIMAll.

4 - Metodología

El objetivo último de la Química Computacional es proporcionar las herramientas apropiadas para posibilitar la realización de descripciones y modelos teóricos de sistemas moleculares concretos, a menudo haciendo uso para ello de las ecuaciones planteadas por la Química Cuántica, las cuales caracterizan de forma eficiente el comportamiento de dichos modelos. Sin embargo, es un hecho ineludible que la mayoría de estos sistemas suponen un aparato matemático de gran complejidad –que incluso puede resultar irresoluble empleando meramente las herramientas físico-matemáticas actuales–, de lo cual surge la necesidad de aplicar aproximaciones que simplifiquen dicho aparato, permitiendo resolver las expresiones que lo gobiernan, pero que al mismo tiempo generen las mínimas alteraciones posibles en los resultados. Así pues, el uso de supuestos muy restrictivos disminuirá sensiblemente la carga de cálculo que conlleva el sistema, pero los resultados obtenidos en estas condiciones serán poco precisos. Por otra parte, una aproximación muy sofisticada ofrecerá resultados mucho más fiables, pero podría comprometer la viabilidad del estudio si la simplificación no facilita lo suficiente el acceso a dichos resultados. Igualmente, el estudio de estructuras más complejas –con un mayor número de átomos– introducirá un gran número de variables adicionales en el sistema, aumentando el coste computacional del cálculo con respecto a otras moléculas más sencillas, sistemas monoeléctricos –tómese como ejemplo la molécula-ion de hidrógeno, H_2^+ , por ser éste el caso más representativo dentro de su tipo– o incluso modelos ideales.

Siendo el objetivo de todo estudio computacional de gran precisión la resolución de las ecuaciones mecanocuánticas que gobiernan el sistema considerado, es importante conocer la naturaleza concreta de estas expresiones, así como cuáles son las aproximaciones típicamente utilizadas para enfrentarse a ellas, y en qué medida las transforman, siempre en busca de un sistema más simple. Por todo ello, en los siguientes apartados se desarrollarán de manera somera algunos de los pilares fundacionales de la Química Cuántica, así como los métodos computacionales a los que el estudio de éstos ha dado lugar y que se han constituido en la principal herramienta utilizada en este trabajo y en todos aquellos que precisen de modelos teóricos. No pretenden por tanto estas páginas ser un estudio exhaustivo del nacimiento y desarrollo de la mecánica cuántica como disciplina científica, pero sí explicar de forma breve cuáles son los pasos y razonamientos físico-matemáticos que han llevado al desarrollo de las técnicas y modelos teóricos utilizados en el presente trabajo.

4.1 - La ecuación de Schrödinger y las superficies de energía potencial

Hablar de la Química Cuántica supone hablar de la ecuación de Schrödinger, fórmula que relaciona la función de onda del sistema –una expresión que describe su situación en cada punto del espacio– con su energía. Esta ecuación fue desarrollada por el físico austriaco Erwin Schrödinger en 1926^[23], y para una partícula en un sistema que no evolucione en el tiempo, toma la forma:

$$H \cdot \Psi(r) = E \cdot \Psi(r)$$

Donde $\Psi(r)$ es la ya mencionada función de onda, E es la energía del sistema y H es el operador Hamiltoniano, caracterizado por la siguiente expresión:

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

En la que el primer término da cuenta de la energía cinética de la partícula, mientras el segundo considera su energía potencial. La ecuación de Schrödinger es, entonces, una ecuación de valor propio, puesto que al aplicar el operador H a la función de onda del sistema se obtiene como resultado esa misma función multiplicada por su autovalor: la energía. Conocer este autovalor es precisamente el objetivo de todo estudio mecanocuántico, puesto que muchas de las características y propiedades de toda estructura química dependen directa o indirectamente de él. Desgraciadamente, para todo sistema no hidrogenoide –con más de un núcleo y más de un electrón– la aparición de términos de interacción repulsiva interelectrónica en la parte potencial del Hamiltoniano imposibilita la resolución del problema; para poder obtener un resultado es necesario recurrir a las aproximaciones que se han comentado anteriormente.

La primera de ellas es una simplificación del propio operador Hamiltoniano: la llamada aproximación de Born-Oppenheimer, fue planteada en 1927, solo unos meses después de que Schrödinger publicara su ecuación de onda, por los físicos Max Born y Robert Oppenheimer, a quienes debe su nombre. Esta aproximación se apoya en un hecho importante: que los movimientos electrónicos y nucleares pueden ser considerados de forma independiente, lo cual lleva a una factorización de la función de onda:

$$\Psi_{\text{total}} = \psi_{\text{nuclear}} \cdot \psi_{\text{electrónica}}$$

Este hecho se deriva de la gran diferencia de masa existente entre electrones y núcleos, lo cual permite concluir que los primeros pueden moverse a velocidades mucho mayores, y por tanto los segundos permanecen aproximadamente estáticos en el tiempo que dura el movimiento de éstos. Los núcleos quedan, por tanto, sujetos a una posición definida en la nueva ecuación, de carácter puramente electrónico. De esta forma, el Hamiltoniano molecular, que en principio contaría con términos correspondientes a la energía cinética de núcleos y electrones y a la energía potencial resultante de la interacción de unos con otros, se convierte, para la ecuación de núcleos fijos, en un Hamiltoniano simplificado:

$$H = T_{\text{electrónico}} + V_{\text{Ne}} + V_{\text{ee}} + V_{\text{NN}}$$

Quedando el término cinético electrónico y los tres potenciales, uno de los cuales, el internuclear, es además constante, y queda caracterizado al fijar los núcleos en sus posiciones, por lo que es posible eliminarlo de la expresión para obtener un Hamiltoniano totalmente electrónico. Al introducir este Hamiltoniano electrónico en la ecuación de Schrödinger se obtendrá entonces el valor de la energía electrónica correspondiente a una determinada geometría –estructura del esqueleto nuclear, previamente fijada–. Llevando a cabo resoluciones sucesivas para geometrías infinitesimalmente diferentes unas de otras, se tendrá como resultado una superficie de energía potencial que especificará el valor de la energía en función de los movimientos nucleares, y que por tanto podrá introducirse a su vez como función de potencial en una ecuación de Schrödinger nuclear. Es decir, tal como se ha comentado anteriormente, la energía del sistema viene dada como la del valor atribuible a los movimientos electrónicos –posición fija del esqueleto nuclear– y el derivado de los nucleares –desplazamiento a lo largo de la superficie de energía potencial–. El cálculo se lleva a cabo en dos etapas; la cinética nuclear se elimina de la ecuación al principio para volver a reinsertarse al final.

Este estudio de la superficie de energía potencial –SEP en adelante– permitiría obtener datos de toda la dinámica interna del sistema considerado. Sin embargo, esto obviamente es una entelequia; completar la SEP exigiría calcular infinitas geometrías infinitamente próximas, lo cual es de todo punto inviable, y además para la mayoría de los sistemas esta SEP es de hecho una hipersuperficie que se extiende sobre más de tres dimensiones, de modo que no es posible representarla de forma comprensible.

A causa de esto, calcular la SEP completa no es eficiente, de modo que la mayoría de los estudios se limitan al cálculo de puntos críticos de la misma, es decir, puntos en los cuales la primera derivada de la energía con respecto a todas las coordenadas –es

decir, el gradiente energético– es nula, y que por tanto representan cambios en la curvatura de la SEP.

Encontrados estos puntos, se procede en ellos al cálculo de la segunda derivada de la energía, de nuevo frente a todas las coordenadas –dicho de otro modo, se aplica a la energía el operador laplaciano–, para determinar si se trata de mínimos locales –cuya laplaciana es positiva en todas las direcciones; representan estados estables de la estructura– o de puntos de silla de primer orden –cuya laplaciana es positiva en todas las direcciones excepto una; corresponden al máximo del recorrido entre mínimos más favorable posible y son, por tanto, estados de transición–. Los puntos críticos de otra naturaleza –máximos en más de una dirección– no presentan demasiada importancia química, ya que el sistema evitará pasar por ellos en su evolución de un estado a otro, y por lo tanto su estudio carece de interés.

En definitiva, se opera imponiendo a la SEP la condición de mínimo local, lo cual, a través de un cálculo iterativo, acercará al sistema a su estado menos energético, y por tanto más probable. Sin embargo, es necesario aportar al cálculo un punto de inicio: un conjunto de funciones primitivas que por afinación variacional sucesiva originen la geometría deseada como resultado final.

4.2 – Las funciones de base

Las funciones de base son expresiones matemáticas diseñadas para simular una función de onda de prueba; constituyen, como su nombre indica, la base del cálculo computacional, a partir de la cual se irán originando las variaciones en el cálculo iterativo, hasta alcanzarse un valor de energía que satisfaga las condiciones planteadas por el modelo considerado. Todo sistema cuántico, por complejo que sea, posee una función de onda asociada, pero solo los orbitales hidrogenoides son descriptibles con las herramientas físico-matemáticas de las que se dispone en la actualidad. No obstante, ni siquiera la implementación de una función relativamente sencilla como es la hidrogenoide está libre de problemas en el cálculo, por lo que se hace necesario a recurrir a simplificaciones más profundas, cuya corrección se detallará más adelante. Una primera aproximación al problema serían los orbitales de tipo Slater –STO, *Slater-Type Orbitals*–, los cuales imitan razonablemente bien el comportamiento de un orbital hidrogenoide. Sin embargo, estas funciones generan términos e integrales de carácter bielectrónico en la ecuación de Schrödinger, por lo que no están libres de la problemática del cálculo, y su interés en la práctica es muy limitado.

Una alternativa a las funciones de Slater es el uso de orbitales gaussianos –GTO, *Gaussian-Type Orbitals*–, cuya expresión es la siguiente:

$$\Phi^{\text{GTO}} = N_{\alpha} \cdot r^{n-1} \cdot e^{-\alpha \cdot r^2} \cdot Y_l^{m_l}$$

La principal diferencia entre esta nueva función y la de Slater es el término exponencial en r^2 , que introducido en el cálculo facilita la resolución de los términos problemáticos de la ecuación de Schrödinger, por lo que este tipo de orbitales son utilizados de forma prácticamente universal en el campo del análisis computacional. Sin embargo, esto no elimina todos los problemas: la función gaussiana en sí misma es una representación muy inexacta del orbital, dado que carece del comportamiento asintótico que se esperaría en la descripción de éste; las funciones gaussianas decrecen con gran rapidez a medida que aumenta la distancia al núcleo, cosa que no ocurría –no en la misma medida– con los orbitales de Slater. Sin embargo, este inconveniente tiene una solución inmediata: el uso de orbitales gaussianos contractos –CGTO–, construidos como combinaciones lineales de funciones gaussianas primitivas dotadas de distintos exponentes.

$$\Phi^{\text{CGTO}} = \sum_{p=1}^l d_p \cdot \Phi_p^{\text{GTO}}$$

De esta forma, el análisis atómico permite obtener los coeficientes de la contracción (d_p), y aplicarlos posteriormente a cualquier cálculo molecular. Téngase en cuenta, no obstante, que a medida que aumenta el número de funciones contraídas en el nuevo orbital, aumenta la calidad de la descripción del mismo, pero también el coste computacional del análisis; si bien es cierto que usar este tipo de funciones genera, a pesar de todo, integrales más sencillas que aquellas que nacen de considerar funciones de Slater u orbitales de otro tipo.

No obstante, el interés de estos métodos son los sistemas moleculares, y éstos entrañan una mayor complejidad: al aumentar el número de átomos de la estructura considerada, aumenta también el número de orbitales que es necesario simular para describirla, y por ende el coste computacional del cálculo se eleva de manera exponencial. Al ser necesario utilizar al menos una función para describir cada orbital ocupado del estado fundamental de cada uno de los átomos que intervienen en el sistema molecular en estudio, incluso la base más liviana posible ha de contemplar

tantas funciones como orbitales ocupados suponga la estructura. Este conjunto recibe por ello el nombre de base mínima.

Sin embargo, a menudo la descripción del sistema que ofrece una base mínima es demasiado pobre para los requerimientos del estudio. Una forma de subsanar estas carencias es agregar funciones de base adicionales al cálculo para describir ciertos elementos del sistema. Existen múltiples formas de implementar esta mejora; una de ellas consiste en plantear varias funciones para cada orbital en vez de una sola. Tales conjuntos de base se denominan típicamente doble zeta (DZ), triple zeta (TZ), etc, según cada orbital se genere en base a dos, tres, o más funciones.

Dicho esto, no siempre se requiere plantear este desdoblamiento para todos los orbitales del sistema. A menudo es suficiente con hacerlo para aquellos de valencia, pues los orbitales internos, al no interactuar apenas con su entorno, pueden resolverse sin mayor problema aplicando una descriptiva más accesible. A este tipo de conjuntos se los conoce como bases extendidas de valencia, una de las cuales ha sido utilizada en el presente trabajo.

Un tercer modo de ampliar el conjunto de base es la introducción de funciones en representación de orbitales que no están realmente ocupados en el estado fundamental del átomo que describen. Estas funciones reciben el nombre de funciones de polarización, ya que explicitan esta propiedad del sistema, la cual a su vez se debe a las interacciones de enlace que se producen en direcciones que no coinciden con la propia orientación del orbital. La representación ulterior involucra entonces orbitales de número cuántico l superior al que realmente caracteriza al átomo.

Finalmente, otra forma típica de afinar estas bases es la introducción de funciones difusas; expresiones con exponentes pequeños que describen al electrón en regiones alejadas del núcleo. La descriptiva de estas regiones contribuye poco a la energética total del sistema, lo cual complica su análisis, pero estas funciones permiten describirla de una forma eficaz.

Considerando todo lo anterior, para el presente estudio se han utilizado dos funciones de base diferentes:

- La primera de ellas es la base **6-311+G(d,p)**, una de las llamadas bases de Pople^[24], usada en el primer acercamiento al estudio; este conjunto contempla una única función de base contracta para describir los orbitales internos –que a

su vez está constituida por 6 funciones primitivas de tipo gaussiano— y un total de tres para los orbitales de valencia —conteniendo la primera de ellas tres gaussianas primitivas, y las otras dos únicamente una—, así como funciones de polarización d y p. Las funciones d sirven para completar la descripción de los átomos más pesados del sistema —los dos átomos de carbono, el oxígeno y el nitrógeno—, mientras que las p hacen lo propio con los átomos ligeros —el hidrógeno—. Además, incluye también un juego de funciones difusas para mejorar la descriptiva de los átomos pesados, representado por el signo +.

- Los análisis subsiguientes se han llevado a cabo utilizando una base de contracción general de Dunning^[25], **aug-cc-pVTZ**. El prefijo aug —*augmented*— opera de forma similar al + en las bases de Pople, dando a entender que el conjunto está aumentado empleando funciones difusas. Las letras intermedias, cc, indican consistencia de correlación; es decir, los coeficientes de contracción y los exponentes de las distintas funciones se optimizarán para cada caso concreto. Por último, pVTZ, siglas de *polarized valence triple zeta*, implican, de manera similar al caso anterior, que cada orbital de valencia está descrito por tres funciones diferentes.

4.3 – Métodos de cálculo computacional

Los métodos de cálculo son el núcleo y la herramienta centrales de cualquier estudio computacional. La gama de métodos de cálculo es, a día de hoy, enormemente variada, tal como lo son sus diversos grados de exactitud y coste computacional. Estos métodos se dividen en dos grandes categorías:

- o **Métodos de mecánica molecular:** son los métodos de cálculo más simples, pues no contemplan la energía electrónica; la estructura molecular se define como un esqueleto de bolas —átomos— y muelles —enlaces—. Se valen únicamente de los postulados de la mecánica clásica para llevar a cabo el cálculo, no considerando efectos cuánticos de ningún tipo. Debido a ello, únicamente dan cuenta de interacciones de naturaleza estérica, por lo que los resultados son muy aproximados y tienen un valor principalmente cualitativo. Sin embargo, poseen cierta utilidad para realizar cálculos rápidos sobre estructuras muy complejas —como por ejemplo proteínas, sumamente costosas de analizar por otros métodos— o estudios conformacionales en sistemas flexibles.

- **Métodos de mecánica cuántica:** buscan soluciones a la ecuación de Schrödinger del sistema, diferenciándose según el grado de simplificación del Hamiltoniano que tomen en cuenta en cada caso.
 1. **Métodos semiempíricos:** estos métodos permiten la simplificación de algunas integrales por medio del uso de información experimental. Plantean un Hamiltoniano enormemente sencillo, ya que únicamente contempla los electrones de valencia, considerándolos los responsables últimos de las propiedades químicas de la estructura: los electrones internos son integrados en un *core* conjuntamente con el núcleo. Además, los orbitales de valencia de cada átomo se representan por defecto por medio de una base mínima de orbitales de Slater. Una vez consideradas estas aproximaciones, se pueden valorar otras formas de simplificar el estudio; la más radical de ellas es la aproximación de solapamiento diferencial nulo, o **ZDO** –*Zero Differential Overlap*– que supone considerar que no hay recubrimiento entre dos funciones atómicas diferentes. Los métodos regidos por esta aproximación no diferencian en su tratamiento entre orbitales s y p, de modo que los resultados son poco fiables y por ello no se utilizan a menudo. Debido a esto, posteriormente surgieron modificaciones a esta aproximación, como la CNDO –*Complete Neglect of Differential Overlap*; considera que las interacciones de Coulomb entre distintos átomos son función de la naturaleza de los átomos en sí y no de las interacciones entre los orbitales que los componen– y la INDO –*Intermediate Neglect of Differential Overlap*, que diferencia entre orbitales s y p– del equipo de Pople^[26], desarrolladas en los años sesenta; o los modelos de Dewar en los años setenta y ochenta: MINDO^[27] –*Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap*; una modificación al INDO de Pople especialmente utilizada en el tratamiento de carbocationes y compuestos orgánicos nitrados–, MNDO^[28] –*Modified Neglect of Differential Overlap*; diferencia orbitales s, p_x , p_y y p_z ; especialmente recomendado para el cálculo de calores de formación o de geometrías moleculares– y AM1^[29] –*Austin Model 1*, sin duda uno de los más recomendables métodos de cálculo semiempírico–. Como se puede ver, existe una gran variedad de modificaciones del método, y esto ha llevado a que aún a pesar del paso del tiempo, los métodos semiempíricos sigan siendo la opción de preferencia para llevar a cabo una primera toma de contacto sencilla y rápida al estudio de los distintos sistemas.

2. **Métodos ab initio, o a partir de primeros principios:** las integrales se evalúan haciendo uso de las constantes universales, sin, al contrario que en los casos anteriores, mediar el uso de información experimental de ningún otro tipo. Genera buenos resultados, pero su coste computacional es elevado. Uno de los métodos más conocidos de este tipo es el método de campo autoconsistente de Hartree-Fock, cuyo planteamiento parte de aproximar los términos bielectrónicos del Hamiltoniano a una interacción promediada de cada electrón con el resto. Así, un conjunto de orbitales iniciales de prueba –que constituyen el llamado determinante de Slater– genera un primer potencial promediado, y por iteraciones sucesivas se va mejorando el conjunto de funciones hasta que el potencial obtenido sea consistente con los orbitales que lo generaron. La principal limitación de este método es que no tiene en cuenta la correlación electrónica –entendiéndose esta como la diferencia entre el valor dado por la interacción promediada y el valor real–, lo que ha llevado al desarrollo de nuevas metodologías que sí incorporen correctamente este efecto. Un ejemplo típico de este último caso es el método de Møller-Plesset, una teoría perturbacional que parte de la idea de que el hamiltoniano puede descomponerse en una parte *estable*, por tanto resoluble, y una *perturbación*, que modifica ligeramente el resultado final y es a priori incontrolable:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \cdot \hat{H}'$$

De este modo, el parámetro λ da cuenta de la magnitud de la perturbación. Un λ nulo generaría el resultado del método de Hartree-Fock, mientras que valores mayores producirían resultados diferentes hasta llegar a $\lambda = 1$, valor en el que el sistema se considera completamente perturbado. Al desarrollar matemáticamente los diferentes valores de energía y función de onda que generaría cada valor de λ , se alcanza una serie de Taylor que va introduciendo correcciones a la energía de correlación con cada término. Truncar la serie en el primer término ofrecerá el resultado de Hartree-Fock, mientras que implementar correcciones posteriores irá mejorando el resultado con modificaciones cada vez más leves. Por ello, la corrección más usual es la de segundo orden, MP2, y ha sido la utilizada en el presente trabajo.

3. **Teoría del funcional de la densidad:** en realidad se trata de una evolución de los métodos ab initio. Ahora, en lugar de considerar una

resolución directa de la ecuación de Schrödinger, se define la energía de la estructura estudiada como un funcional de su densidad electrónica, de modo que $E = E[\rho]$ –en base al teorema enunciado por Hohenberg y Kohn^[30] en 1964–. No obstante, la forma de este funcional es desconocida. Por eso, en el año 1965, Kohn y Sham^[31] plantearon la posibilidad de trabajar a partir de un funcional de prueba –tal como se hace con las funciones de base– que dé cuenta de la densidad electrónica real del sistema en estudio pero sin considerar las interacciones interelectrónicas que sí ocurren en él. De esta manera, la energía del sistema se describe en términos de la energía cinética dada por el funcional de prueba, de la energía clásica fruto de las interacciones de Coulomb, y de un término de correlación-intercambio que corrija, en la medida de lo posible, el error introducido por el uso de estos valores, además de la energía de interacción electrón-núcleo, que se mantiene invariante respecto de la del sistema real. Una vez alcanzado el funcional de prueba, se inicia un proceso iterativo, análogo al del modelo autoconsistente de Hatree-Fock, hasta generar un valor de energía consistente con el funcional que la originó. Existe una gran cantidad de formas diferentes de construir este funcional de prueba, pero todas ellas se aúnan en tres categorías según las aproximaciones que contengan:

- a) **Aproximación de la densidad local:** métodos LDA, o LSDA si incluyen cálculos de spin; consideran por separado la energía de correlación y la de intercambio, aproximando la densidad electrónica del sistema en las proximidades de un punto concreto a la de un gas electrónico homogéneo, cuyas energías de correlación e intercambio sí pueden calcularse. Sin embargo, este método no da valores excesivamente fiables para ninguna de ellas; sobreestima correlación mientras subestima el intercambio.
- b) **Aproximación de gradiente generalizado:** métodos GGA; son una mejora de la aproximación anterior, puesto que contemplan las energías de correlación e intercambio como un funcional, no solo de la densidad electrónica, sino también de su gradiente, de modo que $E_{xc} = E_{xc}[\rho, |\nabla\rho|]$. Más sofisticados son los llamados métodos Meta-GGA, que aún agregan la laplaciana de la densidad electrónica como una tercera variable del funcional, ($E_{xc} = E_{xc}[\rho, |\nabla\rho|, |\nabla^2\rho|]$).

- c) **Funcionales híbridos:** generan el valor de la energía de intercambio por medio de un cálculo iterativo de Hartree-Fock, incluyendo después alguna de las aproximaciones anteriores para calcular la de correlación. El funcional utilizado en este estudio pertenece a esta categoría.

En general, la utilidad de la teoría del funcional de la densidad reside en el hecho de que reduce enormemente la dimensionalidad del problema, puesto que, donde otros métodos requieren una función por cada orbital ocupado del sistema, esta teoría los sustituye por un único funcional que describe el sistema en su totalidad. Es por ello que este tipo de cálculos ofrecen mejores resultados que los del método de Hartree-Fock, manteniendo un coste computacional similar.

Habida cuenta de todo lo anterior, en este estudio se han utilizado dos métodos diferentes para llevar a cabo el análisis de los distintos isómeros, a saber:

- a) Para un primer análisis, se ha utilizado la **teoría del funcional de la densidad (DFT)**, apoyada en el funcional híbrido **B3LYP** y empleando como conjunto de base el **6-311+G(d, p)** de Pople que ya se ha desglosado anteriormente. El funcional es una combinación del también híbrido funcional de Becke-3^[32] –el cual calcula la energía de intercambio por medio del método de Hartree-Fock y aproxima la de correlación aplicando aproximaciones de densidad local y gradiente generalizado– y el funcional corregido por gradiente de Lee-Yang-Parr^[33].
- b) En la segunda parte del estudio se ha empleado un método **ab initio** post-Hartree-Fock: el método de **Møller-Plesset de segundo orden (MP2)**, partiendo de la base triple zeta de Dunning **aug-cc-pVTZ** ya comentada.

4.4 – La teoría de Bader de átomos en moléculas

La teoría de Bader^[34] de átomos en moléculas (AIM), se desarrolla partiendo de la idea de que las propiedades estructurales de un sistema molecular pueden ser descritas como una consecuencia de la distribución topológica de su densidad electrónica.

Tomando la función densidad electrónica y estudiando su primera derivada, se encontrarán una serie de puntos en los cuales ésta se anula –**puntos críticos**–, y por ello, el valor de la densidad electrónica en sí (**ρ**) permanece aproximadamente constante en el entorno de los mismos. Estos puntos críticos están, por tanto,

asociados a máximos y mínimos en la función de densidad electrónica –y a puntos de silla, de distinto orden, que no dejan de ser máximos y/o mínimos orientados en direcciones específicas del espacio–, debido a lo cual señalan la existencia de diversas interacciones. Teniendo en cuenta las características geométricas de la función derivada, los puntos críticos que contiene pueden ser:

- i. **Nucleares:** son máximos locales en las tres direcciones del espacio, y dan idea de las posiciones de los núcleos que configuran el esqueleto molecular.
- ii. **De enlace:** son máximos en dos direcciones y mínimos en la tercera; corresponden por tanto a interacciones de enlace.
- iii. **De anillo:** son máximos en una dirección y mínimos en las otras dos, e indican la presencia de ciclos a su alrededor.
- iv. **De caja:** son mínimos locales en las tres direcciones del espacio, por lo cual representan regiones del espacio encerradas en el interior de la estructura de la molécula.

Muy relevantes para este estudio son los puntos críticos de anillo (RCPs). El cálculo de éstos permite, en el caso de los isómeros planteados como sistemas cíclicos, reconocer si realmente lo son, mientras que la ausencia de puntos críticos de enlace (BCPs) permitirá, en el caso de en realidad se trate de cadenas abiertas, descubrir cuál (o cuáles) de los enlaces planteados no existe según el modelo.

Además de todo esto, los puntos críticos de enlace llevan una serie de parámetros asociados que dan cuenta de la ionicidad del enlace. Ejemplos de esto son la laplaciana de la densidad electrónica, $\nabla^2\rho$, y la densidad de energía total, $H(\mathbf{r})$, que poseen valores positivos para los enlaces iónicos y negativos para los covalentes, según haya o no acumulación de carga en la región internuclear, así como el cociente entre la densidad de energía potencial y la energía cinética, $|V(\mathbf{r})|/G(\mathbf{r})$, que toma distintos valores característicos en función del tipo de enlace:

- $|V(\mathbf{r})|/G(\mathbf{r}) > 2$ para enlaces covalentes.
- $|V(\mathbf{r})|/G(\mathbf{r}) < 1$ para interacciones iónicas.
- $1 < |V(\mathbf{r})|/G(\mathbf{r}) < 2$ para casos intermedios.

5 – Resultados

A continuación se discutirán los resultados obtenidos en las distintas fases del cálculo para los isómeros estudiados.

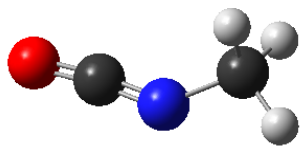
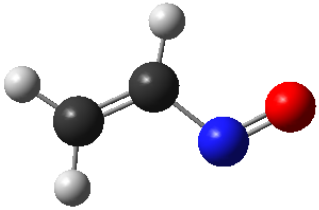
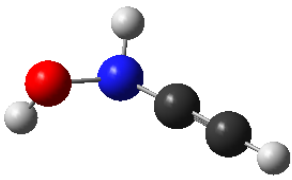
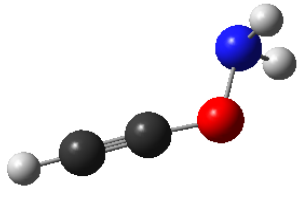
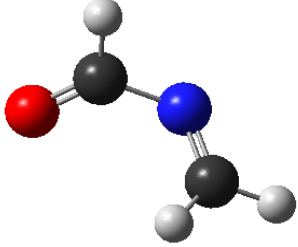
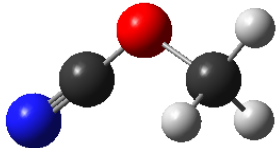
En primer lugar, se ha llevado a cabo un análisis por medio de la teoría del funcional de la densidad de todas las estructuras propuestas, utilizando, como se ha comentado antes, el funcional B3LYP y el conjunto de base 6-311+G(d, p).

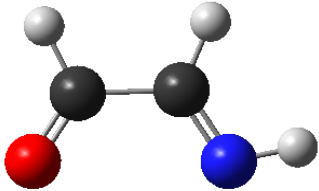
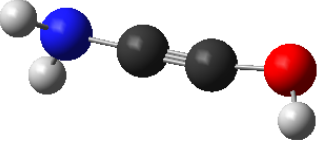
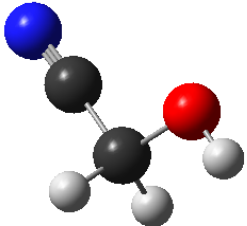
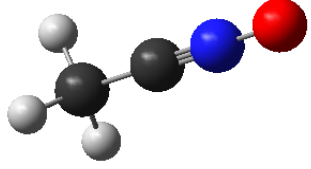
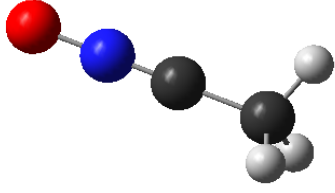
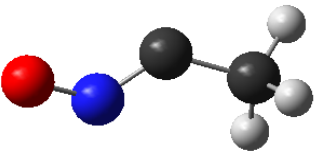
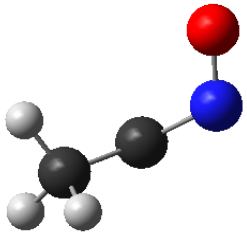
Posteriormente, se ha repetido el estudio con el método ab initio MP2 y el conjunto de funciones de base aug-cc-pVTZ, esta vez solo para el estado más estable en el caso de las estructuras insaturadas, y se ha llevado a cabo un estudio más profundo de algunas de las estructuras más estables, que incluye una descripción detallada de su geometría, obtención de parámetros espectroscópicos, y algunas hipótesis de reactividad.

Por último, se ha llevado a cabo un estudio de las estructuras planteadas como cíclicas por medio de la teoría de átomos en moléculas, con el objetivo de comprobar si realmente lo son.

5.1 – Análisis energético por DFT

En las **tablas 3a y 3b**, se incluyen los resultados del análisis por medio de la teoría del funcional de la densidad, incluyendo un detalle de la estructura considerada, su código, el valor de su energía –en unidades atómicas; hartrees por partícula– y la energía relativa referida a la estructura más estable, ya en kilocalorías por mol, incluyendo todos estos valores la energía de vibración en el punto cero. Para las especies insaturadas **A10 y A11**, se ha incluido, además, el cálculo de los tres estados electrónicos a priori permitidos por la estructura –singlete, triplete y quintuplete, nominados como **s**, **t** y **q** respectivamente– en aras de comparar cuál de ellos es más favorable.

Estructura	Código	E (Eh/part)	ΔE (kcal/mol)
	A0	-208,005	0,00
	A1	-207,897	67,67
	A2	-207,865	87,30
	A3	-207,852	95,87
	A4	-207,971	21,37
	A5	-207,956	30,42

	A6*	-207,960	28,10
	A7	-207,913	57,74
	A8	-207,972	20,14
	A9*	-207,916	55,85
	A10s*	-207,916	55,85
	A10t	-207,829	110,25
	A10q	-207,742	164,93

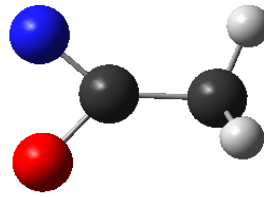
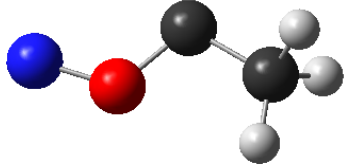
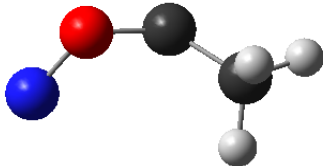
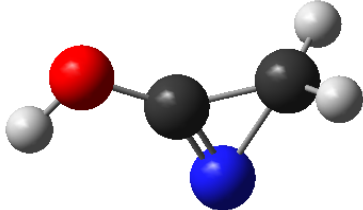
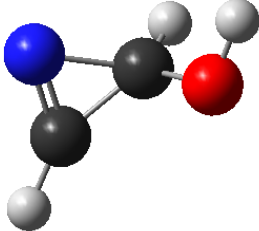
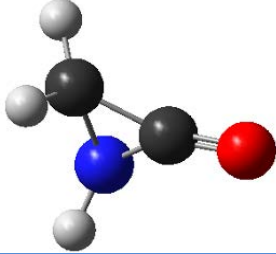
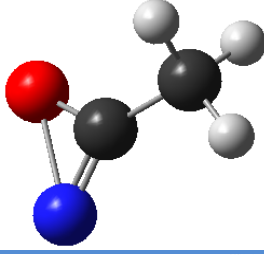
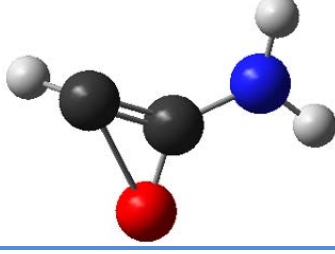
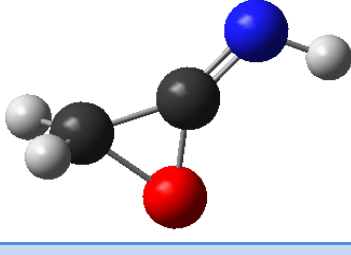
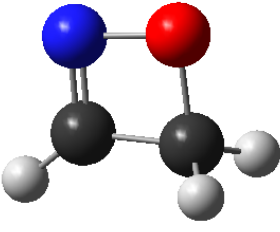
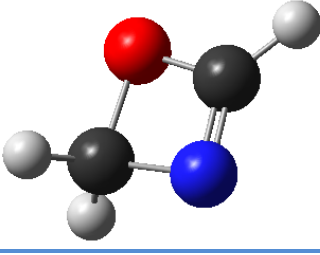
	A11s	-207,889	72,84
	A11t	-207,772	146,04
	A11q	-207,730	172,54
Código de color			
Hidrógeno	Carbono	Nitrógeno	Oxígeno

Tabla 3.a Listado de energías obtenidas por medio del cálculo DFT para las estructuras propuestas de cadena abierta. Se incluye el código referido en la **tabla 2.a**. ΔE es la energía relativa referida al producto más estable –el propio isocianato de metilo–, medida en kcal/mol.

Estructura	Código	E (Eh/part)	ΔE (kcal/mol)
Tres centros			
	3C1	-207,927	48,58
	3C2	-207,919	53,49

	3C3	-207,944	37,91
	3C4	-207,889	72,83
	3C5	-207,886	74,28
	3C6	-207,934	44,08
Cuatro centros			
	4C1	-207,888	73,32
	4C2	-207,936	43,14

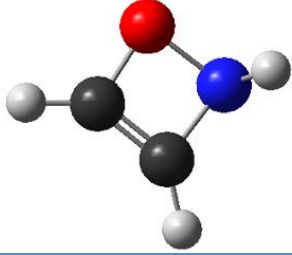
	4C3	-207,869	85,04
Código de color			
Hidrógeno	Carbono	Nitrógeno	Oxígeno

Tabla 3.b Listado de energías obtenidas por medio del cálculo DFT para los isómeros cíclicos. Se incluye el código referido en la **tabla 2.b**. ΔE es la energía relativa referida al producto más estable –el propio isocianato de metilo–, medida en kcal/mol.

Comparando los datos obtenidos, las observaciones son las esperables; el isocianato de metilo resulta ser la estructura más estable de cuantas se han planteado, y en general las estructuras de cadena abierta generan valores de energía menores que aquellas de carácter cíclico.

Otra tendencia interesante que se observa es el hecho de que las especies cuya estructura contiene un enlace nitrógeno-oxígeno dan lugar a energías generalmente mayores que el resto. A priori, sin embargo, no se observan grandes diferencias; la mayoría de las especies planteadas se encuentran en un rango de energía próximo, por lo que en una primera aproximación no cabe descartar de forma definitiva ninguna de ellas de cara a su presencia en el medio interestelar.

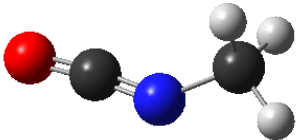
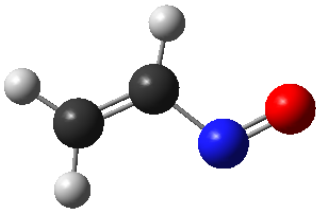
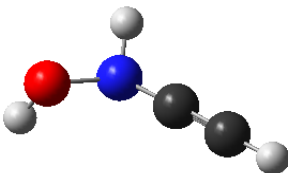
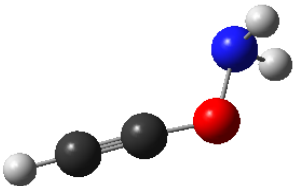
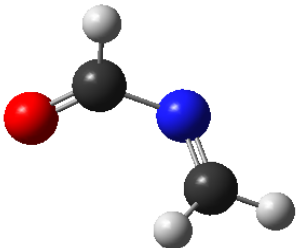
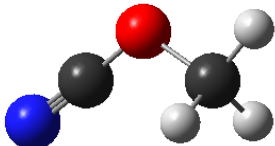
Con respecto a los isómeros cíclicos, en algunos casos se observan ángulos y distancias de enlace que parecen extraños –principalmente en los casos **3C4** y **3C5**– lo que lleva a pensar que estas estructuras podrían, de hecho, no ser realmente cíclicas. El análisis por medio de la teoría de Bader llevado a cabo en la sección **5.4** permitirá estudiar este hecho.

Nótese también que con respecto a las especies insaturadas, **A10** y **A11**, si bien el estado singlete es el más estable para las dos, en ambos casos la estructura colapsa en otra de las ya planteadas al forzar esta condición –**A9*** en el caso de **A10s*** y **3C4** en el caso de **A11s**–, por lo que únicamente se trasladarán al análisis posterior los tripletes, al ser las estructuras más estables que conservan identidad propia.

Por último, ha de tenerse en cuenta que no en todos los casos se ha llegado a un mínimo de energía. Concretamente, los isómeros marcados con un asterisco, **A6***, **A9*** y **A10s*** –estos dos últimos al ser en realidad la misma estructura– presentan frecuencias de vibración imaginarias y no son, por tanto, estados estables.

5.2 – Análisis energético ab initio

Las tablas que se muestran a continuación indican, igual que en el caso anterior, los resultados del análisis ab initio por medio del método MP2. Los datos incluidos son también los mismos que en el estudio por DFT.

Estructura	Código	E (Eh/part)	ΔE (kcal/mol)
	A0	-207,582	0,00
	A1	-207,469	71,05
	A2	-207,443	87,74
	A3	-207,428	96,80
	A4	-207,546	22,91
	A5	-207,539	27,34

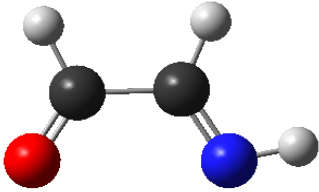
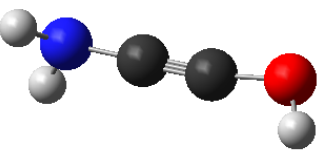
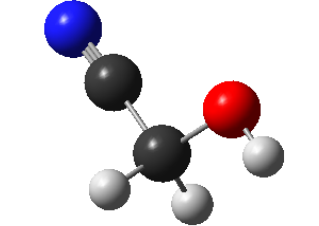
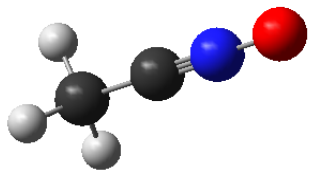
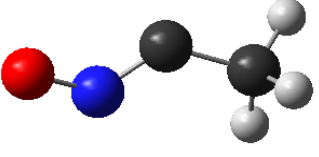
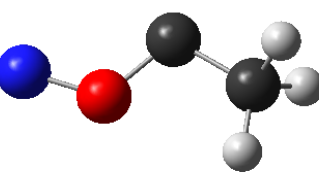
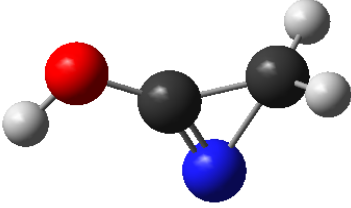
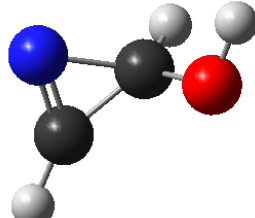
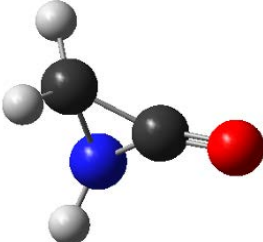
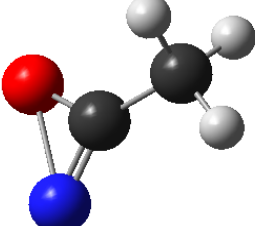
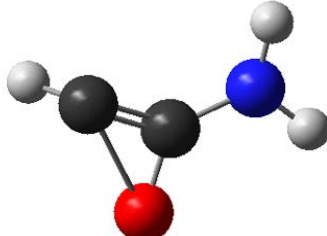
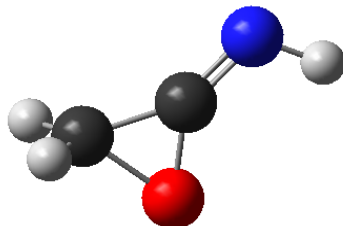
	A6*	-207,536	29,03
	A7	-207,491	57,63
	A8	-207,559	14,69
	A9*	-207,497	53,74
	A10t	-207,365	136,16
	A11t	-207,325	161,74
Código de color			
Hidrógeno	Carbono	Nitrógeno	Oxígeno

Tabla 4.a Listado de energías obtenidas por medio del cálculo ab initio para las estructuras propuestas de cadena abierta. Se incluye el código referido en la **tabla 2.a**. ΔE es la energía relativa referida al producto más estable –el propio isocianato de metilo–, medida en kcal/mol.

Estructura	Código	E (Eh/part)	ΔE (kcal/mol)
Tres centros			
	3C1	-207,512	44,50
	3C2	-207,505	48,85
	3C3	-207,523	37,17
	3C4	-207,467	72,48
	3C5	-207,456	79,48
	3C6	-207,516	41,98

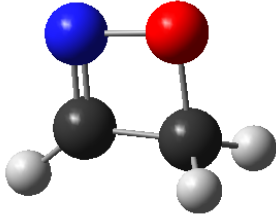
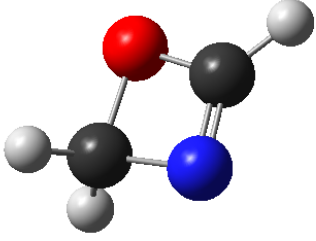
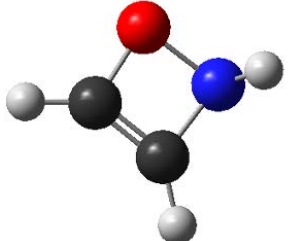
Cuatro centros			
	4C1	-207,469	71,03
	4C2	-207,520	39,11
	4C3	-207,450	83,01
Código de color			
Hidrógeno	Carbono	Nitrógeno	Oxígeno

Tabla 4.b Listado de energías obtenidas por medio del cálculo ab initio para cada uno de los isómeros cíclicos. Se incluye el código referido en la **tabla 2.b**. ΔE es la energía relativa referida al producto más estable –el propio isocianato de metilo–, medida en kcal/mol.

En general, se han obtenido resultados similares a los del caso anterior. Se mantienen los órdenes de estabilidad; las estructuras abiertas continúan teniendo cierta preferencia energética sobre los ciclos, y las especies no saturadas son más inestables que aquellas que sí lo están. Continúa, además, observándose que las estructuras con enlaces nitrógeno-oxígeno tienden a ser más inestables.

De nuevo, además, se observa que las estructuras **A6*** y **A9*** no son estructuras estables, puesto que poseen frecuencias imaginarias: no se ha alcanzado, para estas especies, el mínimo de energía deseado.

Por interés comparativo, a continuación se ha incluido una figura que establece una escala gráfica de estabildades relativas de aquellas estructuras cuya energía, referida a la del isocianato, no excede de ésta en más de 40 kcal/mol. Nótese que en dicha figura aparecen ya dos isómeros cíclicos, en concreto los más estables de cada tipo –**3C3** y **4C2**, respectivamente–, que son incluso más favorables desde el punto de vista energético que algunas de las estructuras de cadena abierta.

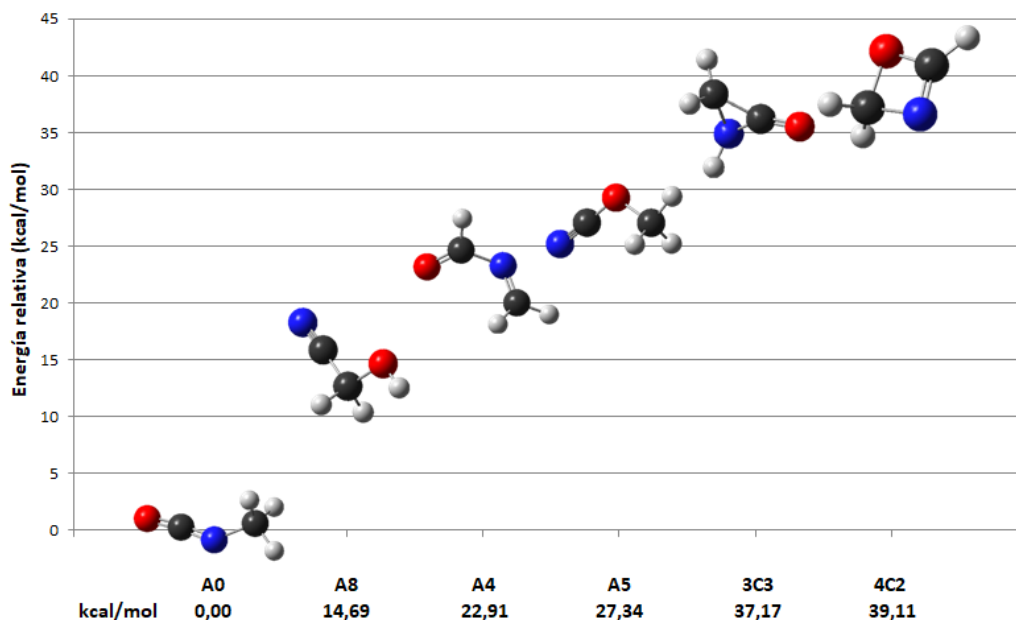


Figura 3: Escala de energías relativas de los seis isómeros más estables.

Ahora bien, a priori, ninguna de las estructuras es completamente descartable –con la excepción de aquellas que no corresponden realmente a mínimos y, quizá, de las estructuras insaturadas que, como se esperaba, poseen un valor de energía relativa bastante elevado en comparación con el de los otros isómeros–, si bien no deja de ser por ello esperable que se formen preferentemente aquellas especies que sean más estables. Habida cuenta de esto, se han seleccionado las tres especies que han originado energías más negativas –después del propio isocianato– para llevar a cabo un estudio más profundo de las implicaciones de sus sistemas. Estas especies seleccionadas han sido, por este orden, **A8** (hidroxiacetónitrilo), **A4** (N-formilmetanimina) y **A5** (cianato de metilo).

5.3 – Los isómeros más estables: consideraciones adicionales

5.3.1 – Formación

Dado que las estructuras más estables son también las más probables de encontrar en el medio interestelar –no solo por entrar en el rango de estabilidades de otras moléculas conocidas, sino también porque su formación es más favorable que la de otros isómeros–, resulta interesante plantearse qué tipo de reacciones podrían originarlas y en qué condiciones. Por ello, para cada una de las estructuras consideradas como más estables en el apartado anterior, se ha planteado una posible vía de formación. Téngase en cuenta, no obstante, que la ruta propuesta puede no solo no ser la única posible, sino tampoco la más favorable de cuantas lo son, ya que todas las síntesis planteadas parten únicamente de moléculas cuya presencia en el

medio interestelar ya está confirmada. También cabe destacar que, a causa de las condiciones extremas de densidad y temperatura mínimas operantes en el medio interestelar, las reacciones de interés son, principalmente, aquellas que, siendo exotérmicas, posean una barrera de activación de baja magnitud. Es por todo ello que lo siguiente no pretende ser un estudio de la reactividad de los sistemas planteados, sino simplemente aportar una hipótesis de formación razonable a favor de su existencia.

En la siguiente tabla se ha incluido, por tanto, una posible reacción de formación para cada uno de los isómeros considerados, así como los datos que han posibilitado un somero estudio termodinámico de cada una de ellas, siempre calculados por medio del método MP2, en las mismas condiciones de la sección 5.2.

Reacciones de formación			
$\text{CH}_3\text{O}^\bullet + \text{CN}^\bullet \rightarrow \begin{array}{c} \text{O} - \text{C} \equiv \text{N} \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$			
A5 – Cianato de metilo		$\Delta G_{\text{Reacción}} = -126,66 \text{ kcal/mol}$	
$G_{\text{Metoxilo}} \text{ (Eh/part)}$	$G_{\text{Radical cianuro}} \text{ (Eh/part)}$	$G_{\text{A5}} \text{ (Eh/part)}$	
-114,829	-92,534	-207,565	
$\text{H}^+ + \text{CN}^- + \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{H} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{C} \equiv \text{N} \\ \\ \text{HO} \end{array}$			
A8 - Hidroxiacetónitrilo		$\Delta G_{\text{Reacción}} = -355,68 \text{ kcal/mol}$	
$G_{\text{Protón}} \text{ (Eh/part)}$	$G_{\text{Cianuro}} \text{ (Eh/part)}$	$G_{\text{Formaldehído}} \text{ (Eh/part)}$	$G_{\text{A8}} \text{ (Eh/part)}$
0,000	-92,708	-114,311	-207,586
$\begin{array}{c} \text{NH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{H} \end{array} + \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{N} = \text{C} - \text{C} \\ \quad \\ \quad \quad \end{array} + \text{H}_2\text{O}$			
A4 - N-Formilmetanimina		$\Delta G_{\text{Reacción}} = 1,03 \text{ kcal/mol}$	
$G_{\text{Metanimina}} \text{ (Eh/part)}$	$G_{\text{Fórmico}} \text{ (Eh/part)}$	$G_{\text{A4}} \text{ (Eh/part)}$	$G_{\text{Agua}} \text{ (Eh/part)}$
-94,429	-189,471	-207,572	-76,325

Tabla 5 Posibles reacciones de formación para los tres isómeros más estables –excluyendo al propio isocianato de metilo–. Los datos presentados para cada una de las reacciones son los valores de energía libre de Gibbs para cada especie interviniente en la reacción y el valor de incremento de energía libre de Gibbs para el proceso global.

Por lo que se puede observar en la **tabla 5**, el proceso más interesante desde el punto de vista termodinámico es la formación del compuesto **A5**. La reacción planteada para

la especie **A8** da un valor de energía de Gibbs más negativo, pero está, en buena lógica, fuertemente limitada por el hecho de ser un proceso trimolecular. Teniendo en cuenta la baja densidad general del medio interestelar, es poco probable que las tres especies requeridas para la formación del isómero lleguen a encontrarse, si bien una vez lo hagan la reacción probablemente transcurra sin mayor problema –en general, los procesos ion-molécula son las vías de reacción típicamente más abundantes en la química interestelar^[35]–. Por todo ello, aunque es termodinámicamente más favorable que la reacción anterior, su interés está limitado por los propios requerimientos del proceso.

La reacción planteada para el isómero **A4** es más problemática. Salvando las distancias, se trata de un proceso de formación de un enlace similar en estructura al enlace peptídico, lo que la convierte en una reacción muy interesante desde el punto de vista astrobiológico. Sin embargo, el valor de energía de Gibbs obtenido para la reacción es positivo. Con todo, a pesar de que el resultado es desfavorable, no es menos cierto que se encuentra también próximo a la termoneutralidad, por lo que un estudio a un mayor nivel de cálculo sería requerido para poder descartar por completo este proceso.

Cabría, posteriormente, realizar un estudio cinético de estos procesos para comprender el mecanismo de reacción asociado a ellos, así como formar una idea de las barreras de activación de los mismos puesto que, como se ha comentado antes, esta barrera de activación es uno de los principales obstáculos a sortear en el estudio de la reactividad de las especies en el seno del medio interestelar. Este estudio escapa sin embargo a los objetivos del presente trabajo, y únicamente se plantea como una posible continuación del mismo.

5.3.2 – Caracterización geométrica

Una vez estudiado un posible origen para estos isómeros, a continuación se detalla un pequeño análisis de su geometría. En la **tabla 6** figuran los datos correspondientes a algunas parámetros geométricos que resultan interesantes desde un punto de vista estructural, tales como distancias y ángulos de enlace y, para el caso del isómero **A4**, el valor del ángulo diedro que forman los átomos pesados.

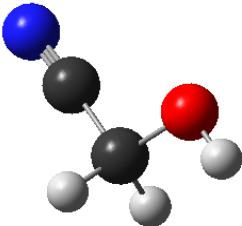
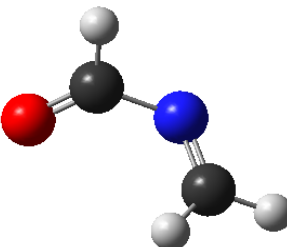
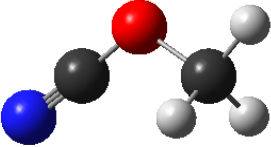
Estructura	Código	Distancia de enlace (Å)	Ángulo de enlace (°)	Ángulo diedro (°)
	A8	C≡N	C-C≡N	
		1,169	178,25	
		C-O	O-C-C	
		1,418	108,03	
		C-C		
		1,464		
	A4	C=O	C=N-C	C=O-C=N
		1,212	117,01	-58,02
		C=N	N-C=O	
		1,276	124,39	
		C-N		
		1,409		
	A5	C≡N	O-C≡N	
		1,175	178,47	
		O-C_{Met}	C-O-C	
		1,454	113,08	
		O-C_{Nit}		
		1,293		
Código de color				
Hidrógeno	Carbono	Nitrógeno	Oxígeno	

Tabla 6 Parámetros geométricos de interés obtenidos para los tres isómeros. Para las especies A8 y A5 no se ha medido el ángulo diedro de los átomos principales, por carecer de sentido a causa de la disposición de la estructura.

De este análisis geométrico cabe destacar algunos aspectos. El primero de ellos es la distancia del triple enlace **C≡N**; para el caso del isómero **A8** es ligeramente menor que para la estructura **A5**, poniéndose de manifiesto que en esta última existe un cierto desplazamiento de la carga hacia el enlace carbono-oxígeno, que de hecho es sensiblemente más corto que el enlace oxígeno-carbono metílico –efectivamente, los datos muestran una cierta coherencia interna–. Este fenómeno no ocurre en el caso del isómero **A8**, por lo que la fuerza del enlace triple es algo mayor en dicha especie.

Del isómero **A4** llama la atención el ángulo diedro, que está lejos de ser llano; la molécula no es plana, contrariamente a lo que pudiera pensarse en un principio. En la reacción de formación se planteó el enlace nitrógeno-carbono como un enlace similar al peptídico, y se observa que sí posee cierto carácter doble; la distancia del enlace sencillo carbono-nitrógeno se ha calculado en las mismas condiciones para la metilamina y toma un valor de **1,466 Å**, es decir, es algo más largo que en el caso considerado. Sin embargo, la inexistencia de hidrógeno unido al nitrógeno –principal

diferencia entre el sistema considerado y una estructura peptídica típica– imposibilita la identificación de la estructura de cuatro átomos planar habitual en los péptidos.

5.3.3 – Caracterización espectroscópica

A continuación se ha procedido a caracterizar también algunos parámetros espectroscópicos de interés, tanto a nivel rotacional como vibracional. Así, la **tabla 7** muestra, para el propio isocianato de metilo y los tres isómeros considerados, los valores de las distintas constantes de rotación y momento dipolar.

Molécula	Isocianato de metilo	Hidroxiacetónitrilo	N-Formilmetanimina	Cianato de metilo
Código	A0	A8	A4	A5
A (GHz)	77,223	35,313	27,854	38,561
B (GHz)	4,348	4,839	6,331	5,313
C (GHz)	4,226	4,372	5,442	4,813
μ (D)	3,217	5,259	3,082	4,838

Tabla 7 Constantes de rotación y valor del momento dipolar para las cuatro estructuras, ordenadas por estabilidad, siendo el isocianato la más estable de las cuatro y el cianato la más inestable.

Como se puede observar, los parámetros de rotación no difieren en gran medida entre unos isómeros y otros, si bien es cierto que el isocianato presenta una constante A mucho más alta que la de los otros tres. B y C tienen valores más homogéneos, aunque para el isómero **A4** son ligeramente mayores.

En realidad, la información que se puede obtener de estos valores es escasa, ya que todos los isómeros son trompos asimétricos y por tanto muy complejos de tratar desde el punto de vista teórico, por lo que el presente estudio no se detendrá en este aspecto. Únicamente, a modo de anotación, el propio isocianato podría ser aproximado a un trompo simétrico, dado que sus constantes B y C son razonablemente próximas, y en base a ello podría, quizá, estudiarse con algo más de profundidad.

Con respecto a los momentos dipolares, los cuatro isómeros poseen valores relativamente altos de esta magnitud, lo cual era esperable debido a la escasa simetría de los sistemas y a la gran cantidad de enlaces polarizados que contienen; esto asegura que las cuatro especies son activas en la región rotacional del espectro.

A continuación, se presentan también las figuras de los espectros vibracionales de los mismos cuatro isómeros, junto con las frecuencias de las tres vibraciones más intensas para cada caso. Además, se ha incluido a modo de ejemplo una tabla general de frecuencias para el isocianato de metilo. Todos estos datos han sido obtenidos por medio del análisis MP2, y por tanto los valores concretos de las frecuencias aportadas están corregidos con el factor de escala correspondiente –que varía en función del

método y base considerados, tal como se puede consultar en la base de datos del NIST (<https://cccbdb.nist.gov/vsfx.asp>), puesto que los métodos teóricos tienden, generalmente, a sobreestimar estos valores.

$$f(\text{MP2, aug-cc-pVTZ}) = 0,9529$$

A0 – Isocianato de metilo

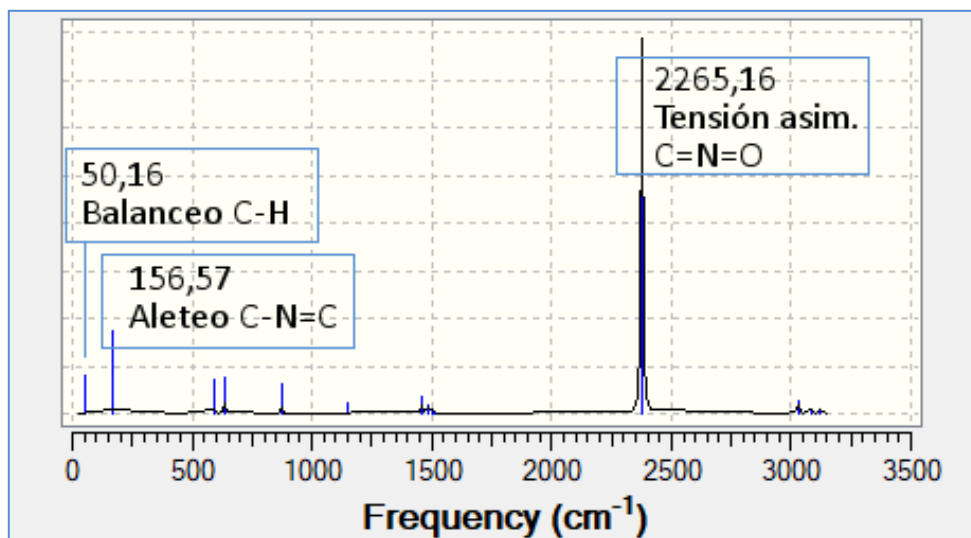


Figura 4: Espectro vibracional del isocianato de metilo. Frecuencias en cm^{-1} .

Modo	$\nu_{\text{MP2}} (\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{Escalada}} (\text{cm}^{-1})$	Asignación
1	58,81	56,04	Balanceo C-H ₃
2	176,18	167,88	Aleteo C-N=C
3	583,59	556,10	Aleteo O=C=N
4	634,34	604,46	Aleteo O=C=N
5	883,88	842,25	
6	1143,62	1089,76	
7	1165,32	1110,43	
8	1459,37	1390,63	
9	1479,38	1409,70	
10	1524,6	1452,79	
11	1530,98	1458,87	
12	2354,49	2243,59	Tensión asimétrica O=C=N
13	3083,68	2938,44	Tensión simétrica CH ₃
14	3167,6	3018,41	Tensión asimétrica CH ₃
15	3191,93	3041,59	Tensión asimétrica CH ₃

Tabla 8 Frecuencias, escaladas y sin escalar, y asignaciones para los modos normales del isocianato de metilo. Los modos no asignados corresponden a vibraciones complejas en las que se mueven varios átomos.

Esta estructura se caracteriza por un espectro sencillo, cuya única transición realmente remarcable es la tensión de los enlaces dobles carbono-nitrógeno-oxígeno. Existen

también algunas otras señales menos notables correspondientes a vibraciones de menor intensidad, la mayoría a frecuencias más bajas.

A8 – Hidroxiacetonitrilo

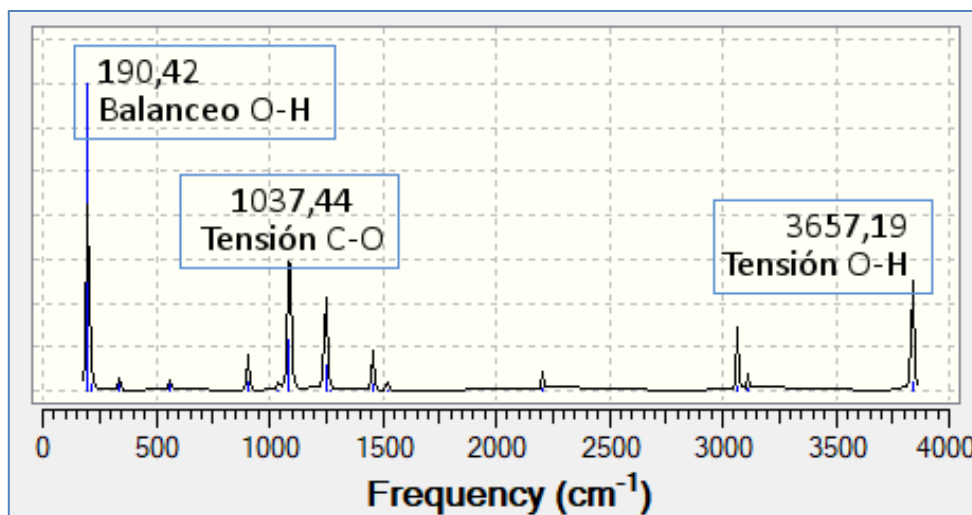


Figura 5: Espectro vibracional del hidroxiacetonitrilo. Frecuencias en cm⁻¹.

En este caso, las transiciones más notables están relacionadas con el átomo de oxígeno, quedando la tensión del triple enlace relegada a un segundo plano. En concreto, la vibración más intensa es el balanceo del O-H, seguida de la tensión C-O, y posteriormente, ya en el límite superior de frecuencias, la vibración de tensión del enlace O-H.

A4 – N-formilmetanimina

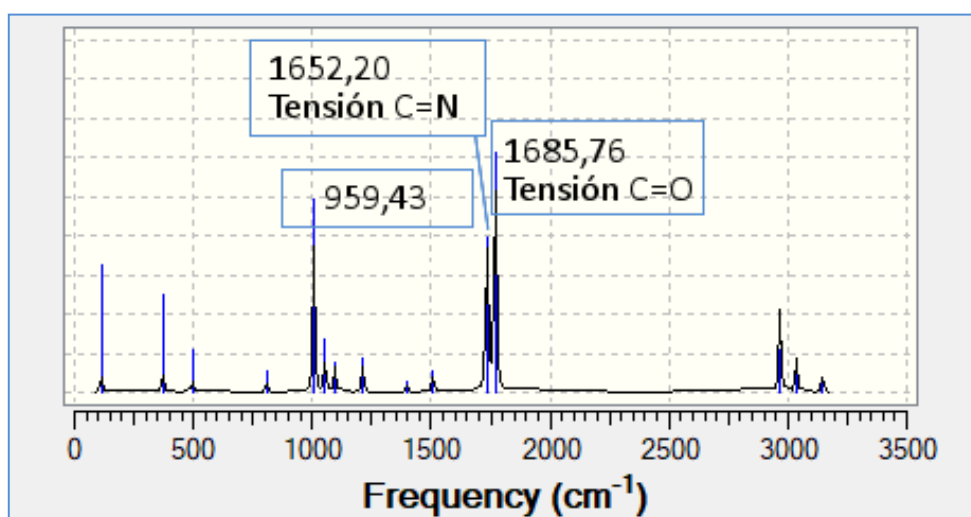


Figura 6: Espectro vibracional de la N-formilmetanimina. Frecuencias en cm⁻¹.

La transición predominante en este isómero es, como es esperable, la tensión del enlace C=O, seguida de una vibración compleja de la que participan distintos átomos de la molécula. Muy próxima en frecuencia a la vibración del C=O se encuentra también aquella del C=N. Es de interés comentar que la tensión C=O aparece

ligeramente desplazada a números de onda más bajos de lo habitual –generalmente este tipo de vibraciones suelen superar los 1700 cm^{-1} ^[36], a causa del efecto conjugativo ejercido por el enlace C=N.

A5 – Cianato de metilo

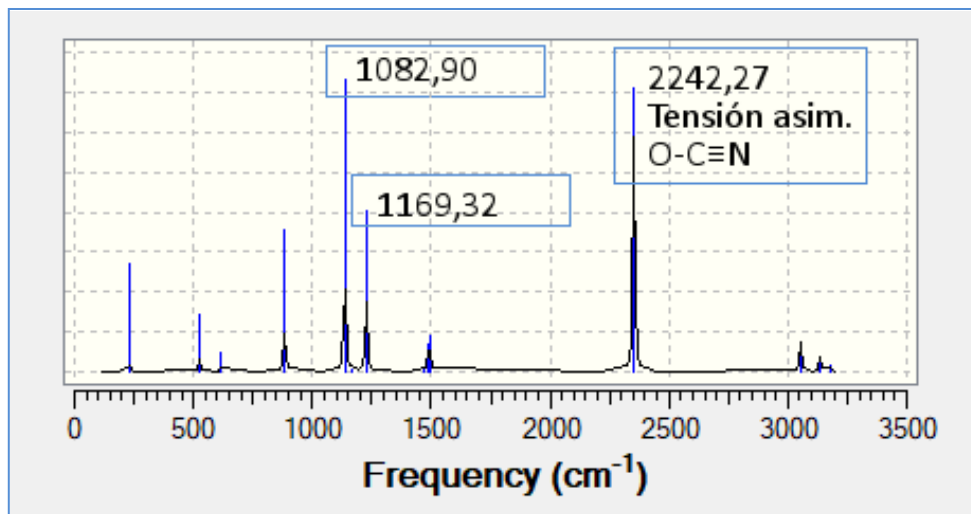


Figura 7: Espectro vibracional del cianato de metilo. Frecuencias en cm^{-1} .

El espectro de infrarrojo del cianato de metilo es visualmente similar al del isocianato, aunque más sucio en la zona de baja frecuencia. Con todo, muchas de esas señales responden a vibraciones complejas que no se pueden asignar a un único enlace. Destaca, en la segunda mitad del espectro, la señal de tensión del enlace triple carbono-nitrógeno.

5.4 – Análisis AIM

Como se ha comentado en la sección 4, el análisis por medio de la teoría de Bader de átomos en moléculas permite conocer las interacciones que enlazan los distintos átomos de la estructura, dando una idea de la naturaleza de éstas. Para ello se estudia, en cada caso, la topología de la densidad electrónica del sistema, por medio del análisis matemático de las dos primeras derivadas de la función que la representa.

Complementariamente, también pueden estudiarse el gradiente y la laplaciana de la densidad electrónica, los cuales aportan una visión cuantitativa acerca de la naturaleza de las interacciones. Resulta lógico pensar que, en un enlace covalente, la concentración de carga aumentará en la región del eje internuclear, mientras que disminuirá para el caso de un enlace que posea un carácter predominantemente iónico. El uso de la laplaciana permite, por tanto, caracterizar la ionicidad de la interacción, según sea esta negativa –caso de enlace covalente, la carga se acumula en promedio entre los átomos– o positiva –caso de enlace iónico, en el que la carga

permanece cerca de los núcleos—. Valga como ejemplo de ello la representación de la laplaciana para el isómero cíclico más estable, **3C3**, que se muestra en la **figura 8**.

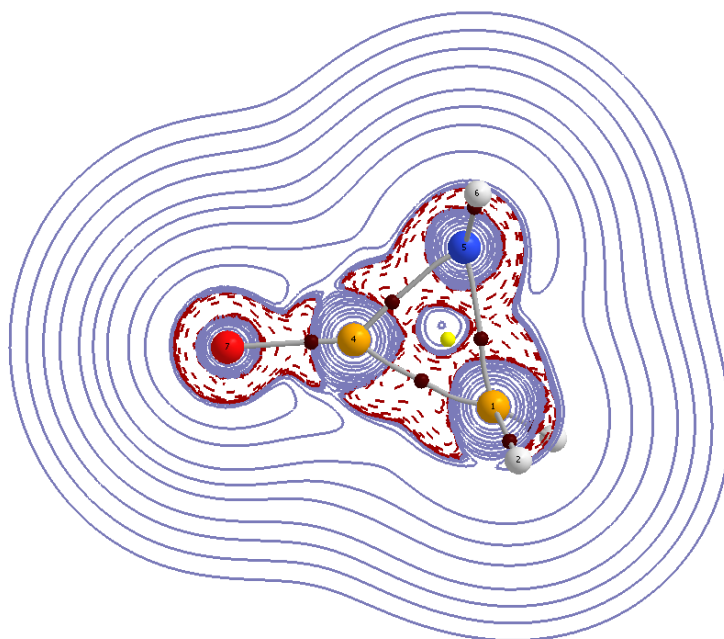
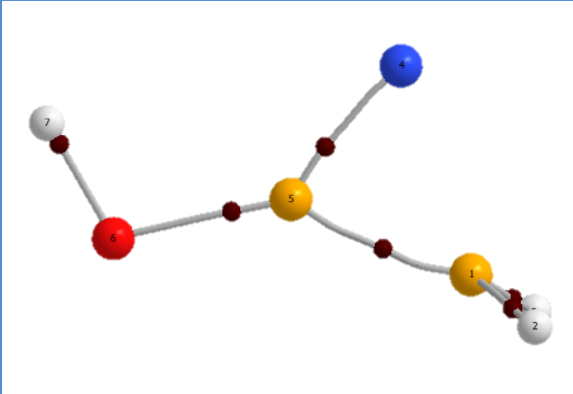
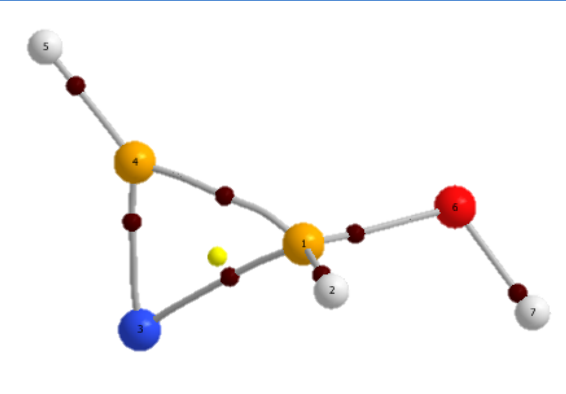
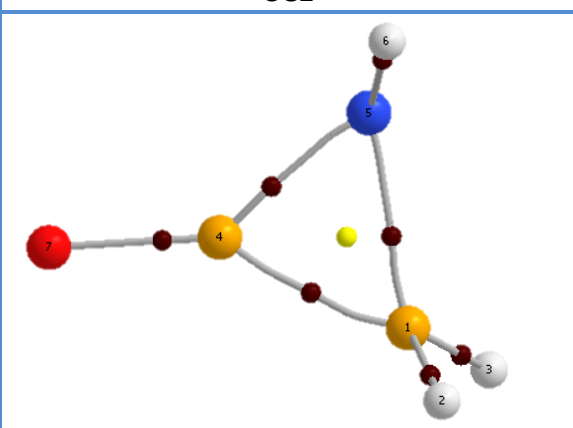
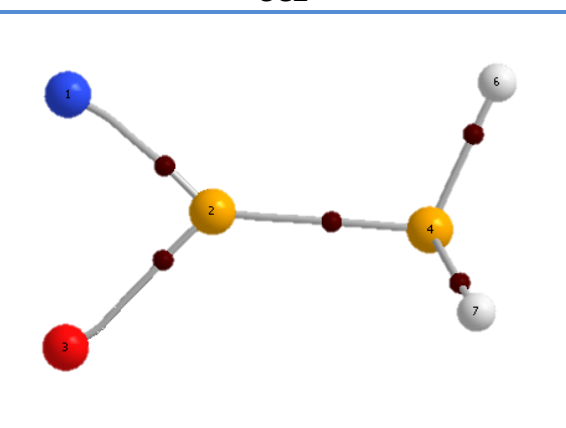
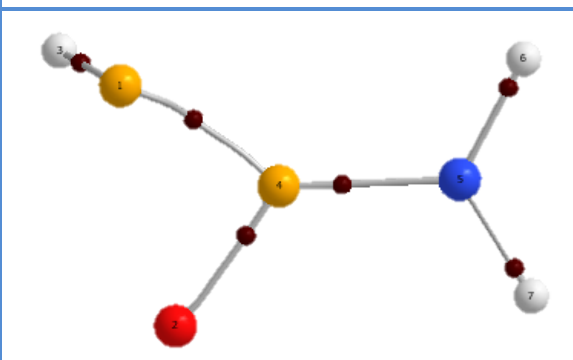
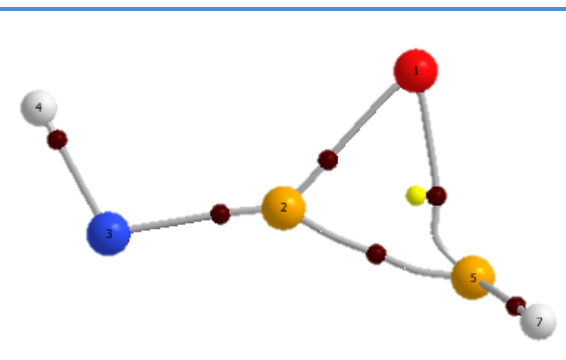
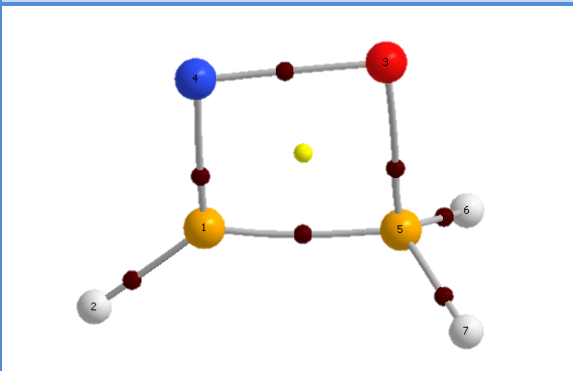
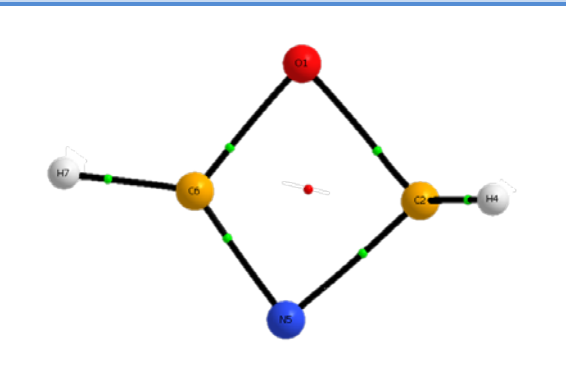


Figura 8: Representación de las curvas de nivel de la laplaciana de la densidad electrónica para el isómero cíclico **3C3**, plano C-C-O. Las líneas rojas discontinuas denotan una laplaciana negativa, y por ende, condiciones de covalencia.

No obstante, el grafo de puntos críticos ya aporta esta información de forma cualitativa –cuanto más centrado se encuentre el punto crítico entre los dos átomos que une, más marcado será el carácter covalente del enlace–, y dado que el interés de este estudio en torno a los isómeros cíclicos estriba no tanto en la naturaleza del enlace como en la presencia o ausencia del mismo, para el resto de los isómeros únicamente se presentarán, por motivos de limpieza y simplicidad visual, dichos grafos moleculares, prescindiendo de la representación de las laplacianas.

En la **tabla 9** se presentarán, por tanto, los grafos de cada una de las especies planteadas como ciclos, los cuales incluyen los puntos críticos de enlace y, en los casos correspondientes, aquellos de anillo, si realmente son estructuras cíclicas. El código de color, diferente al utilizado hasta ahora, está explicitado al final de la tabla.

Grafos de puntos críticos	
Ciclos de tres centros	
	
3C1	3C2
	
3C3	3C4
	
3C5	3C6
Ciclos de cuatro centros	
	
4C1	4C2

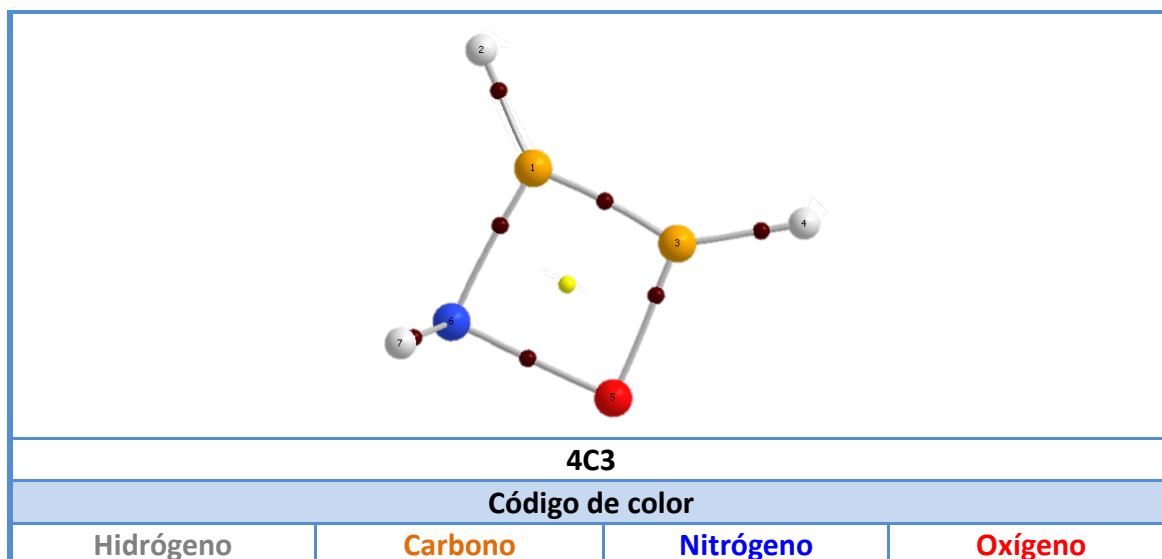


Tabla 9 Diagramas de Bader que muestran los puntos críticos de cada uno de los isómeros originalmente planteados como cíclicos.

Como se puede observar, los isómeros **3C1**, **3C4**, y **3C5** carecen de punto crítico de anillo, por lo que no son realmente especies cíclicas sino estructuras abiertas; un resultado esperable en el caso de los dos últimos isómeros, **3C4** y **3C5**, que ya en los estudios anteriores mostraban una disposición extraña para los átomos del hipotético ciclo.

Desde un punto de vista electrónico también se observa que, en general, las interacciones son de carácter covalente, salvo para el caso de enlaces puntuales O-H y N-H, que sí exhiben cierta ionicidad parcial, por lo que se espera que las especies que contengan estos enlaces presenten un carácter levemente ácido. Con todo, la liberación del protón está escasamente favorecida en el medio interestelar, por lo que esta esperable acidez es un apunte más relevante de cara a la reactividad de los sistemas involucrados que como parte de la descriptiva de los mismos.

A continuación, como muestra del potencial de esta técnica para la caracterización del enlace químico comentada anteriormente, se incluye también una tabla que especifica valores asociados a los puntos críticos de enlace del isómero cíclico más estable, **3C3**.

Especie	Enlace	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho$	$ V(r) /G(r)$	$H(r)$
	C ₁ -C ₄	0,268	-0,673	3,557	-0,276
	C ₁ -H ₂	0,292	-1,167	8,287	-0,338
	C ₁ -H ₃	0,297	-1,199	8,657	-0,345
	N-C ₁	0,220	-0,272	2,489	-0,207
	N-C ₄	0,317	-0,858	2,899	-0,453
	N-H	0,335	-1,871	9,193	-0,533
	C=O	0,430	0,005	1,998	-0,753

Tabla 10 Datos de los puntos críticos de enlace del isómero **3C3**. Todos los parámetros están dados en unidades atómicas.

Analizando los valores se puede concluir que todos los enlaces son predominante covalentes –poseen valores negativos de la laplaciana y de $H(r)$, y cocientes $|V(r)|/G(r)$ mayores de 2–; solo el enlace carbono-oxígeno parece estar en una situación intermedia, motivada quizá por la existencia de una forma resonante iónica, aunque los valores obtenidos se aproximan de forma razonable a la situación de covalencia.

6 – Conclusiones finales

Finalizado el estudio de los distintos isómeros, en esta sección se detallarán, para terminar, las conclusiones más relevantes desprendidas del mismo.

Primeramente, de los cálculos de energía se concluye que todas las especies planteadas entran en un rango de estabilidades razonablemente próximo entre sí y al valor de la del isocianato de metilo, por lo cual es esperable que cualquiera de ellas pueda estar presente en el medio interestelar, con la salvedad de las estructuras insaturadas y aquellas que no son mínimos reales. Para los dos niveles de cálculo utilizados en este estudio, DFT y MP2, la molécula más estable es el propio isocianato de metilo, seguida, a 14,69 kcal/mol en el análisis MP2, del hidroxiacetonitrilo. Tras esta, se encuentran la N-formilmetanimina y el cianato de metilo, a 22,91 kcal/mol y 27,34 kcal/mol del isocianato de metilo respectivamente, siempre según el estudio a nivel MP2. El análisis de Bader plantea además que no existen muchas especies cíclicas con esta configuración elemental, puesto que varias de las especies originalmente supuestas como tales han resultado no serlo al no presentar puntos críticos de anillo.

Con todo, como se ha comentado anteriormente, las especies más estables son las más atractivas desde el punto de vista de la búsqueda y detección, puesto que su probabilidad de hallarse en el medio interestelar es mayor. Por ello, las especies más destacables de este estudio, además del propio isocianato de metilo, son el hidroxiacetonitrilo, la N-formilmetanimina y el cianato de metilo.

En particular, analizando los datos obtenidos para las posibles reacciones de formación, sería razonable pensar que el hidroxiacetonitrilo pudiera encontrarse en regiones particularmente densas del medio interestelar –ya que la escasa densidad general de este entorno es la principal limitación de la reacción planteada, por demás termodinámicamente favorable–, y también se ha planteado una hipótesis de formación razonable del cianato de metilo. Pese a su elevado interés astrobiológico, la reacción planteada para la formación de la N-formilmetanimina no ha arrojado, sin embargo, los resultados esperados; la proximidad de éstos a la termoneutralidad hace muy difícil saber si la reacción es efectivamente viable, y responder a esa pregunta sería objeto de un estudio futuro utilizando métodos más costosos.

Por último, los parámetros espectroscópicos obtenidos para las especies destacadas hacen pensar que cualquiera de ellas podría ser detectable por medio de técnicas espectroscópicas de rotación o vibración, pero una baja abundancia relativa o el enmascaramiento de las principales señales del espectro por parte de otros compuestos de la familia o de otras familias podrían ser los principales obstáculos para su observación.

7 – Bibliografía

7.1 – Referencias

- [1] Swings, P.; Rosenfeld, L. *Astrophys. J.* **1937**, 86, 483 – 486.
- [2] McKellar, A. *Publ. Astronom. Soc. Pacific.* **1940**, 52, 187 – 192.
- [3] Douglas, A. E.; Herzberg, G. *Astrophys. J.* **1941**, 94, 381.
- [4] Cami, J.; Bernard-Salas, J.; Peeters, E.; Malek, S. A. *Science* **2010**, 329 (5996), 1180 – 1182.
- [5] Cheung, A. C.; Rank, D. M.; Townes, C. H.; Thornton, D. D.; Welch, W. J. *Nature* **1969**, 221, 626 – 628.
- [6] Turner, B. E.; Zuckerman, B.; Fourikis, N.; Morris, M.; Palmer, P. *Astrophys. J.* **1975**, 198, L125 – L128.
- [7] Cheung, A. C.; Rank, D. M.; Townes, C. H.; Thornton, D. D.; Welch, W. J. *Phys. Rev. Lett.* **1968**, 21 (25), 1701 – 1705.
- [8] Ball, J. A.; Gottlieb, C. A.; Lilley, A. E. *Astrophys. J.* **1970**, 162, L203 – L210.
- [9] Snyder, L. E.; Buhl, D.; Zuckerman, B.; Palmer, P.; *Phys. Rev. Lett.* **1969**, 22 (13), 679 – 681.
- [10] Mehringer, D. M.; Snyder, L. E.; Miao, Y. *Astrophys. J.* **1997**, 480, L71 – L74.
- [11] Hollis, J. M.; Lovas, F. J.; Remijan, A. J.; Jewell, P. R.; Ilyushin, V. V.; Kleiner, I. *Astrophys. J.* **2006**, 643, L25 – L28.
- [12] Cernicharo, J.; Heras, A. M.; Tielens, A. G. G. M.; Pardo, J. R.; Herpin, F.; Guélin, M.; Waters, L. B. F. M. *Astrophys. J.* **2001**, 546, L123 – L126.
- [13] McGuire, B. A.; Burkhardt, A. M.; Kalenskii, S.; Shingledecker, C. N.; Remijan, A. J.; Herbst, E.; McCarthy, M. C. *Science* **2018**, 359, 202 – 205.
- [14] Kuan, Y.; Charnley, S. B.; Huang, H.; Tseng, W.; Kisiel, Z. *Astrophys. J.* **2003**, 593, 848 – 867.
- [15] Snyder, L. E.; Lovas, F. J.; Hollis, J. M.; Friedel, D. N.; Jewell, P. R.; Remijan, A.; Ilyushin, V. V.; Alekseev, E. A.; Dyubko, S. F. *Astrophys. J.* **2005**, 619, 914 – 930.
- [16] Rimola, A.; Sodupe, M.; Ugliengo, P. *Astrophys. J.* **2012**, 754, 24 – 34.
- [17] Goesmann, F.; Rosenbauer, H.; Bredehöft, J. H.; Cabane, M.; Ehrenfreund, P.; Gautier, T.; Giri, C.; Krüger, H.; Le Roy, L.; MacDermott, A. J.; McKenna-Lawlor, S.; Meierhenrich, U. J.; Muñoz, G. M.; Raulin, F.; Roll, R.; Steele, A.; Steininger, H.; Stenberg, R.; Szopa, C.; Thiemann, W.; Ulamec, S. *Science*, **2015**, 349 (6247), aab0689-1 – aab0689-2.
- [18] Halfen, D. T.; Ilyushin, V. V.; Ziurys, L. M. *Astrophys. J. Lett.* **2015**, 812 L5 – L13.

- [19] Cernicharo, J.; Kisiel, Z.; Tercero, B.; Kolesniková, L.; Medvedev, I. R.; López, A.; Fortman, S.; Winnewisser, M.; de Lucia, F. C.; Alonso, J. L.; Guillemin, J. C. *Astronom. & Astrophys.* **2016**, 587, L4.
- [20] Marcelino, N.; Cernicharo, J.; Tercero, B.; Roueff, E. *Astrophys. J. Lett.* **2009**, 690, L27 – L30.
- [21] Lattanzi, V.; Thorwirth, S.; Gottlieb, C. A.; McCarthy, M. C. *Phys. Chem. Lett.* **2012**, 3, 3420 – 3424.
- [22] Schrödinger, E. *Phys. Rev.* **1926**, 28 (6), 1049 – 1070.
- [23] Gaussian 09, Revision B.01, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssel, K.; Montgomery, J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.
- [24] Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1980**, 70, 650 – 654.
- [25] Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1989**, 90 (2), 1007 – 1023.
- [26] Segal, G. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 5436 – 5439.
- [27] Bingham, R. C.; Dewar, M. J. S.; Lo, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97 (6), 1285 – 1293.
- [28] Dewar, M. J. S.; Thiel, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99 (15), 4899 – 4907.
- [29] Dewar, M. J. S.; Zoebisch, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107 (13), 3902 – 3909.
- [30] Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, 136 (3B), 864 – 871.
- [31] Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.* **1965**, 140 (4A), 1133 – 1138.
- [32] Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, 38 (6), 3098 – 3100.
- [33] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, 37 (2), 785 – 789.
- [34] Runtz, G. R.; Bader, R. F. W.; Messer, R. R. *Can. J. Chem.* **1977**, 55, 3040 – 3045.
- [35] Larsson, M.; Geppert, W. D.; Nyman, G. *Rep. Prog. Phys.* **2012**, 75, 066901.
- [36] Thompson, H. W.; Jameson, D. A. *Spectrochimica Acta* **1958**, 13 (3), 236 – 247.

7.2 – Bibliografía general

- Bertran, J.; Branchadell, V.; Moreno, M.; Sodupe, M. *Química cuántica*, **2000**
- Cramer, C. J. *Essentials of Computational Chemistry*, **2003**
- Andrés J.; Beltrán J. *Química teórica y computacional*, **2000**

8 – Listado de tablas y figuras

Tabla	Descripción	Página
1	Recopilación de todas las especies –a fecha de mayo de 2018– descubiertas en fase gas en el medio interestelar, ordenadas por número de átomos (Fuente: https://www.astro.uni-koeln.de/cdms/molecules , Universidad de Colonia).	8
2.a	Diagrama de bolas y varillas de la estructura de los distintos isómeros de cadena abierta planteados en el estudio. El código en cursiva se utilizará para identificar dichos isómeros a lo largo del mismo.	11
2.b	Diagrama de bolas y varillas de los distintos isómeros cíclicos planteados en el estudio. El código en cursiva se utilizará para identificar dichos isómeros a lo largo del mismo.	13
3.a	Listado de energías obtenidas por medio del cálculo DFT para las estructuras propuestas de cadena abierta. Se incluye el código referido en la tabla 2.a . ΔE es la energía relativa referida al producto más estable –el propio isocianato de metilo–, medida en kcal/mol.	30
3.b	Listado de energías obtenidas por medio del cálculo DFT para los isómeros cíclicos. Se incluye el código referido en la tabla 2.b . ΔE es la energía relativa referida al producto más estable –el propio isocianato de metilo–, medida en kcal/mol.	32
4.a	Listado de energías obtenidas por medio del cálculo ab initio para las estructuras propuestas de cadena abierta. Se incluye el código referido en la tabla 2.a . ΔE es la energía relativa referida al producto más estable –el propio isocianato de metilo–, medida en kcal/mol.	35
4.b	Listado de energías obtenidas por medio del cálculo ab initio para cada uno de los isómeros cíclicos. Se incluye el código referido en la tabla 2.b . ΔE es la energía relativa referida al producto más estable –el propio isocianato de metilo–, medida en kcal/mol.	37
5	Posibles reacciones de formación para los tres isómeros más estables –excluyendo al propio isocianato de metilo–. Los datos presentados para cada una de las reacciones son los valores de energía libre de Gibbs para cada especie interviniente en la reacción y el valor de incremento de energía libre de Gibbs para el proceso global.	40
6	Parámetros geométricos de interés obtenidos para los tres isómeros. Para las especies A8 y A5 no se ha medido el ángulo diedro de los átomos principales, por carecer de sentido a causa de la disposición de la estructura.	42
7	Constantes de rotación y valor del momento dipolar para las cuatro estructuras, ordenadas por estabilidad, siendo el isocianato la más estable de las cuatro y el cianato la más inestable.	43
8	Frecuencias, escaladas y sin escalar, y asignaciones para los modos normales del isocianato de metilo. Los modos no asignados corresponden a vibraciones complejas en las que se mueven varios átomos.	44
9	Diagramas de Bader que muestran los puntos críticos de cada uno de los isómeros originalmente planteados como cíclicos.	48

9	Datos de los puntos críticos de enlace del isómero 3C3. Todos los parámetros están dados en unidades atómicas.	49
----------	--	----

Figura	Descripción	Página
1	Esquema general de formación de moléculas simples en el medio interestelar. Este tipo de procesos podrían conducir a la formación de sistemas de interés biológico como la glicina –arriba a la derecha–, que sin embargo aún no ha sido detectada.	9
2	Ácido isociánico (arriba) e isocianato de metilo (abajo).	10
3	Escala de energías relativas de los seis isómeros más estables.	39
4	Espectro vibracional del isocianato de metilo. Frecuencias en cm^{-1} .	44
5	Espectro vibracional del hidroxiacetonitrilo. Frecuencias en cm^{-1} .	45
6	Espectro vibracional de la N-formilmetanimina. Frecuencias en cm^{-1} .	45
7	Espectro vibracional del cianato de metilo. Frecuencias en cm^{-1} .	46
8	Representación de las curvas de nivel de la laplaciana de la densidad electrónica para el isómero cíclico 3C3 , plano C-C-O. Las líneas rojas discontinuas denotan una laplaciana negativa, y por ende, condiciones de covalencia.	47