



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN QUÍMICA

CURSO 2021/2022

**ESTUDIO TEÓRICO DE PROPIEDADES MOLECULARES
DE LA FORMAMIDA Y EL ÁCIDO FORMÍDICO**

Autor: MARINA RIOL PARDO

Tutor/es: CARMEN LAVÍN PUENTE

ÍNDICE

1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCIÓN	2
3. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO.....	6
3.1. Objetivos.....	6
3.2. Plan de trabajo	7
4. METODOLOGÍA	8
4.1. Ecuación de Schrödinger	9
4.2. Superficie de Energía Potencial (SEP)	11
4.3. Conjuntos de funciones base	12
4.4. Métodos aproximados.....	16
4.4.1. Métodos mecano-cuánticos.....	17
4.4.2. Métodos de mecánica molecular.....	19
5. RESULTADOS.....	21
5.1. Formamida: Estructura molecular, barrera de rotación y espectro infrarrojo	21
5.1.1. Estructura molecular de la formamida	21
5.1.2. Barrera de rotación.....	25
5.1.3. Espectro infrarrojo de la formamida	30
5.2. Isómeros de la formamida	37
5.3. Propiedades moleculares del ácido formídico (NHCHOH)	44
6. CONCLUSIONES	49
7. BIBLIOGRAFÍA	51
8. LISTADO DE FIGURAS Y TABLAS.....	55
8.2. Listado de Figuras	55
8.2. Listado de Tablas.....	57

1. RESUMEN

En el presente Trabajo de Fin de Grado se ha llevado a cabo un estudio teórico de la estructura y propiedades moleculares de la formamida, que es una molécula que ha sido detectada en el medio interestelar (ISM). Es una molécula de gran interés astroquímico, capaz de formar moléculas de interés prebiótico. Más precisamente, se determinó la estructura molecular mediante métodos mecano-cuánticos *ab initio*, en concreto, se hizo uso del método Hartree-Fock, y se analizó la influencia de las bases utilizadas en los resultados obtenidos. También se determinó la barrera de rotación alrededor del enlace C-N haciendo uso del método de perturbaciones de Møller-Plesset MP2, se hizo una simulación del espectro de infrarrojo, y se calcularon los momentos de inercia y constantes rotacionales. Por otro lado, se analizó la estabilidad relativa de los isómeros de la formamida para determinar sus posibilidades de ser detectados en el medio interestelar. Se encontró que el candidato con más posibilidades era el ácido fórmico, para el cuál se realizó un estudio de su estructura, momento dipolar, espectro de infrarrojo, momentos de inercia y constantes rotacionales. Por último, para validar la calidad de los resultados obtenidos, se hizo una comparación con valores experimentales cuando estaban disponibles.

ABSTRACT

In this Final Degree Project, we have carried out a theoretical study of the structure and molecular properties of formamide, which is a molecule that has been detected in the interstellar medium (ISM). It is a molecule of great astrochemical interest, capable of forming molecules of prebiotic interest. More exactly, the molecular structure was determined by *ab initio* mechano-quantum methods, specifically, the Hartree-Fock method, and the influence of the basis used in the results obtained was analyzed. The rotation barrier around the C-N bond was also determined using the Møller-Plesset MP2 perturbation method, the infrared spectrum was simulated, and the moments of inertia and rotational constants were calculated. On the other hand, the relative stability of the formamide isomers was analyzed to determine their chances of being detected in the interstellar medium. It was found that the most likely candidate was formic acid, for which a study of its structure, dipole moment, infrared spectrum, moments of inertia and rotational constants was carried out. Finally, to validate the quality of the results obtained, a comparison was made with experimental values when available.

2. INTRODUCCIÓN

La Química Computacional aparece como nuevo campo científico a principios de la década de los setenta con la utilización de los ordenadores para resolver problemas químicos. De forma general se puede decir que, la Química Computacional “es la disciplina que comprende todos aquellos aspectos de la investigación en química que se benefician de la aplicación de las computadoras” (Cuevas, 2005). A diferencia de la Química Teórica, se centra en la obtención de resultados relevantes para los problemas químicos, no directamente en el desarrollo de nuevos métodos teóricos.

La Química Computacional tiene aplicaciones en casi todas las áreas de la Química: Química Orgánica, Química Inorgánica, Espectroscopía, Bioquímica, ..., en las que cumple dos funciones fundamentales. Por una parte, sus herramientas permiten explicar comportamientos observados experimentalmente. Por otra, la simulación computacional obtiene resultados con valor predictivo, lo que permite generar nuevo conocimiento en situaciones que no se pueden llevar a cabo mediante experimentos (Leiva y Estrin, 2011). Por ejemplo, hay casos en los que la realización del experimento puede ser muy peligrosa o imposible de llevar a cabo, o que los compuestos no puedan ser aislados y, por lo tanto, no se pueden estudiar con las técnicas habituales de laboratorio. Esto hizo cambiar el pensamiento de que para obtener conocimiento era necesario realizar experimentos, haciendo que el concepto de química como una ciencia puramente experimental perdiera cierta validez (Cuevas, 2005).

La Astroquímica es otro campo en el que la Química Computacional es una herramienta fundamental e incluso en ocasiones, insustituible en la interpretación de las observaciones astrofísicas para la detección de moléculas, debido a la dificultad de recrear las condiciones extremas del medio interestelar en el laboratorio. El medio interestelar representa un sistema óptimo para la aplicación de los métodos computacionales, ya que, en ese medio, las especies moleculares que ya existen o se forman se encuentran en unas condiciones extremas de muy bajas presiones y temperaturas por lo que se pueden tratar como moléculas aisladas.

Como ha señalado Senent (2009), los recursos computacionales, en particular, los métodos *ab initio*, son insustituibles para la Astroquímica en el caso en que las especies aún no hayan sido detectadas astrofísicamente ni a nivel de laboratorio, en situaciones en que han sido detectadas en experimentos, pero no están bien caracterizadas, ya que son inestables, de vida

media muy corta, de difícil observación o cuando varias técnicas experimentales producen resultados divergentes.

El medio interestelar contiene materia, que se compone de gas (99%) y polvo (1%), y energía entre las estrellas de una Galaxia. Por el momento, en este medio han sido detectadas más de 200 moléculas, y se espera que este número vaya aumentando. La detección de nuevas especies en el espacio ha sido impulsada debido al desarrollo de radiotelescopios modernos y métodos de interferometría. Las moléculas que se han hallado en el medio interestelar van desde moléculas diatómicas hasta fulerenos e hidrocarburos policíclicos aromáticos de más de 50 carbonos.

Las condiciones del ISM varían según la Galaxia y son extremas: baja presión (entre $1,9 \times 10^{-26}$ y $1,36 \times 10^{-22}$ atmósferas) (Swinbank et al., 2011), temperaturas extremas (entre 10 y 10^6 K) y baja densidad del medio gaseoso (entre $6,5 \times 10^{-4}$ y 10^6 partículas cm^{-3}) (Ferriere, 2001). Debido a estas condiciones tan extremas, en algunos casos, los métodos *ab initio* son insustituibles como ya se había comentado.

La formamida (NH_2CHO) fue detectada por primera vez en el espacio, en concreto, en la región de Sagitario B2 (Sgr B2), en 1971 por Rubin et al. (1971). Esta región, formada por nubes de gas y polvo, se encuentra cerca del centro galáctico y es la región de formación estelar más grande de nuestra Galaxia. El hallazgo de la formamida en esta región no sorprende porque esta región tiene una excepcional riqueza de moléculas y es por ello que es el objetivo de búsqueda de nuevas especies moleculares en la Galaxia. La formamida marcó la primera detección de una molécula interestelar que contiene los átomos carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno en la misma molécula. Aparte de formamida, en Sgr B2 también se han detectado otras moléculas como amoníaco, agua, formaldehído, metanimina, metanoato de metilo y metanol entre otros.

Thiel et al. (2017) determinaron una abundancia de formamida de $1,80 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ en Sgr B2. Este valor, comparado con el de otras moléculas que también han sido detectadas en esta región como por ejemplo H_2 ($6,00 \times 10^{22} \text{ cm}^{-2}$, Butner et al., 2007); CO ($1,00 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$, Michiyama et al., 2018); H_2CO ($1,90 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$, Persson et al., 2018) y NH_3 ($3,00 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, Goicoechea et al., 2004), indica que la abundancia de la formamida es menor con respecto a las otras moléculas, pero su presencia en Sgr B2 es bastante relevante.

Además de en la región de Sagitario B2, la formamida también se ha detectado en otras regiones de formación estelar como Orion Molecular Cloud (OMC-1), que es la región con más alta masa más cercana al sol. En esta región fue detectada por Turner (1991). En otra región de formación estelar, IRAS 16293-2422, que es un sistema binario muy estudiado debido a su riqueza en moléculas orgánicas, Kahane et al. (2013) también detectaron formamida.

López-Sepulcre et al. (2015), a partir de las observaciones obtenidas con el telescopio del Instituto de Radioastronomía Milimétrica (IRAM) ubicado en Sierra Nevada (España), detectaron la presencia de formamida en regiones de formación estelar. En su trabajo estudiaron diez protosoles de origen galáctico y extragaláctico, de los cuáles se encontró formamida en cinco. Estos autores llegaron a la conclusión que los protosoles donde no se había detectado formamida eran menos evolucionados y fríos, lo que les hizo pensar que se necesita una temperatura mínima para que la formamida se vuelva más abundante y se pueda detectar.

Por otro lado, también se ha detectado formamida en cometas del Sistema Solar como el cometa Hale-Bopp (Lis et al. 1997), los cometas C/2012 F6 (Lemmon) y C/2013 R1 (Lovejoy) (Biver et al. 2014) o el cometa 67P/Churyumov-Gerasimenko (Goesmann et al. 2015). La existencia de formamida en el gas y los hielos cometarios constituye una primera evidencia de que la formamida probablemente existió en cantidades relativamente grandes en la Nebulosa Proto-Solar, antes de la formación de los planetas del Sistema Solar (López-Sepulcre et al., 2019).

La formación de formamida en el ISM ha sido objeto de un gran número de estudios. López-Sepulcre et al. (2015) sugieren que se forma en la superficie de los granos de polvo de ácido isociánico (HNCO) que está presente en las nubes moleculares. Este proceso se lleva a cabo mediante un proceso de hidrogenación haciendo que la molécula permanezca unida al grano de polvo hasta que alcance una determinada temperatura y en ese momento es cuando se producirá el proceso de sublimación. Este proceso normalmente ocurre cuando la protoestrella se encuentra en una etapa avanzada de su evolución.

De todas las moléculas orgánicas descubiertas en el espacio hasta ahora, la formamida es bastante prometedora cuando se trata de abordar la cuestión del origen de la vida en nuestro planeta, ya que probablemente jugó un papel importante, debido a varias razones:

- Tiene un grupo funcional amida (N-C(=O)), el cual es necesario para formar cadenas de aminoácidos y formar proteínas.
- Ha sido identificada como un precursor clave de una gran variedad de moléculas prebióticas, de hecho, en presencia de una fuente de energía, promueve la síntesis de adenina, guanina, citosina y uracilo, que son las cuatro nucleobases del ARN, pero también es un precursor de los ácidos carboxílicos, aminoácidos y azúcares. Otro compuesto de interés prebiótico que se forma a partir de la formamida es la urea.
- La formamida es líquida en condiciones típicas de temperatura y presión de la superficie terrestre. Esto la convierte en un solvente alternativo al agua en los primeros momentos de la química prebiótica, ya que el agua puede hidrolizar rápidamente los ácidos nucleicos y las proteínas.
- Es la molécula más simple que contiene un enlace peptídico y, debido a esto, es reactiva en los sitios amino y carbonilo haciendo que sea importante en la síntesis de biomoléculas prebióticas.

En este Trabajo de Fin de Grado se ha realizado un estudio teórico de la estructura molecular, barrera de rotación alrededor del enlace C-N, simulación del espectro de infrarrojo y cálculo de los momentos de inercia y constantes rotacionales para la molécula de formamida, de gran interés astroquímico. Por otro lado, se realizó un estudio de la estabilidad relativa de los isómeros de la formamida para analizar cuál de ellos tiene más posibilidades de estar presente en el medio interestelar. Para este candidato, se determinó sus estructura, momento dipolar y espectro de infrarrojo. Todo ello se ha realizado haciendo uso del método Hartree-Fock y de la teoría de perturbaciones de Møller-Plesset de segundo orden (MP2).

3. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

3.1. Objetivos

El objetivo general de este Trabajo de Fin de Grado es determinar la estructura molecular y propiedades de la formamida, molécula detectada en el medio interestelar, y de sus isómeros (ácido formídico, formaldoxima, nitrosometano, N-óxido de metanimina y 1,2-oxaziridina), mediante el uso de métodos mecano-cuánticos. Los objetivos específicos se muestran a continuación:

- ❖ Determinar la estructura molecular de la formamida haciendo uso del método de Hartree-Fock y analizar la influencia de la base empleada en los resultados.
- ❖ Calcular la barrera de rotación alrededor del enlace C-N de la formamida a través de dos estados de transición utilizando el método de perturbaciones de Møller-Plesset MP2.
- ❖ Simular el espectro infrarrojo de la molécula de formamida y compararlo con espectros experimentales.
- ❖ Calcular los momentos de inercia y constantes rotaciones para la formamida.
- ❖ Determinar la estabilidad relativa de los isómeros de la formamida y analizar cuál de ellos presenta más posibilidades de estar presente en el medio interestelar.
- ❖ Determinar la estructura, momento dipolar, espectro de infrarrojo, momentos de inercia y constantes rotacionales del isómero de la formamida candidato para la búsqueda de moléculas de interés astroquímico.

3.2. Plan de trabajo

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

- ❖ Consulta de bibliografía en artículos de investigación, libros, ...

- ❖ Profundización en el uso del programa de cálculo HyperChem.
- ❖ Optimización de la geometría de la formamida con el método Hartree-Fock y diferentes bases.

- ❖ Determinación de la barrera rotacional de la formamida.

- ❖ Análisis vibracional y simulación del espectro de infrarrojo de la formamida.

- ❖ Optimización de las diferentes estructuras de los isómeros de la formamida.

- ❖ Cálculo de las energías absolutas y relativas de los isómeros con el método Møller-Plesset MP2.

- ❖ Cálculo de propiedades estructurales y espectroscópicas del isómero de la formamida siguiente en energía.

- ❖ Evaluación de la calidad de los resultados obtenidos mediante la comparación con resultados experimentales.

- ❖ Elaborar las conclusiones.

- ❖ Redactar la memoria final.

4. METODOLOGÍA

La química computacional se centra en la obtención de resultados relevantes para los problemas químicos, no directamente en el desarrollo de nuevos métodos teóricos. Los temas que se suelen investigar mediante la química computacional son: geometría molecular (longitudes y ángulos de enlace), energías de las moléculas, momentos dipolares, reactividad química (estados de transición, sitios nucleofílicos y electrofílicos para poder predecir donde atacará una molécula), propiedades espectroscópicas y propiedades termodinámicas (entalpías, energías libres, capacidades caloríficas, constantes de equilibrio). La química computacional nace con la necesidad de comprender los aspectos que no se pueden resolver mediante la práctica como por ejemplo conocer los estados intermediarios en reacciones que se realizan rápidamente o conocer el comportamiento de un material a temperaturas muy altas que no son capaces de ser alcanzadas en un laboratorio. (Cataldi et al., 2009)

La química computacional abarca un amplio rango de métodos que pueden dividirse en dos categorías:

- ❖ Mecánica molecular: Aplica las leyes de la mecánica clásica a los núcleos de la molécula sin considerar explícitamente los electrones. Trata la molécula como una colección de esferas, que son los átomos, unidas mediante muelles, que representan los enlaces.
- ❖ Mecánica cuántica: Se basa en la ecuación de Schrödinger para describir el comportamiento molecular con un tratamiento explícito de la estructura electrónica.

En esta sección se analiza la ecuación de Schrödinger para sistemas moleculares, se describen brevemente los métodos más utilizados en química computacional, y se indican los métodos y bases empleados en este trabajo. Para realizar esta sección se ha hecho uso de los siguientes libros de texto: Atkins y de Paula (2008), Bertran et al. (2002), Jensen (1999), Levin (2004) y Lewards (2011).

4.1. Ecuación de Schrödinger

El comportamiento de las moléculas, debido a su naturaleza microscópica, viene dado por las leyes de la Mecánica Cuántica. La ecuación principal de la Mecánica Cuántica es la ecuación de Schrödinger cuya resolución es el objetivo en los métodos basados en la mecánica cuántica.

El operador Hamiltoniano \hat{H} , que recibe su nombre en honor al matemático del siglo XIX William Hamilton, juega un papel fundamental en la mecánica cuántica. En las moléculas hay varios electrones y núcleos. El Hamiltoniano total contiene los términos cinéticos de los electrones y los núcleos, y los términos potenciales correspondientes a interacciones entre electrones y núcleos, entre electrones entre sí y entre núcleos entre sí. La expresión del Hamiltoniano total es la siguiente:

$$\hat{H}_{total} = \hat{T}_{elec} + \hat{T}_{nucl} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \quad (1)$$

donde \hat{T}_{elec} es el operador de energía cinética para los electrones, \hat{T}_{nucl} es el operador de la energía cinética para los núcleos, \hat{V}_{ne} es la energía potencial entre los núcleos y los electrones, \hat{V}_{ee} es la energía potencial de repulsión de los electrones y \hat{V}_{nn} es la energía potencial de repulsión entre los núcleos.

La expresión explícita del operador Hamiltoniano de un sistema molecular en unidades atómicas es:

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

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

La función de onda total depende de la posición de los núcleos (R) y de las coordenadas de los electrones (r) de forma que:

$$\hat{H}\psi(R, r) = E\psi(R, r) \quad (3)$$

Cuando se resuelve la ecuación de Schrödinger se obtiene la energía y la función de onda, que son los parámetros clave en el estudio computacional de un sistema. El problema está en que esta ecuación no tiene solución exacta, y para resolverla es necesario llevar a cabo aproximaciones. En los únicos casos donde se puede obtener una solución exacta de la ecuación

de Schrödinger es para los átomos que tienen un electrón, como son el átomo de hidrógeno y los átomos hidrogenoides.

Una aproximación fundamental en la aplicación de la mecánica cuántica al estudio de moléculas es la aproximación de Born-Oppenheimer, que fue propuesta por Max Born y J. Robert Oppenheimer en 1927. Esta aproximación se basa en la gran diferencia que existe entre la masa de los electrones y la de los núcleos, es decir, los núcleos son mucho más pesados que los electrones, y esto va a hacer que los núcleos se muevan más lentamente durante el movimiento de los electrones. Se demostró que el tratar los movimientos electrónicos y nucleares por separado era una aproximación muy buena y para la mayoría de los sistemas introduce unos errores muy pequeños.

En la aproximación de Born-Oppenheimer, se considera que los núcleos permanecen fijos durante el movimiento electrónico. Por tanto, puede despreciarse el término \hat{T}_{nucl} en la ecuación 1 y tomar como constante el término de la repulsión internuclear \hat{V}_{nn} , ya que la distancia entre los núcleos es fija.

Para una configuración fija de los núcleos, el hamiltoniano se simplifica y adopta la forma:

$$\hat{H}_{elec} = \hat{T}_{elec} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \quad (4)$$

Una vez realizada la aproximación de Born-Oppenheimer, la ecuación de Schrödinger electrónica se puede escribir como:

$$\hat{H}_{elec}\psi_{elec}(R, r) = E_{elec}\psi_{elec}(R, r) \quad (5)$$

cuyas soluciones son las funciones de onda $\psi_{elec}(R, r)$ y las energías electrónicas $E_{elec}(R)$ para una determinada configuración nuclear.

La ecuación de Schrödinger electrónica se resuelve para un gran número de configuraciones nucleares fijas, obteniendo así la dependencia de la energía electrónica con la posición de los núcleos. El valor de estas energías para todas las configuraciones nucleares posibles se conoce como superficie de energía potencial (SEP).

4.2. Superficie de Energía Potencial (SEP)

El concepto de superficie de energía potencial procede de la resolución de la ecuación de Schrödinger electrónica planteada considerando la aproximación de Born-Oppenheimer, como se ha visto en el apartado anterior. El conocimiento y análisis de la SEP resulta de importancia en el estudio del movimiento que realizan los núcleos.

Hay un problema en cuanto a la determinación de esta superficie de energía potencial, y es que tiene unas elevadas dimensiones. Usando coordenadas cartesianas, la dimensión de un sistema de N átomos es de $3N$. Si se usan coordenadas internas se pueden eliminar las traslaciones y las rotaciones globales del sistema. La situación de esta forma no mejoraría mucho ya que ahora el número total de dimensiones sería $3N-6$ (para moléculas no lineales).

El cálculo de la SEP implicaría un número muy elevado de cálculos electrónicos, ya que no se posee una expresión analítica para determinarla. Hay un caso en el cual es posible determinar esta SEP y es para los sistemas muy pequeños, estos sistemas tienen la ventaja de que permiten visualizar las superficies, y de esta forma se puede extrapolar al comportamiento de los sistemas más complejos.

En estas superficies se pueden encontrar puntos estacionarios, que son aquellos puntos en los cuales las derivadas primeras de la energía respecto a las coordenadas son todas nulas, lo que es lo mismo, que tiene gradiente nulo. Existen dos tipos de puntos estacionarios:

- ❖ Mínimos: son puntos estacionarios en los cuales al diagonalizar la matriz de derivadas segundas (o Hessiano) de la energía se obtienen todos los valores propios positivos.
- ❖ Puntos de ensilladura: son los análogos a los mínimos, pero en este caso al diagonalizar la matriz se obtiene un solo valor propio negativo. A estos puntos se les suele denominar puntos de ensilladura de primer orden, si tienen dos valores propios negativos y el resto positivos son puntos de ensilladura de orden dos. Aunque existen más puntos de ensilladura, y de forma genérica se les denomina de orden n . Desde el punto de vista químico los más interesantes son los puntos de ensilladura de primer orden.

4.3. Conjuntos de funciones base

En los cálculos mecano-cuánticos se necesitan un conjunto de funciones base para poder representar los orbitales moleculares. En 1951 Roothaan demostró que la manera más conveniente de expresar los orbitales moleculares (OM) es mediante combinaciones lineales de un conjunto de funciones base. Un conjunto de funciones base completo significa que se debe usar un número infinito de funciones, lo cual es imposible en los cálculos reales. Se puede pensar en un OM como una función en el sistema de coordenadas infinitas que abarca el conjunto de bases completo. Cuando se utiliza un conjunto de bases finitas, solo se pueden representar los componentes del OM a lo largo de los ejes de coordenadas correspondientes a las funciones de base seleccionadas.

Se van a considerar dos tipos de funciones base (también llamados orbitales atómicos, OA) comúnmente utilizados en cálculos de estructuras electrónicas, y estos son: orbitales de Slater (STO) y orbitales Gaussianos (GTO).

❖ Orbitales de Slater (STO)

Los orbitales de Slater, STO (*Slater Type Orbitals*) se definen de la siguiente forma:

$$\phi_{nlm_l}^{STO} = N_{\zeta} r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_l^{m_l} \quad (6)$$

siendo ζ un parámetro que se puede determinar variacionalmente, N_{ζ} es la constante de normalización, $Y_l^{m_l}$ representa a los armónicos esféricos y r es la distancia que hay entre el núcleo y el electrón.

Los orbitales de Slater difieren de los hidrogenoides en que el término polinómico r ha sido reemplazado por una única potencia de r , pero mantiene el término exponencial. Otra diferencia con los orbitales hidrogenoides es que los de Slater no son ortogonales debido a que no presentan nodos en la función de distribución radial.

La dependencia exponencial asegura una convergencia bastante rápida con un número creciente de funciones, pero el cálculo de integrales de dos electrones de tres y cuatro centros no se puede realizar analíticamente. Por ello su uso ha sido limitado debido a que las integrales son de difícil resolución.

Los orbitales de Slater se utilizan principalmente para sistemas atómicos y diatómicos donde se requiere una alta precisión, y en métodos semiempíricos donde se desprecian todas las integrales de tres y cuatro centros.

❖ Orbitales Gaussianos (GTO)

Los orbitales Gaussianos, GTO (*Gaussian Type Orbitals*) se pueden definir en términos de coordenadas polares o cartesianas.

- Coordenadas polares:

$$\phi_{nlm_l}^{GTO} = N_\alpha r^{n-1} e^{-\alpha r^2} Y_l^{m_l} \quad (7)$$

donde α es un parámetro variacional, N_α es la constante de normalización, $Y_{l,m}$ representa a los armónicos esféricos y r es la distancia que hay entre el núcleo y el electrón.

- Coordenadas cartesianas:

$$\chi_{\zeta, l_x, l_y, l_z}(x, y, z) = N x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} e^{-\zeta r^2} \quad (8)$$

La suma de l_x , l_y y l_z determina el tipo de orbital.

Estos orbitales difieren de los de Slater en la forma de la función exponencial, ya que en los Gaussianos la exponencial está como r^2 haciendo que se parezcan menos a los orbitales hidrogenoides y, por lo tanto, también difieren de los de Slater. Pero, estos orbitales de manera similar a los de Slater no son ortogonales.

En la figura 1 se representa una comparación de los orbitales STO y GTO. Se observa que la función Gaussiana decrece más rápidamente que la de Slater. La función Gaussiana en los puntos más cercanos al núcleo no se obtienen buenos resultados.

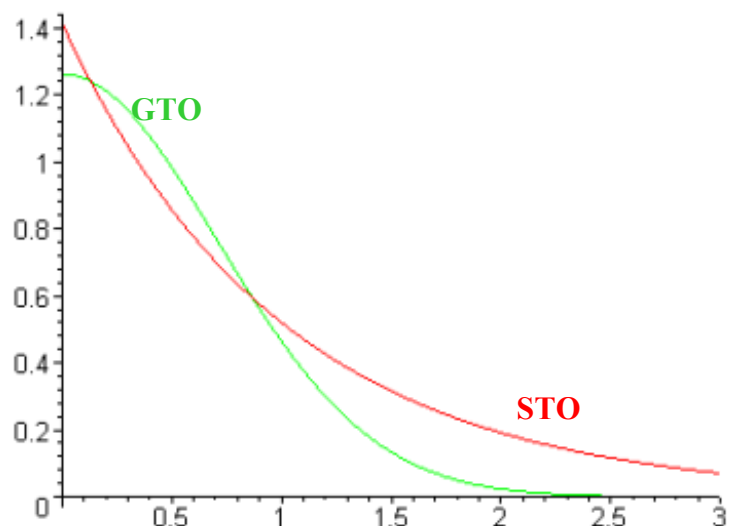


Figura 1. Comparación de los orbitales Gaussianos (GTO) y los orbitales de Slater (STO) de una forma gráfica.

Tanto los STO como los GTO se pueden elegir para formar una base completa, pero las consideraciones anteriores indican que se necesitan más GTO para lograr una cierta precisión en comparación con los STO. El aumento en el número de funciones de base GTO está compensado ya que para este tipo de orbitales es posible la resolución de integrales, ya que son mucho más sencillas que para el caso de los orbitales de Slater. Los GTO son los preferidos y se utilizan casi universalmente como funciones básicas en los cálculos de estructuras electrónicas.

Otro tipo de orbitales que también se utilizan son los denominados orbitales Gaussianos Contractos (CGTO), que surgen para intentar resolver el problema que hay en cuanto a la representación de una sola función Gaussiana de un orbital atómico, ya que esta representación es bastante pobre. Estos orbitales se van a expresar como combinación lineal de funciones gaussianas con distintos exponentes, g_p^{GTO} , a estas funciones se las llama funciones primitivas. Cuantas más funciones participen, los resultados que se obtienen serán mejores. La expresión de este tipo de orbitales es:

$$\phi^{CGTO} = \sum d_p g_p^{GTO} \quad (9)$$

Los coeficientes se determinan para cálculos atómicos y sus valores se mantienen fijos en los cálculos moleculares.

Al usar estos orbitales gaussianos contractos lo que ocurre es que aumenta de una forma considerable el número de orbitales que hay que calcular. Aún con esta pequeña desventaja que pudieran tener sigue siendo mejor usar este tipo de orbitales porque el cálculo de las integrales es rápido.

Hasta ahora se ha discutido sobre el tipo de funciones que son más convenientes de utilizar y a continuación, vamos a definir dos tipos de bases que la utilización de una u otra dependerá de la precisión que se necesite:

- ❖ Base mínima: es la más sencilla y en ella se utiliza una función de base para cada orbital atómico que pertenezca a las capas ocupadas en el estado fundamental del átomo correspondiente. Este tipo de bases proporcionan resultados que son poco satisfactorios, para mejorar estos resultados se necesita ampliar el número de funciones de base. Un ejemplo de base mínima es la base STO-3G, que es la más común, donde el número 3 nos indica el número de gaussianas primitivas utilizadas en cada función contraída.

 - ❖ Base extendida: este tipo de bases se utilizan para mejorar los resultados de las bases mínimas, que como habíamos dicho se obtenían resultados poco satisfactorios. Para poder extender una base hay dos criterios:
 - Aumentar el número de funciones de base que se utilizan para representar cada orbital ocupado. Cuando se usan dos funciones de base distintas para cada orbital tenemos una base *doble- ζ* (por ejemplo, la base 6-31G). También existen bases *triples- ζ* , *cuádruples- ζ* ... en las cuales se va añadiendo cada vez una función adicional para representar cada orbital atómico. Los exponentes de estas funciones se determinan a partir de cálculos atómicos y se mantienen fijos en el cálculo de la molécula. Por otro lado, los coeficientes correspondientes se optimizan en el cálculo molecular y son parámetros variacionales en el cálculo.
- Existe otro tipo de bases extendidas que se denominan bases extendidas de valencia y en las cuales el desdoblamiento de las funciones de base puede aplicarse a todos los orbitales atómicos o únicamente a los orbitales de valencia.

➤ Introducir funciones de polarización y funciones difusas.

- Funciones de polarización: introducen funciones que representan orbitales desocupados en el estado fundamental del átomo. La incorporación de estas funciones hace que se pueda describir la polarización de la densidad electrónica alrededor de un núcleo como consecuencia de la formación del enlace.

Estas funciones consisten en representar orbitales atómicos con un número cuántico “ l ” superior al de los orbitales de valencia del átomo.

Las funciones de polarización se representan con el símbolo “*”. Estas bases sirven para describir correctamente los cambios de densidad electrónica de un átomo en su entorno molecular. Suelen estar descritas por una sola Gaussiana. Unos ejemplos de este tipo de funciones son: 6-31G* y 6-31G**.

- Funciones difusas: son funciones con el mismo número cuántico angular que las de la capa de valencia, pero más extendidas en el espacio, que es lo mismo que decir que son funciones Gaussianas con exponentes más pequeños (tipo s y p). Estas funciones se representan con el símbolo “+”, y son importantes para describir sistemas en los que hay una expansión de la distribución electrónica, un ejemplo son los aniones. Unos ejemplos de este tipo de funciones son: 6-31+G y 6-31++G**.

4.4. Métodos aproximados

Los métodos aproximados se utilizan cuando no es posible resolver la ecuación de Schrödinger, que es la que contiene toda la información acerca de los sistemas de interés químico, como ya se ha comentado anteriormente. A lo largo del tiempo se han desarrollado muchos métodos aproximados para suplir las necesidades de la Química Computacional.

Como se mencionó anteriormente, se distinguen principalmente dos grandes métodos, el método de mecánica-cuántica y el de mecánica molecular.

4.4.1. Métodos mecano-cuánticos

Se trata de buscar soluciones aproximadas para la ecuación de Schrödinger. Son los métodos de mayor potencia y variedad. En los métodos mecánico-cuánticos se distinguen tres métodos.

- ❖ Métodos semiempíricos: estos métodos se han desarrollado con el objetivo de poder estudiar sistemas de interés químico a un coste computacional mucho menor del que implica la utilización de métodos *ab initio*. La mayoría de estos métodos se basan en aproximaciones. La primera es que, solo se consideran los electrones de valencia que son los responsables de las propiedades químicas de los elementos. La segunda consiste en que los orbitales atómicos de valencia de cada átomo se representan mediante una base mínima de orbitales de Slater. La utilización de métodos semiempíricos ha permitido el estudio de sistemas relativamente grandes. Fueron originalmente desarrollados para moléculas orgánicas conjugadas y después se extendieron para abarcar a todas las moléculas. Pero debido al número de parámetros ajustables que estos métodos implican, la fiabilidad de los resultados es baja. En cambio, su uso sigue siendo necesario para estudiar sistemas grandes como biomoléculas.

A continuación, se indican algunos métodos semiempíricos: Complete Neglect of Differential Overlap (CNDO) que el más antiguo. Más tarde surgió el Intermediate Neglect of Differential Overlap (INDO). Moderate Neglect of Differential Overlap (MNDO) fue un perfeccionamiento del INDO y a partir del MNDO se desarrolló AM1 (Austin Model 1) y PM3 (Parametrization Method 3). Estos tres últimos, MNDO, AM1 y PM3 son muy utilizados en la química computacional.

- ❖ Métodos del funcional de densidad (DFT): estos métodos permiten calcular la energía electrónica en términos de la densidad electrónica ρ de un sistema incluyendo la correlación electrónica, no se intenta calcular la función de onda molecular.

Los métodos del funcional de la densidad se basan en el teorema de Pierre Hohenberg y Walter Kohn formulado en el año 1964, en el cual se establece que la energía y todas las propiedades de la molécula en el estado fundamental están determinadas únicamente por la densidad de probabilidad electrónica $\rho(x,y,z)$ del estado fundamental.

Esto quiere decir que la energía es un funcional de la densidad y se va a expresar de la siguiente manera:

$$E(\rho) = T(\rho) + E_{en}(\rho) + E_{ee}(\rho) \quad (10)$$

siendo $T(\rho)$ la energía cinética, $E_{en}(\rho)$ la energía de interacción electrón-núcleo y $E_{ee}(\rho)$ la energía de la interacción electrón-electrón.

También se puede expresar de forma más simplificada:

$$E_{ef} = E_{ef}[\rho] \quad (11)$$

donde E_{ef} es la energía en el estado fundamental y los corchetes indican la relación funcional.

Un ejemplo sería el funcional B3LYP que es un funcional híbrido, ya que lo que hace es mezclar funcionales que dependen de la densidad con una expresión de Hartree-Fock. Fue uno de los primeros métodos DFT que supuso una mejora significativa con respecto a Hartree-Fock, y este funcional es más rápido que los métodos *post* Hartree-Fock que se describen a continuación.

❖ Métodos *ab initio*:

Los métodos *ab initio* no emplean datos experimentales en el cálculo, sino que utilizan aproximaciones matemáticas. También emplean el Hamiltoniano molecular.

El cálculo *ab initio* más simple es el método de Hartree-Fock (HF). En este método, la función de onda es un producto antisimetrizado de espín-orbitales y se utiliza el método variacional para calcular la energía.

Se ha de tener en cuenta que el término *ab initio* no garantiza una gran exactitud de los resultados, por ejemplo, con el método Hartree-Fock se obtienen energías de disociación molecular muy inexactas. En las funciones de onda de Hartree-Fock no se tiene en cuenta las correlaciones instantáneas en el movimiento de los electrones, produciéndose un error que se llama energía de correlación. La correlación electrónica es el fenómeno en el cual los electrones se repelen mutuamente y correlacionan sus movimientos para evitar estar próximos entre sí.

El cálculo de propiedades moleculares con gran exactitud requiere mejorar la función de onda de Hartree-Fock incluyendo la correlación electrónica. Para ello, se han propuesto diferentes métodos, que toman como punto de partida la función de Hartree-Fock, por lo que

se denominan métodos post-Hartree-Fock. Uno de ellos es el método de interacción de configuración (CI), es un método variacional en el que cada orbital molecular se escribe como una combinación lineal de las funciones base. Estos cálculos son difíciles ya que requieren combinaciones lineales de miles o incluso millones de funciones de estado para obtener una representación lo más precisa posible de la función de onda.

Otro método post-Hartree-Fock, es el método de perturbaciones de Møller-Plesset (MP), basado en la teoría de perturbaciones clásica. En este método, se toma el Hamiltoniano como suma del Hamiltoniano no perturbado y una perturbación. La función de onda sin perturbar es la función de onda Hartree-Fock y la energía exacta se expresa como suma de infinitas contribuciones. Aplicando la perturbación de primer orden, MP1, se obtiene exactamente la energía Hartree-Fock. Para introducir correlación electrónica hay que aplicar perturbación de segundo orden, MP2.

Esta teoría, al no ser un método variacional, no da cotas superiores de la energía, sino solamente aproximaciones sucesivamente mejoradas. La limitación más importante de los métodos perturbacionales es que, para poder obtener resultados fiables, la función de Hartree-Fock debe ser una buena aproximación de la función real, es decir, la perturbación debe ser pequeña. Cabe señalar que los cálculos MP2 en sistemas de tamaño moderado (~150 funciones de base) requieren el mismo esfuerzo que un cálculo Hartree-Fock.

4.4.2. Métodos de mecánica molecular

Los métodos de mecánica molecular (MM) no son mecano-cuánticos porque no usan ni operadores Hamiltonianos ni funciones de onda. En estos métodos se considera a la molécula como una colección de esferas que se corresponden con los átomos, que a su vez están unidas mediante muelles, que representan los enlaces.

Con estos métodos se pueden estudiar moléculas orgánicas y organometálicas muy grandes, de hasta 10^4 átomos. Son muy utilizados en el cálculo de propiedades de moléculas biológicas. Un inconveniente que tienen este tipo de métodos es que no permiten tratar reacciones químicas en las que se rompan enlaces.

Se han desarrollado versiones que combinan los métodos de la mecánica cuántica y la mecánica molecular, como por ejemplo QM/MM. Un ejemplo sería para tratar una reacción de catálisis enzimática por el método mencionado anteriormente, en el cual se utiliza un método mecano-cuántico para tratar el sitio activo de la enzima y se utiliza mecánica molecular para el resto de la enzima.

En el estudio de las propiedades moleculares presentadas en este trabajo se ha utilizado el método Hartree-Fock y el método de perturbaciones de Møller-Plesset MP2, y las bases 6-31G, 6-31G**, 6-311G** y 6-311++G**. Los cálculos se han realizado con el programa HyperChem,

5. RESULTADOS

En esta sección se presentan los resultados del estudio teórico de la formamida y sus isómeros que se realizó en este trabajo. La sección se divide en tres apartados: en el primero se determina la estructura molecular y propiedades espectroscópicas de la formamida; en el segundo se estudia la estabilidad de sus isómeros con el fin de analizar su posible presencia en el medio interestelar y, por último, el tercer apartado se centra en las propiedades moleculares del isómero con más posibilidades de ser detectado en dicho medio.

5.1. Formamida: Estructura molecular, barrera de rotación y espectro infrarrojo

La formamida (CHONH_2) es la molécula más simple que contiene la unidad OCNH , característica del enlace peptídico. En la figura 2 se muestra la molécula con los átomos de hidrógeno numerados para facilitar la descripción de sus parámetros geométricos.

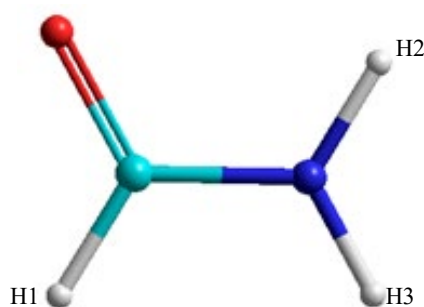


Figura 2. Molécula de formamida con la asignación de los átomos de hidrógeno. Código de color: rojo/O, blanco/H, azul claro/C y azul oscuro/N. Molécula representada mediante la representación de bolas y sticks.

5.1.1. Estructura molecular de la formamida

El estudio teórico de la formamida se ha realizado comenzando con la optimización de su geometría con el método Hartree Fock. Para llevar a cabo este, estudio se han utilizado cuatro bases: 6-31G, 6-31G**, 6-311G** y 6-311++G**, en ellas se va aumentando el nivel de cálculo.

Los cálculos HF con todas las bases empleadas en este trabajo predicen que la formamida tiene simetría C_s . Esto indica que, en su geometría de equilibrio, la molécula es plana.

A lo largo de los años, ha habido discrepancias sobre la planaridad de la molécula de formamida. En los trabajos de Kromhout y Moulton (1956) y Kurland y Wilson (1957) determinaron de manera experimental que la formamida era plana. Mientras que en otro estudio experimental realizado por Costain y Dowling (1960) obtuvieron una formamida no plana. Más adelante, Hirota et al (1974) analizaron un espectro de microondas de la formamida obteniendo que tampoco era plana, esto mismo también obtuvo Carlsen et al. (1979) pero de forma teórica con un conjunto de bases no polarizadas en el nivel SCF. En otro estudio teórico, pero este en el nivel MP2 y con funciones de polarización, realizado por Tsuzuki y Tanabe (1991) se obtuvo una formamida plana. Burton et al. (1993) realizaron un estudio teórico donde se llegó a la conclusión que, los cálculos *ab initio* de alto nivel que se utilizaron demostraron que cualquier desviación de la planaridad de la formamida es leve y no es químicamente significativa. Por último, en el trabajo teórico de Fogarasi y Szalay (1997) se predice una estructura no plana al aumentar el nivel de correlación electrónica, sin embargo, al usar un conjunto de bases grande (CCSD(T)/PVTZ), con el cálculo de mayor nivel proporcionó una estructura plana.

En la tabla 1 se muestran los resultados obtenidos de la geometría de la formamida. También se incluyen los datos experimentales de Hirota et al. (1974) y Costain y Dowling (1960) obtenidos a partir de espectros de microondas.

Tabla 1. Estructura molecular de la formamida. Longitudes de enlace (r) en Å; ángulos de enlace (\angle) en grados.

	HF/ 6-31G	HF/ 6-31G**	HF/ 6-311G**	HF/ 6-311++G**	Exp. ^a	Exp ^b
r (CO)	1,220	1,193	1,187	1,188	1,210 ± 0,012	1,194 ±0,020
r (CN)	1,350	1,348	1,350	1,350	1,350 ±0,012	1,376 ±0,010
r (CH1)	1,081	1,092	1,094	1,093	1,090 ±0,01	1,102±0,010
r (NH2)	0,993	0,994	0,994	0,994	1,001 ±0,003	1,014 ±0,005
r (NH3)	0,990	0,991	0,991	0,991	1,001 ±0,003	1,002 ±0,005
\angle (OCN)	124,5	124,9	125,1	125,0	124,7 ±0,3	123,8 ± 0,7
\angle (CNH2)	119,5	119,0	119,2	119,5	118,5 ±0,5	117,2±0,7
\angle (OCH1)	121,4	122,3	122,3	122,1	122,5 ±2	122,7±0,7
\angle (H2NH3)	118,7	119,3	119,3	119,2	121,6 ±0,3	119,5±0,7
\angle (CNH3)	121,8	121,6	121,4	121,3	120,0 ±0,5	120,3±0,7
\angle (NCH1)	114,1	112,8	112,6	112,8	112,7 ±2	113,3±0,7

^a Hirota et al. (1974); ^b Costain y Dowling (1960).

Como se puede observar en la Tabla 1, la mayor influencia de la base en los valores de las longitudes y ángulos de enlace tiene lugar cuando se añaden funciones de polarización (6-31G**) a la base más simple empleada en este trabajo, la base doble- ζ , 6-31G. Si se aumenta la base introduciendo más funciones, 6-311G** (base triple- ζ con polarización) o añadiendo funciones difusas (6-311++G**), apenas se observa variación en los resultados.

Nuestros resultados de longitudes de enlace obtenidos con el más alto nivel de cálculo (6-311++G**) son más próximos a los de Hirota et al. (1974), excepto para la longitud del enlace carbono-oxígeno, que es más próxima al valor obtenido por Costain y Dowling (1960). Los valores HF/6-311++G** para las longitudes de los enlaces carbono-nitrógeno y carbono-hidrógeno del grupo aldehído caen dentro del límite de error reportado por Hirota et al. (1974).

Asimismo, para la longitud del enlace carbono-oxígeno están dentro del límite de error dado por Costain y Dowling (1960).

Las mayores discrepancias entre los presentes cálculos y los experimentales se observan para los enlaces nitrógeno-hidrógeno (dentro de 0.01-0.02 Å del valor experimental). Cabe señalar que, para algunas longitudes de enlace, las discrepancias entre ambos conjuntos de resultados obtenidos a partir de medidas experimentales van más allá del error dado por los autores. Por ejemplo, para el enlace C-N, clave en la discusión de la estructura electrónica de la molécula, Hirota et al. (1974) dan un valor de 1.35 Å mientras que el valor dado por Costain y Dowling es de 1.376 Å.

En el estudio de Hirota et al., 1974 se observaron los espectros de microondas de ^{13}C y ^{18}O para la formamida y también para la formamida con dos átomos de deuterio (ND_2CHO).

Con respecto a los ángulos de enlace de la molécula de formamida, se observa que los resultados HF/6-311++G** son más próximos a los de Hirota et al. (1974), a excepción del ángulo H2-N-H3, que es más cercano al resultado de Costain y Dowling (1960). Nuestros resultados de ángulos de enlace se pueden considerar satisfactorios, ya que la desviación media con respecto a ambos conjuntos de datos experimentales es de 1 grado.

En la Figura 3 se muestra la estructura molecular de la formamida obtenida a nivel HF/6-311++G**.

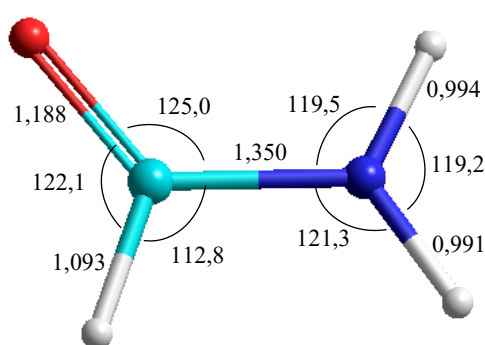


Figura 3. Formamida optimizada con el método HF y la base 6-311++G**, con las distancias y ángulos de enlace en Å y °, respectivamente. Código de color: rojo/O, blanco/H, azul claro/C y azul oscuro/N.

Como ya se ha mencionado, nuestros cálculos predicen que la molécula es plana. Las longitudes de enlace promedio de los enlaces simple y doble carbono-nitrógeno son 1,47 Å y 1,28 Å, respectivamente. El valor obtenido en este trabajo, 1,35 Å, está comprendido entre ambos, por lo que el enlace CN tiene un carácter de doble enlace parcial.

Con respecto a la longitud del enlace CO, con las diferentes bases se obtienen unos valores en un rango de 1,19-1,22 Å, próximos a la longitud de enlace promedio del enlace doble del carbono-oxígeno es (1,20 Å), lo que indica que es un enlace doble.

5.1.2. Barrera de rotación

La rotación interna alrededor del enlace C-N en amidas proporciona información esencial para comprender las características conformacionales del esqueleto (backbone) de proteínas y péptidos (Kang y Park, 2004). El enlace peptídico es la unidad estructural en la unión de aminoácidos para formar proteínas, y la rotación obstaculizada alrededor del enlace C-N es responsable de la estructura secundaria de polipéptidos.

En el estudio de la rotación del enlace C-N hemos considerado la estructura plana de la formamida y las dos estructuras que se obtienen al rotar el grupo amida 90° y 270°. Estas dos últimas estructuras de la formamida son diferentes debido a la piramidalización de la configuración alrededor del nitrógeno. En una de ellas, los hidrógenos del grupo amida son *syn* con respecto al grupo carbonilo (rotación de 270°) mientras que en el otro son *trans* al grupo carbonilo (rotación de 90°). Las conformaciones plana, *syn* y *trans* de la formamida se muestran en la Figura 4.

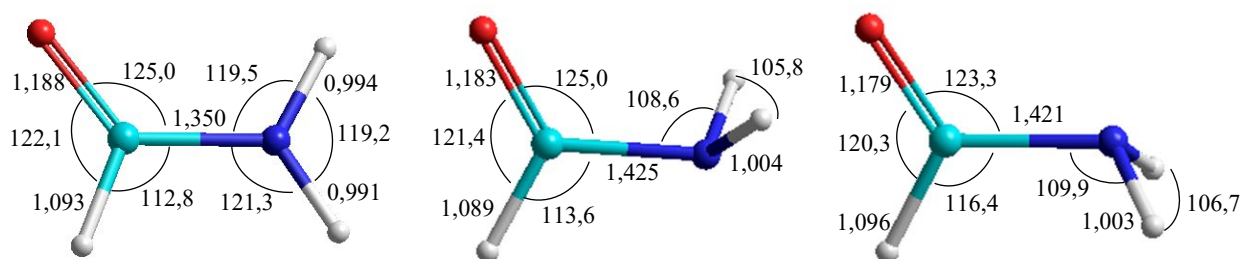


Figura 4. Formamida plana, estructura *syn* y estructura *trans*. Código de color: rojo/O, blanco/H, azul claro/C y azul oscuro/N. Unidades de las longitudes en Amstrongs (Å) y los ángulos de enlace en grados (°).

La determinación de la barrera rotacional de la formamida requiere el cálculo de las energías electrónicas de la molécula en sus conformaciones plana, syn y trans. Para dicho cálculo se ha utilizado el método MP2, de mayor nivel que el método HF, ya que incluye correlación electrónica. Como se mencionó en el apartado anterior, el estudio de la geometría de la molécula no aportó información acerca de cuál de las bases utilizadas en este trabajo es la más apropiada. Por tanto, hemos utilizado las cuatro bases en los cálculos de la energía electrónica de la conformación plana de la formamida.

En la tabla 2 se muestran las energías de la formamida plana, MP2 en kcal/mol calculadas con las bases 6-31G, 6-31G**, 6-311G** y 6-311++G**.

Tabla 2. Energía MP2 de la conformación plana de la formamida con las diferentes bases en kcal/mol.

MP2/6-31G	MP2/6-31G**	MP2/6-311G**	MP2/6-311++G**
-106161,45	-106319,31	-106400,90	-106407,59

Como se puede apreciar en la Tabla 2, la elección de la base influye notablemente en el valor de la energía de la molécula. Como cabe esperar, la base doble- ζ 6-31G, la de menor tamaño de las utilizadas, es la que predice mayor energía para la molécula. Cuando se utiliza la base 6-31G**, que incluye funciones de polarización, se produce una disminución considerable de la energía. La energía va disminuyendo a medida que se añaden más funciones a la base. Así, la energía de la conformación plana de la formamida, obtenida cuando se utiliza una base triple- ζ con funciones de polarización y funciones difusas (6-311++G**), es 246 kcal/mol más baja que la obtenida con la base doble- ζ (6-31G).

Debido a la obtención de una menor energía para la formamida plana con la base 6-311++G**, esta va a ser la base preferida para la realización de los cálculos posteriores.

Las energías electrónicas de las conformaciones syn y trans se calcularon a nivel MP2/6-311++G**, ya que hemos visto que es la más apta para la realización de los cálculos. Se encontró que la conformación plana de la molécula no tiene frecuencias vibracionales imaginarias, siendo, por tanto, un mínimo en la superficie de energía potencial. Mientras que las conformaciones syn y trans son estados de transición, ya que cada una tiene una frecuencia

vibracional imaginaria, que corresponde a la rotación del grupo NH₂. Estas frecuencias imaginarias tienen un valor de 504,94i y 449,66i para las conformaciones syn y trans respectivamente.

En la tabla 3 se presentan las energías electrónicas absolutas (E_e) y relativas (ΔE_e) de la formamida plana y de los estados de transición syn y trans, calculadas a nivel MP2/6-311++G**. También se incluyen los datos experimentales de Taha et al. (1998).

*Tabla 3. Energías electrónicas absolutas (E_e) y relativas (ΔE_e) en kcal/mol de la formamida plana y los estados de transición syn y trans, calculadas con el método MP2 y la base 6-311++G**.*

Formamida	E_e	ΔE_e	Exp. ^a
Conformación plana	-106407,59	0	
Estado de transición syn	-106391,31	16,3	16,6 ± 0,3
Estado de transición trans	-106389,50	18,1	

^a Taha et al. (1998).

Podemos apreciar en la Tabla 3 que la conformación plana de la molécula es la estructura de más baja energía, es decir, la más estable. También se puede observar que, de ambos estados de transición, el syn tiene una energía menor que el trans. Esto es debido a que en el estado de transición syn el grupo NH₂ se encuentra más cerca del oxígeno, dando lugar a interacciones favorables hidrógeno-oxígeno. En la Figura 4 se representan las barreras de rotación para las conformaciones syn y trans de la formamida. El estado de transición syn es el que determina la barrera de rotación.

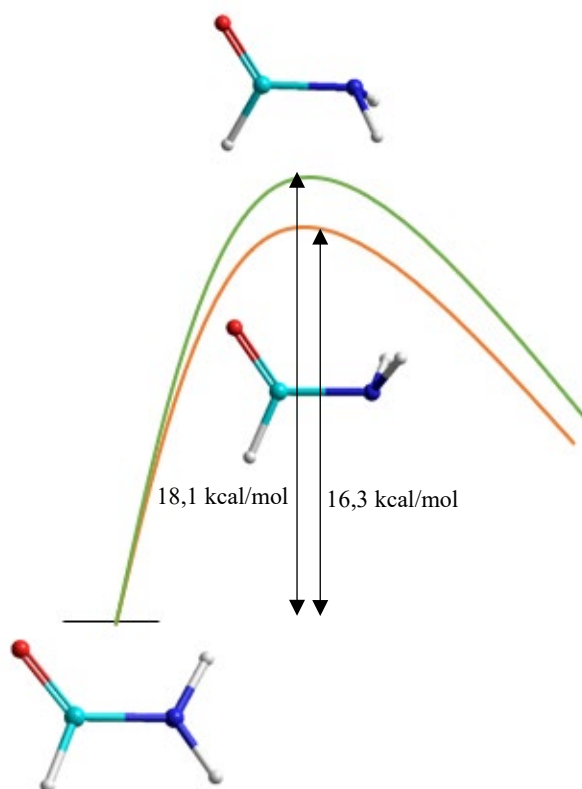


Figura 5. Representación gráfica de la barrera de rotación de los estados de transición de la formamida. Naranja: estado de transición *syn* y verde: estado de transición *trans*.

La barrera de rotación de la formamida varía en un rango de 15-23 kcal/mol en fase gas y en disoluciones (Kang y Park, 2004). Como señalan Taha et al. (1998), obtener la barrera en fase gas experimentalmente para la rotación interna del grupo amida de la formamida ha sido muy difícil debido, en parte, a la altura de la barrera. Antes de su estudio solo se disponían datos experimentales para la formamida solvatada. Nuestros cálculos predicen una barrera de rotación para la formamida de 16,3 kcal/mol, en buen acuerdo con el valor experimental de $16,6 \pm 0,3$ kcal/mol obtenido por Taha et al. (1998) a partir de espectros de resonancia magnética nuclear.

La barrera de rotación interna alrededor del enlace C-N da información sobre la naturaleza del enlace amida. Los cambios estructurales correspondientes al paso de la formamida plana al estado de transición *syn* se muestran en la Figura 4. Estos cambios pueden ser resumidos en:

- ❖ Una piramidalización del grupo amida que requiere la disminución de los ángulos alrededor del átomo de nitrógeno: el ángulo C-N-H es $108,6^\circ$ y el ángulo H-N-H $105,8^\circ$.
- ❖ Un significativo alargamiento del enlace C-N en $0,075 \text{ \AA}$.
- ❖ El grupo carbonilo cambia poco durante el proceso de rotación: se acorta el enlace C-O en $0,005 \text{ \AA}$.
- ❖ Un alargamiento de los enlaces N-H en $0,01$ y $0,013 \text{ \AA}$, respectivamente.

La rotación alrededor del enlace C-N estaría restringida por el carácter de enlace doble parcial carbono-nitrógeno y el uso de los orbitales híbridos sp^2 para los enlaces simples del nitrógeno. Como se mencionó en el apartado anterior, nuestros cálculos de la estructura de la formamida predicen para el enlace carbono-nitrógeno, una longitud de enlace comprendida entre el enlace simple y doble.

Varios autores (Laidig y Cameron 1993; Burton et al. 1993) han explicado la dificultad de la rotación del enlace amida en términos de una interacción de resonancia que estabiliza la estructura plana. Este modelo de resonancia se representa a continuación:



El alto valor de la barrera de rotación puede ser explicado por la deslocalización electrónica entre el grupo amino y el grupo carbonilo, donde el par de electrones solitario del nitrógeno contribuye al carácter de enlace doble parcial del enlace C-N de la formamida.

El carácter de doble enlace parcial impide la libre rotación del enlace que une los átomos de carbono y nitrógeno en el enlace peptídico. Esta rigidez del doble enlace limita las posibilidades conformacionales de los péptidos.

5.1.3. Espectro infrarrojo de la formamida

La espectroscopía infrarroja (IR) se basa en la absorción de radiación en la región infrarroja del espectro electromagnético, que se corresponde a la vibración molecular de los núcleos de una molécula.

En este apartado se presenta el espectro de infrarrojo de la formamida, calculado con el método HF y la base 6-311++G**.

Considerando los grados de libertad de vibración de una molécula poliatómica con N átomos: $3N-6$, la molécula de formamida (CHONH_2) presenta 12 modos normales de vibración.

En la tabla 4 se muestran las frecuencias (números de onda) e intensidades de las transiciones fundamentales con el método HF y la base 6-311++G**. Cabe señalar que las frecuencias calculadas se han multiplicado por un factor de escala, que es una corrección para minimizar la sobreestimación de las frecuencias de vibración obtenidas en cálculos teóricos.

Los factores de escala están tabulados para diferentes bases y métodos en <https://cccbdb.nist.gov/vibscalejust.asp>.

Para el método HF/6-311++G**, el factor de escala tabulado es 0,909. En la tabla también se incluyen las frecuencias obtenidas por Sugawara et al. (1983) utilizando espectrometría IR de transformadas de Fourier (FTIR).

Tabla 4. Frecuencias de vibración corregidas (en cm^{-1}) e intensidades (en km/mol) para la formamida.

Simetría	Tipo	HF/6-311++G**		Exp. ^a
		Vcorr	I	v
1A''	NH ₂ wagging	155,4	285,8	
1A'	NCO bending	562,1	16,2	581,0
2A''	NH ₂ twisting	595,7	23,3	602,8
2A'	NH ₂ rocking	1041,4	13,3	1021,2
3A''	CH out-of plane deformation	1066,3	0,0	1045,6
3A'	CN stretching	1233,1	173,5	1258,2
4A'	CH bending	1401,8	11,7	1390,2
5A'	NH ₂ scissoring	1604,3	74,5	1576,9
6A'	CO stretching	1773,1	607,3	1754,1
7A'	CH stretching	2871,9	91,5	2853,6
8A'	NH ₂ sym. Stretching	3470,6	61,1	3439,3
9A'	NH ₂ antisym. Stretching	3599,6	69,0	3563,5

^aSugawara et al. (1983).

Las asignaciones de las bandas se han tomado de Sugawara et al. (1983). Estos autores no observaron la banda asignada a la vibración de aleteo (wagging) del NH₂. Comparando nuestros resultados con los experimentales se puede ver que la menor diferencia entre ambos conjuntos, 7 cm^{-1} , corresponde a la banda asignada a la vibración twisting del NH₂ con la simetría de 2A'', y la mayor diferencia, 36 cm^{-1} , corresponde a la banda asignada a la vibración de tensión antisimétrica del NH₂, modo normal 9A'.

Por otro lado, las desviaciones entre los resultados obtenidos en este trabajo y los de Sugawara et al. (1983) están en un rango de 0,6-2%, excepto en el caso de la frecuencia fundamental del modo normal 1A', con una desviación del 3,2%. Por tanto, podemos concluir

que, en general, el método empleado en este trabajo predice resultados satisfactorios de las frecuencias fundamentales de la formamida.

A continuación, en la Figura 6, se presenta la simulación del espectro de IR de la formamida calculado a nivel HF/6-311++G**.

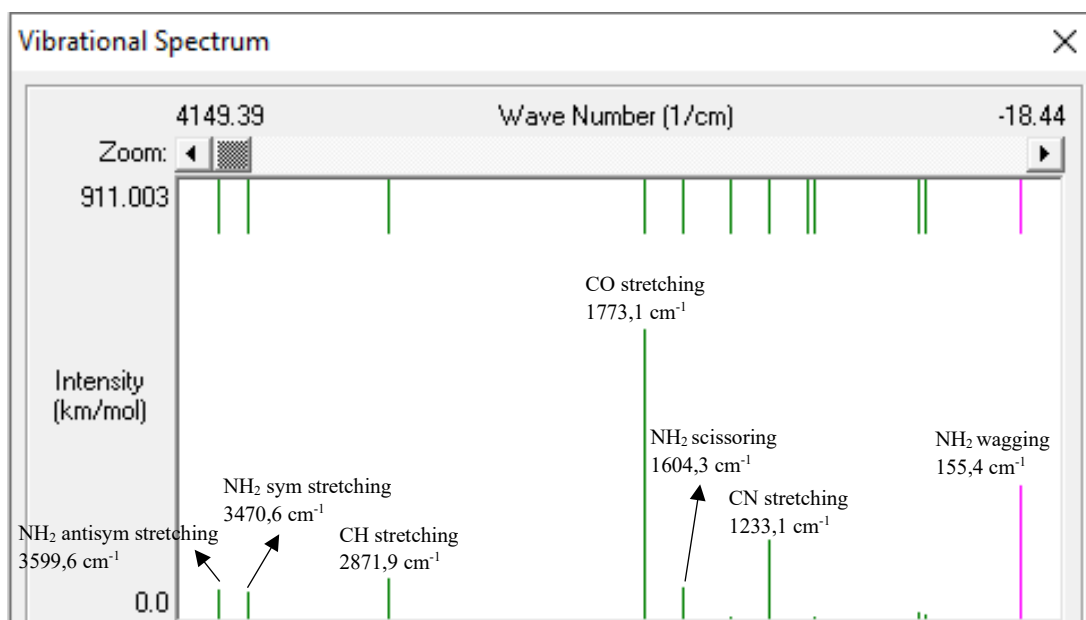


Figura 6. Simulación del espectro IR para la formamida a nivel HF/6-311++G**.

Centrándonos en las intensidades de las bandas, las más intensas corresponden a la tensión del enlace CO a $1773,1 \text{ cm}^{-1}$; al aleteo (wagging) del NH₂ a $155,4 \text{ cm}^{-1}$ y a la tensión del enlace CN a $1233,1 \text{ cm}^{-1}$, como se puede observar en la Figura 6. También se han etiquetado otras bandas que no son muy intensas, pero tienen una intensidad apreciable.

En las figuras 7 y 8 se compara el espectro IR calculado en este trabajo con el espectro IR obtenido por Sugawara et al (1983).

En el rango de frecuencias $2000\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ del espectro IR (Figura 7), nuestros cálculos predicen la presencia de tres bandas no muy intensas ($60\text{-}90 \text{ km/mol}$) correspondientes a la tensión del enlace CH y a las tensiones simétrica y asimétrica del NH₂, las cuales se ajustan bastante bien con las intensidades que se observan en el espectro experimental. En ambos espectros, la banda más intensa corresponde a la tensión del enlace CH que posee un valor de $91,5 \text{ km/mol}$.

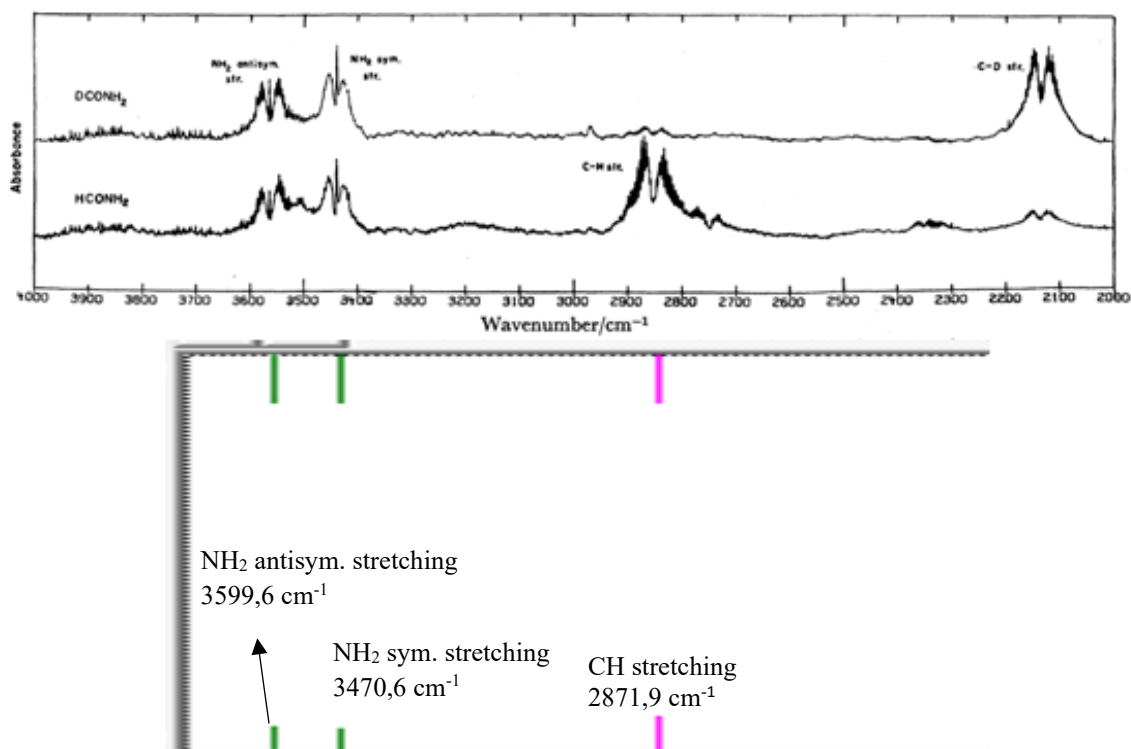


Figura 7. Espectros de IR experimental^a, (arriba) y obtenido en este trabajo (abajo) de la formamida en el rango de frecuencias 4000-2000 cm⁻¹. ^aSugawara et al. (1983).

En el rango de frecuencias 2000-400 cm⁻¹ del espectro IR (Figura 8), nuestros cálculos predicen la presencia de tres bandas intensas: tensión del enlace CO (607,3 km/mol), tensión del enlace CN (173,5 km/mol), el tijereteo del NH₂ (74,5 km/mol) y dos bandas débiles (NCO bending y NH₂ twisting) en la región de más bajas frecuencias, reproduciendo el espectro experimental. También se observa otras dos bandas, NH₂ rocking y CH out-of plane deformation, que presentan una intensidad tan baja que es prácticamente inapreciable. Nótese que el espectro experimental incluye sobretonos, los cuales no se detectan en este trabajo. Por otra parte, nuestros cálculos predicen que la banda que aparece a 155,4 cm⁻¹, es la segunda banda más intensa del espectro IR de la formamida. Esta banda queda fuera de la región espectral (400-4000 cm⁻¹) registrada por Sugawara, et al. (1983).

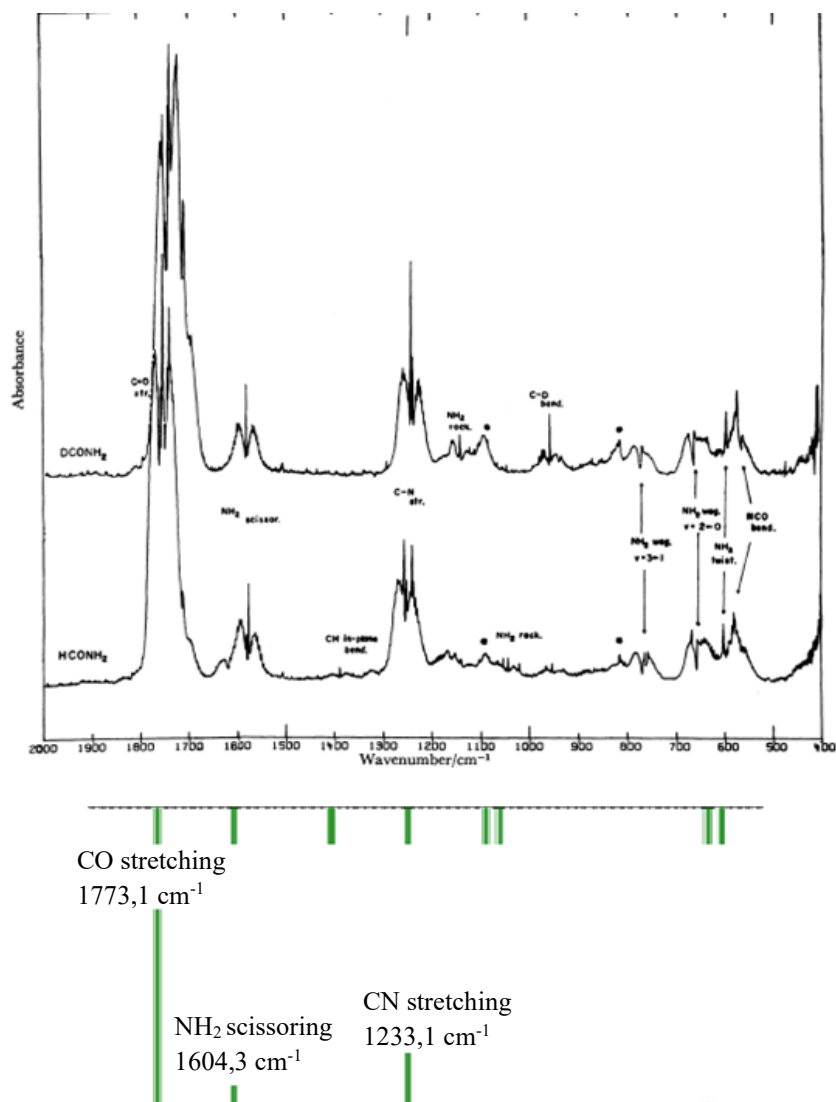


Figura 8. Espectros IR experimental^a (arriba) y obtenido en este trabajo (abajo) de la formamida en el rango de frecuencias de 2000-400 cm^{-1} . ^aSugawara et al. (1983).

Visto esto se puede decir que nuestros datos se asemejan a los datos experimentales dados por Sugawara et al. (1983).

Por último, en la figura 9, se compara el espectro IR teórico de la formamida en fase gas obtenido en este trabajo, con el experimental reportado por el NIST para apreciar mejor la similitud entre ambos. Cabe mencionar que en el espectro experimental no se miden absorbancias sino transmitancias.

El espectro experimental tiene un rango de número de onda que comprende desde 500 hasta 4000 cm^{-1} , por este motivo no va a aparecer la banda correspondiente al NH₂ wagging.

El espectro proviene del Webbook del Nist (<https://webbook.nist.gov/chemistry/>) y son datos recopilados por el centro de datos de espectrometría de masas del Nist, William E. Wallace. El origen es de Sadtler Research Labs.

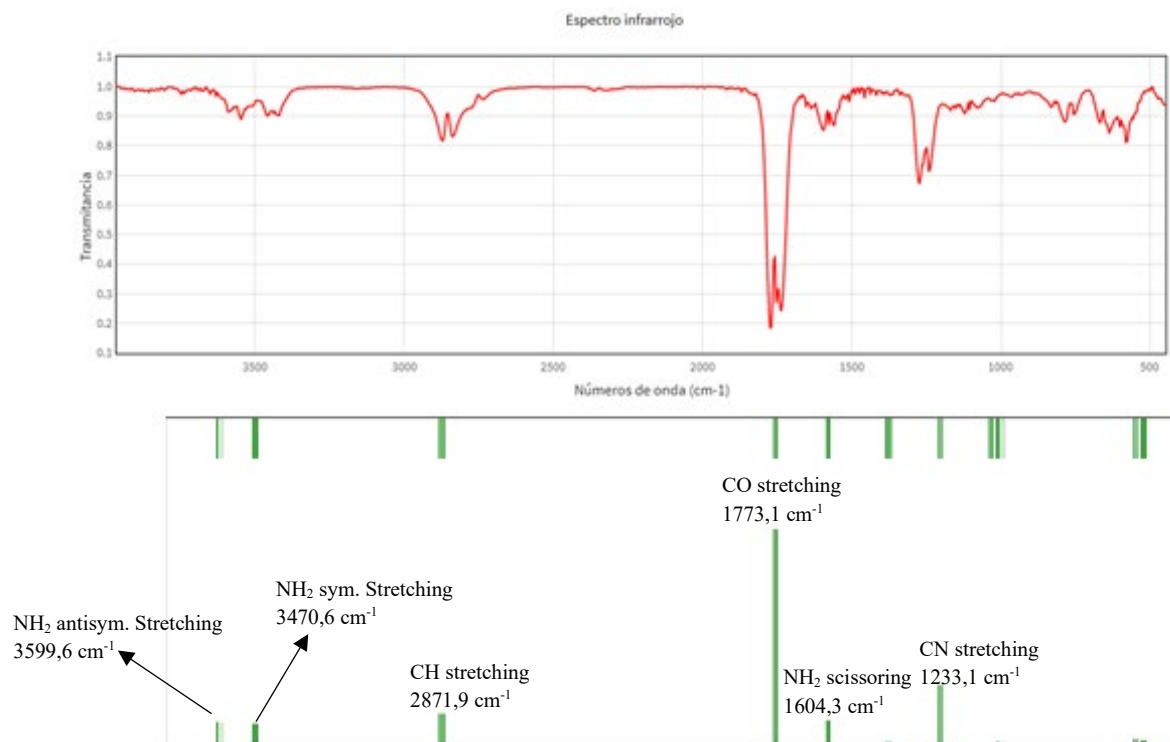


Figura 9. Espectros de IR de la formamida experimental reportado por el NIST (arriba) y obtenido en este trabajo (abajo).

Las frecuencias del espectro de IR determinadas para la formamida generalmente se encuentran dentro o muy cerca de los intervalos correspondientes a las bandas de absorción características de los modos de tensión de sus grupos funcionales (Klein, 2014).

- ❖ Tensión C-N: 1000-1200 cm^{-1} .
- ❖ Tensión C=O: 1600-1850 cm^{-1} .
- ❖ Tensión C-H (aldehído): 2750-2850 cm^{-1} .
- ❖ Tensión N-H (amina primaria): 3300-3500 cm^{-1} .

Aunque la simulación del espectro rotacional de la formamida no es un objetivo de este trabajo, hemos calculado los momentos de inercia y las constantes rotacionales, magnitudes clave en la interpretación de dichos espectros.

El momento de inercia (I) con respecto a un eje de rotación se expresa como:

$$I = \sum_i m_i r_i^2 \quad (12)$$

donde m_i es la masa de cada átomo de la molécula y r_i es la distancia mínima entre el eje de rotación y el átomo correspondiente.

La constante rotacional tiene la siguiente expresión:

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I} \quad (13)$$

donde h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz e I es el momento de inercia.

En la tabla 5 se muestran los tres momentos de inercia (I_a , I_b , I_c) y las constantes rotacionales (A , B y C) calculados a nivel HF/6-311++G** para la molécula de formamida. También se incluyen los datos experimentales de Hirota et al. (1974) y de Costain y Dowling (1960).

*Tabla 5. Momentos de inercia ($u \text{ \AA}^2$) y constantes rotacionales (cm^{-1}) de la formamida determinados con el método HF/6-311++G**.*

Momentos de inercia			Constantes rotacionales			
	HF/ 6-311++G**	Exp. ^a		HF/ 6-311++G**	Exp. ^a	Exp. ^b
I_a	6,673	6,952 ±0,008	A	2,527	2,426 ±0,019	2,426 ±0,008
I_b	43,476	44,447 ±0,008	B	0,388	0,379 ±0,003	0,376 ±0,008
I_c	50,150	51,407 ±0,008	C	0,336	0,328 ±0,003	0,328 ±0,008

^aHirota et al. (1974) ^bCostain y Dowling (1960).

En la tabla se puede ver que los tres momentos de inercia de la molécula de formamida son diferentes con $I_a < I_b < I_c$, por lo que se trata de un trompo asimétrico. Los valores teóricos no difieren mucho de los experimentales con desviaciones comprendidas entre el 2 y el 4%.

5.2. Isómeros de la formamida

La formamida es el único isómero con fórmula genérica CH_3NO que, a nuestro conocimiento, se ha detectado en el medio interestelar. Como ya se ha mencionado en la Introducción Rubin et al. la identificaron en 1971 en Sagittarius B2 (Sgr B2).

La detección de nuevas especies en el espacio es un proceso muy lento que va más allá de los observatorios astronómicos. Las moléculas interestelares, en su mayoría, se descubren por la detección de sus líneas rotacionales. El conocer qué líneas observar para identificar la molécula es una tarea lenta y difícil que requiere el uso de técnicas específicas por parte de espectroscopistas y teóricos.

Para optimizar la búsqueda de nuevas especies, Lattelais et al. (2010) han propuesto un procedimiento sencillo basado en el principio de mínima energía. Estos autores consideran que el isómero más estable de una fórmula química dada tiene la mayor abundancia, por lo que, debería ser el primero en ser observado en el medio interestelar, a menos que las observaciones no sean posibles por restricciones en el momento dipolar.

Siguiendo el procedimiento propuesto por Lattelais et al. (2010) hemos analizado la estabilidad relativa de los isómeros CH_3NO .

Hay seis isómeros: formamida (CHONH_2), ácido formamídico (NHCHOH), formaldoxima (CH_2NOH), nitrosometano (CH_3NO), N-óxido de metanimina (CH_2NHO) y 1,2-oxaziridina.

El ácido formídico ($\text{HN}=\text{CH}-\text{OH}$), forma enol de la formamida, puede presentar diferentes estructuras según la orientación de los enlaces OH y NH. El cambio en la orientación de estos enlaces resulta en un cambio en el número de fuerzas atractivas y repulsivas, lo que afecta a la estabilidad de estas estructuras. Por ello, se analizó en primer lugar cuál de ellas es la más estable.

Las cuatro estructuras, I-IV, obtenidas se presentan a continuación.

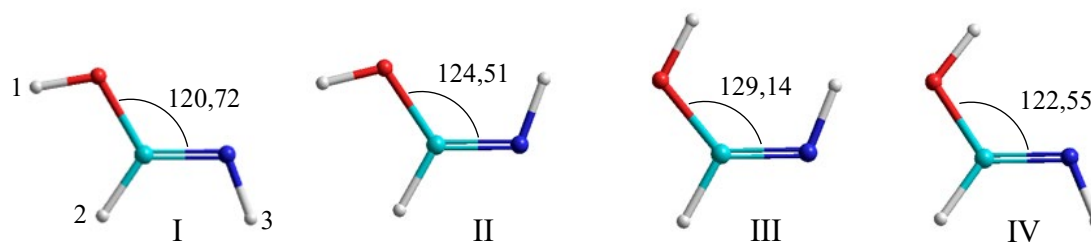


Figura 10. Estructuras del ácido formídico. El ángulo OCN se expresa en grados ($^{\circ}$). Código de color: rojo/O, blanco/H, azul claro/C y azul oscuro/N.

Viendo la representación de las cuatro estructuras se puede observar que los átomos oxígeno, carbono y nitrógeno mantienen la misma posición.

Las energías de las estructuras I, II, III, IV, calculadas a nivel MP2/6-31G** son las siguientes: -106299,91; -106302,57; -106303,23; -106306,69 kcal/mol, respectivamente. La estructura más estable es la IV, con una energía 6,78 kcal/mol más baja que la de la menos estable (estructura I). Las estructuras II y III tienen energías similares con una diferencia de energía entre ellas de 0,65 kcal/mol.

En la Figura 10 se puede ver que la estructura I tiene dos fuerzas de repulsión, una entre H1 y H2 y la otra entre H2 y H3. En las estructuras II y III, la repulsión entre H2 y H3 es remplazada por la fuerza de atracción entre el oxígeno y H3. La repulsión entre H1 y H2 es remplazada por la fuerza de atracción entre H1 y el nitrógeno en la estructura IV. Esto explica que la estructura I sea la menos estable.

Se puede observar que las estructuras más estables son las dos en las que se encuentra el grupo OH apuntando hacia el nitrógeno y entre esas dos, se puede ver que cuando el grupo OH está en posición syn con respecto al grupo NH, estructura III, es menos estable que cuando está en posición trans, estructura IV. La mayor estabilidad de la estructura IV podría ser atribuida a la mencionada atracción entre el H del grupo OH y el N.

Por otro lado, el ángulo OCN en la estructura III, debido a la repulsión entre los átomos H1 y H3 es más grande que en las otras estructuras. Este ángulo en la estructura III es de $129,14^{\circ}$ siendo para las estructuras I, II y IV de $120,72^{\circ}$, $124,51^{\circ}$ y $122,55^{\circ}$ respectivamente.

Al Omari et al. (2009) han estudiado la estabilidad de los posibles tautómeros de la formamida utilizando el método de mecánica cuántica semiempírico AM1. A partir de sus

cálculos, encontraron el siguiente orden de estabilidad: $I < IV < II < III$, en clara discrepancia con nuestros resultados, salvo en la predicción de la estructura I como la menos estable. Liu et al. (2004) han analizado la estabilidad de las distintas estructuras del ácido formídico, utilizando un método de más alto nivel, la teoría del funcional de la densidad, con el funcional B3LYP/6-311++G(3df,2pd). Es satisfactorio comprobar que sus resultados muestran el mismo orden de estabilidad que el obtenido en el presente trabajo, esto es, $I < II < III < IV$.

La formaldoxima ($\text{H}_2\text{C}=\text{NOH}$) presenta dos estructuras según la orientación del enlace OH, por lo que se analiza a continuación cuál de ellas va a poseer una mayor estabilidad.

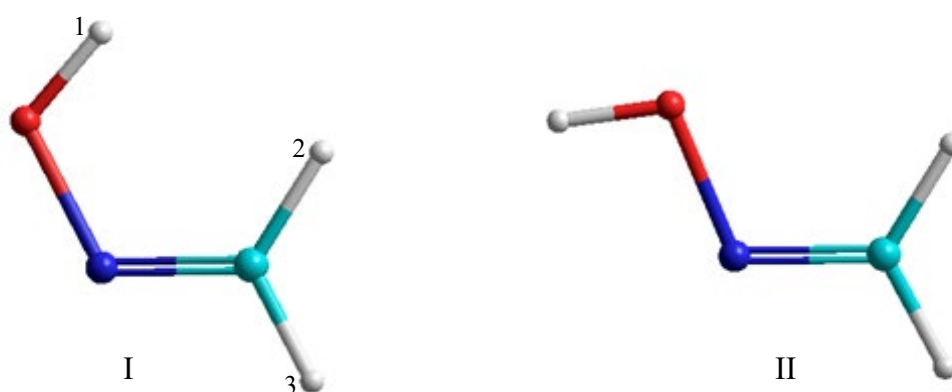


Figura 11. Estructuras de la fomaldoxima. Código de color: rojo/O, blanco/H, azul claro/C y azul oscuro/N.

Nuestros cálculos a nivel MP2/6-31G**, predicen que la estructura más estable de la formaldoxima es la estructura II con una energía de -106265,73 kcal mol frente a una energía de -106260,74 kcal/mol de la estructura I. La menor estabilidad de la estructura I (forma syn) puede ser atribuida a la repulsión entre los hidrógenos H1 y H2. Cabe señalar que la diferencia de energía entre ambas estructuras es 4,98 kcal/mol, siendo menor a la que se obtenía entre las estructuras de menor y mayor energía en el ácido formamídico.

En cuanto a los óxidos nitrosos, el nitrosometano ($\text{CH}_3\text{N}=\text{O}$) puede presentar dos estructuras, mientras que la correspondiente nitrona ($\text{H}_2\text{C}=\text{NHO}$), el N-óxido de metanimina, solo presenta una.

En la figura 12 se muestran las dos estructuras para el nitrosometano ($\text{CH}_3\text{N}=\text{O}$), según la orientación del grupo CH_3 .

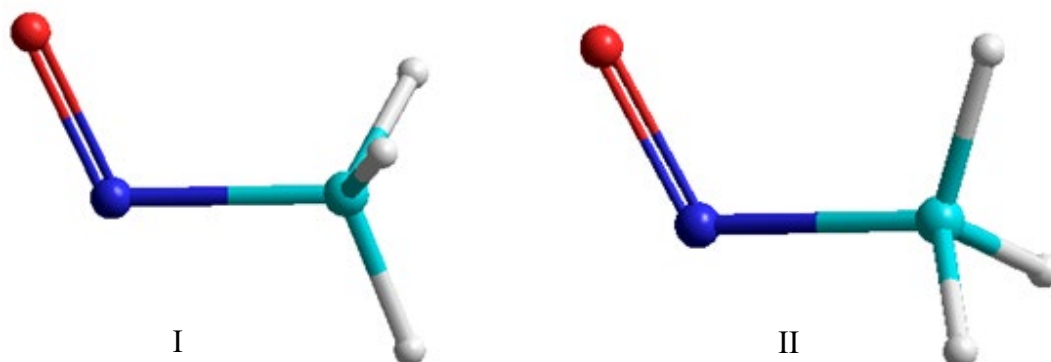


Figura 12. Estructuras del nitrosometano. Código de color: rojo/O, blanco/H, azul claro/C y azul oscuro/N.

La estructura II posee una estabilidad mayor que la estructura I, siendo su energía a nivel MP2/6-31G** de -106254,42 kcal/mol frente al valor de -106253,21 kcal/mol para la estructura I. La diferencia de energías entre ambas es bastante pequeña, 1,22 kcal/mol.

La mayor estabilidad de la estructura II se puede deber a que el hidrógeno del grupo CH₃ se encuentra cercano al oxígeno, más que en el caso de la estructura I, y esto hace que haya interacciones favorables entre el oxígeno y el hidrógeno, haciendo más estable a esta estructura.

También se ha visto estudiando el espectro de infrarrojo que la estructura I no es mínimo, ya que esta posee una frecuencia vibracional negativa. Esta frecuencia tiene un valor de 206,13i cm⁻¹.

El otro el otro isómero de la fórmula CH₃NO que se ha mencionado anteriormente es el N-óxido de metanimina el cual presenta una sola estructura que se muestra en la figura 13.

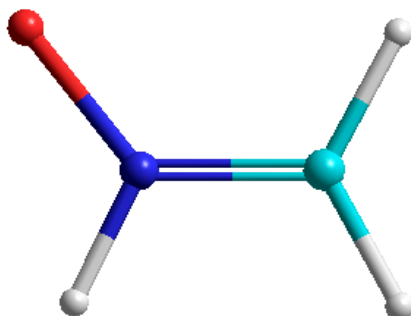


Figura 13. N-óxido de metanimina. Código de color: rojo/O, blanco/H, azul claro/C y azul oscuro/N.

Finalmente, la 1,2-oxaziridina es un compuesto cíclico con un anillo de tres átomos: carbono, oxígeno y nitrógeno. Se muestra en la figura 14.

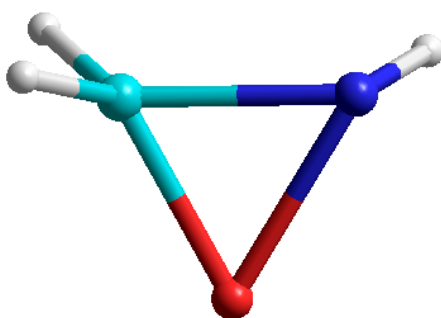


Figura 14. 1,2-oxaziridina. Código de color: rojo/O, blanco/H, azul claro/C y azul oscuro/N.

En la figura 15 se muestran las geometrías optimizadas de los seis isómeros CH_3NO en su forma más estable: formamida (CHONH_2), ácido formídico (NHCHOH), formaldoxima (CH_2NOH), nitrosometano (CH_3NO), N-óxido de metanimina (CH_2NHO) y 1,2-oxaziridina.

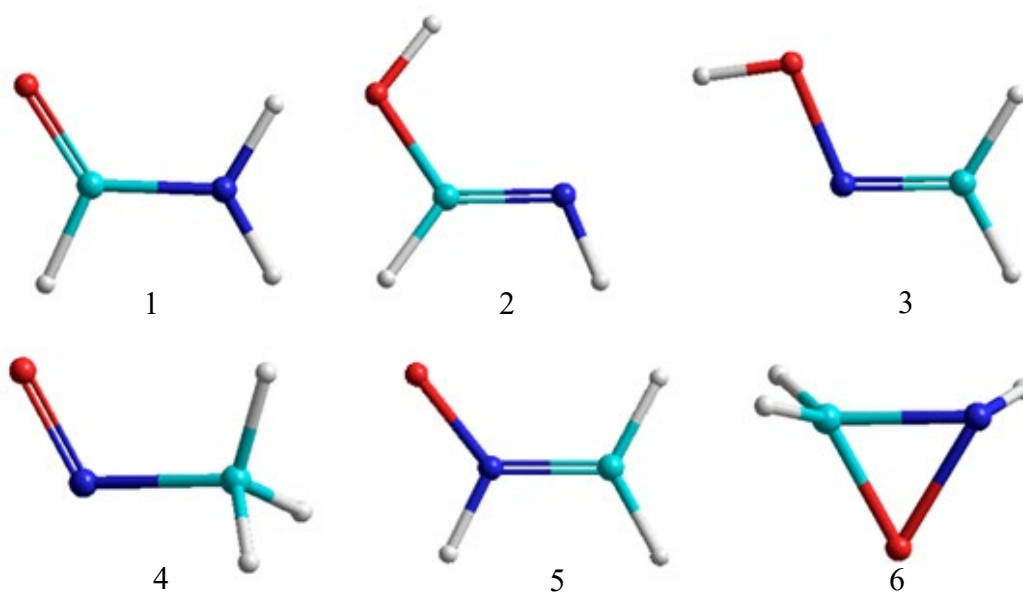


Figura 15. Isómeros de la formamida. 1- Formamida ($\text{NH}_2\text{-CHO}$), 2- Ácido fórmico (NHCHOH), 3- Formaldoxima (CH_2NOH), 4- Nitrosometano (CH_3NO), 5- N-Óxido de metanimina (CH_2NHO) y 6- 1,2-oxaziridina. Código de color: rojo/O, blanco/H, azul claro/C y azul oscuro/N.

En los cálculos de las energías electrónicas de los isómeros se ha utilizado el método MP2 y la base 6-31G**. Se ha tenido en cuenta la energía en el punto cero, que es la energía para la que todos los modos normales de la molécula vibren en sus estados fundamentales. En la aproximación del oscilador armónico, la energía en el punto cero viene dada por:

$$E_{ZPEV} = \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{1}{2} h\nu_i \quad (14)$$

donde ν_i es la frecuencia de vibración de cada modo normal y el sumatorio se extiende a todos los modos normales de vibración.

Además, se ha determinado el momento dipolar para cada uno de los isómeros.

En la tabla 6, se recogen las energías en el punto cero ($ZPEV$), las energías absolutas (energía electrónica + $ZPEV$), las energías relativas (ΔE) y los momentos dipolares de los seis isómeros.

Tabla 6. Energías en el punto cero (ZPEV), absolutas y relativas (ΔE) en kcal/mol y momentos dipolares (μ) en Debyes (D) calculados a nivel MP2/6-311++G**.

	Formamida	Ácido formídico	Formaldoxima	Nitrosometano	N-óxido de metanimina	1,2-Oxaziridina
ZPEV	27,8	28,5	27,5	26,9	28,0	28,3
E abs	-106291,5	-106278,2	-106238,2	-106227,5	-106225,5	-106219,7
ΔE	0,0	13,3	53,3	64,0	66,0	71,8
μ	4,1	1,2	0,4	2,6	4,5	2,9

Como se puede apreciar en la Tabla 6, la formamida es el compuesto más estable de los seis isómeros CH_3NO , lo que demuestra que el enlace peptídico es el enlace más estable que se puede formar con estos átomos.

El siguiente isómero más estable es el ácido formídico (NHCHOH) con una energía 13,3 kcal/mol más alta que la de la formamida. Por otro lado, el isómero cíclico con un anillo de tres átomos, 1,2-Oxaziridina, es el menos estable; está 71,8 kcal/mol por encima de la formamida.

Se observa que los isómeros que conectan los átomos N-C-O, precursores de biomoléculas, son los más estables. Por el contrario, los isómeros con enlace NO tienen una energía más de 53,3 kcal/mol mayor que la formamida. Según el principio de mínima energía, estos últimos isómeros difícilmente pueden ser considerados como posibles candidatos para su detección en el medio interestelar.

Atendiendo a criterios energéticos, parece razonable pensar que el ácido formídico, $\text{HN}=\text{CH}-\text{OH}$, debería ser la siguiente especie con fórmula química CH_3NO a detectar en el espacio. Además, esta molécula, que es la forma enol de la formamida, tiene un momento dipolar permanente (1,2 D) que la hace detectable por espectroscopia rotacional.

5.3. Propiedades moleculares del ácido formídico (NHCHOH)

Una vez analizada la estabilidad relativa de los isómeros CH_3NO , se realizó un estudio de las propiedades geométricas y espectroscópicas del ácido formídico (también se le puede llamar hidroximetilimina), ya que parece ser el isómero de la formamida con más posibilidades de ser detectado en el medio interestelar. En la figura 16 se representa esta molécula con sus ángulos ($^\circ$) y longitudes de enlace (Å) determinados mediante el método HF/6-311++G**.

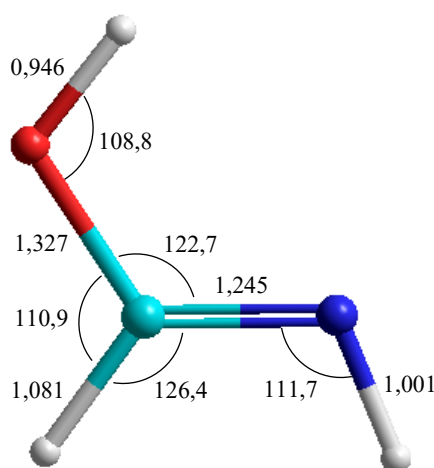


Figura 16. Ácido formídico (NHCHOH) con sus longitudes y ángulos de enlace determinados con el método HF/6-311++G**. Unidades de las longitudes en Amstrongs (Å) y los ángulos de enlace en grados ($^\circ$). Código de color: rojo/O, blanco/H, azul claro/C y azul oscuro/N.

Como en el caso anterior de la formamida, estamos ante una molécula poliatómica, por lo cual los grados de libertad de vibración serán $3N-6$, siendo un total de 12 modos normales de vibración, igual que en la formamida porque al ser isómeros tienen el mismo número de átomos.

El ácido formídico pertenece al grupo puntual de simetría C_s , lo cual nos dice que es una molécula plana, teniendo como operaciones de simetría la identidad y la reflexión sobre un plano horizontal. Los modos normales de vibración van a tener una simetría A' o A'' .

En la tabla 7 se muestran las frecuencias e intensidades de las transiciones fundamentales determinadas a nivel HF/6-311++G**. Como en el caso de la formamida las frecuencias calculadas también se han multiplicado por un factor de escala. Este factor de escala está tabulado en <https://cccbdb.nist.gov/vibscalejust.asp>. Para el método HF/6-311++G**, el factor de escala tabulado es 0,909.

Tabla 7. Frecuencias de vibración corregidas (en cm^{-1}) e intensidades (en km/mol) del ácido fórmico determinadas a nivel HF/6-311++G**.

Simetría	Tipo	HF/6-311++G**	
		Vcorr	I
1A''	OH bending	570,5	228,2
1A'	NCO scissoring	582,2	55,6
2A''	NH bending	822,1	39,4
2A'	CO stretching	1055,4	208,0
3A''	CN torsion	1075,8	0,3
3A'	NCO bending	1183,7	126,0
4A'	CO rocking	1338,7	4,0
5A'	CN rocking	1394,4	35,5
6A'	CN stretching	1709,4	397,7
7A'	CH stretching	2992,1	29,1
8A'	NH stretching	3434,1	17,5
9A'	OH stretching	3737,2	101,2

Se puede observar que no hay ninguna frecuencia imaginaria, lo cual quiere decir que no estamos ante un estado de transición, sino ante un mínimo.

Aparecen claramente cinco bandas que son mucho más intensas que el resto y corresponden a las excitaciones de los modos normales de simetrías: 6A', 1A'', 2A', 3A', 9A' (de mayor a menor intensidad). De una forma general, las simetrías que presentan una mayor intensidad se corresponden con el movimiento bending y stretching.

Por otro lado, las bandas de menor intensidad son las correspondientes a las excitaciones de los modos de simetrías 3A'' y 4A', que son los movimientos de torsión CN y rocking CN respectivamente.

A continuación, en la figura 17 se representa la simulación del espectro de IR del ácido formídico determinado a nivel HF/6-311++G**.

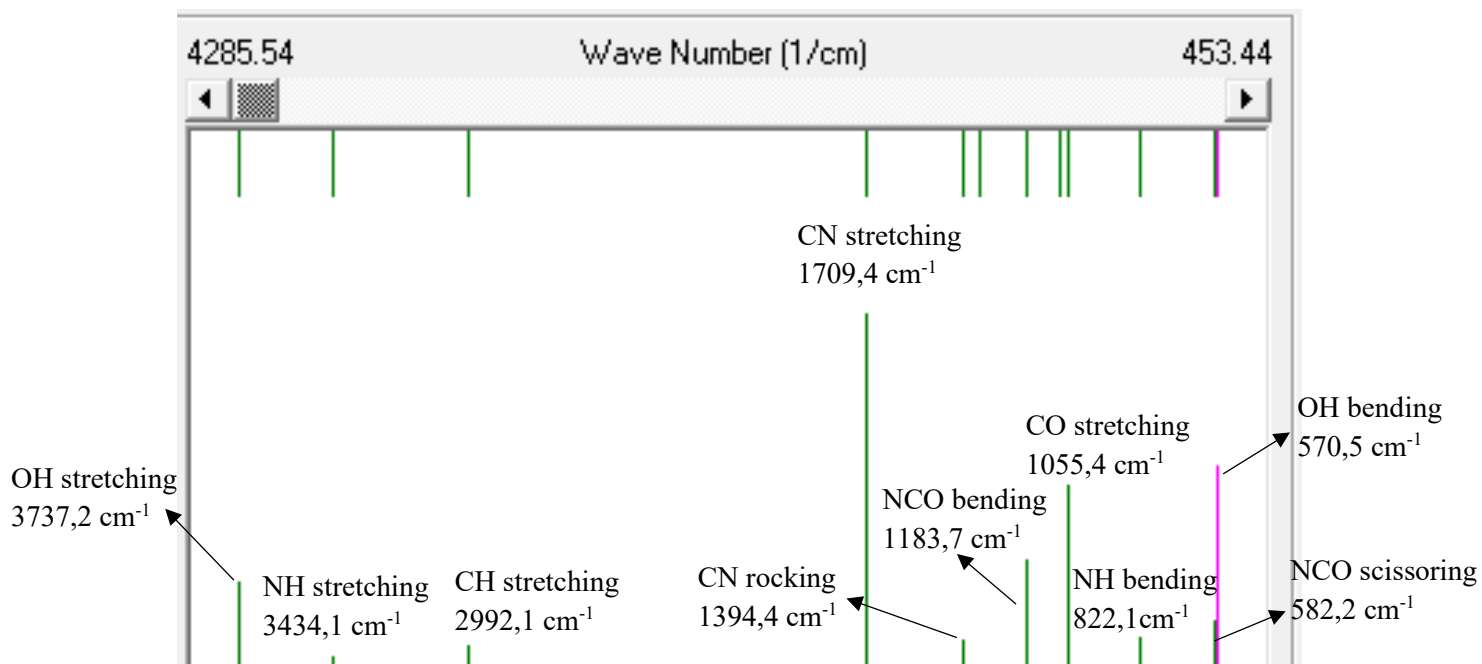


Figura 17. Simulación del espectro de IR para el ácido formídico a nivel HF/6-311++G**.

Podemos apreciar que, solo aparecen representadas 10 de las 12 y eso es porque los modos normales 3A'' y 4A' tienen una intensidad tan pequeña que no aparecen en el espectro. También se aprecia que el modo normal correspondiente a la tensión del enlace CN, es el más intenso de todos.

Las frecuencias del espectro de IR determinadas para el ácido formídico se encuentran dentro o muy próximas a los intervalos correspondientes a las bandas de absorción de sus grupos funcionales (Klein 2014).

- ❖ Tensión C-O: 1000-1100 cm⁻¹.
- ❖ Tensión C=N: 1500-2000 cm⁻¹.
- ❖ Tensión C-H (aldehído): 2750-2850 cm⁻¹.
- ❖ Tensión N-H (amina primaria): 3300-3500 cm⁻¹.
- ❖ Tensión O-H: 3200-3600 cm⁻¹.

La comparación de los espectros IR de la formamida (Figura 6) y del ácido fórmico (Figura 17) permite observar notables diferencias entre ellos a pesar de tener ambos compuestos la misma fórmula molecular. La banda correspondiente a la tensión del enlace CO aparece a una frecuencia de 1773 cm^{-1} en la formamida, mientras que en el ácido fórmico aparece a 1055 cm^{-1} . Esto indica la presencia de un doble enlace C=O en la primera molécula y un enlace sencillo C-O en la segunda. En la formamida, la banda correspondiente a la tensión del enlace C-N aparece a una frecuencia mucho más baja (1233 cm^{-1}) que en el ácido fórmico (1709 cm^{-1}), debido a que el enlace C-N tiene carácter simple en la primera molécula y doble en la segunda. La diferencia en las posiciones de las bandas correspondientes a los movimientos de tensión de dobles y simples enlaces puede explicarse teniendo en cuenta la relación entre la frecuencia vibracional (ν) y la constante de fuerza del enlace (k):

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (15)$$

donde μ es la masa reducida. Así, cuánto más fuerte es el enlace, mayor es la frecuencia a la que aparece la banda. Por último, como cabe esperar, las bandas correspondientes a las excitaciones de los modos de tensión y de flexión del grupo OH aparecen en el espectro IR del ácido fórmico pero están ausentes en el de la formamida.

Finalmente, una vez determinado y analizado el espectro de IR para el ácido fórmico, se calcularon los momentos de inercia (I_a , I_b e I_c) y las constantes rotacionales (A, B y C), aunque, como habíamos indicado anteriormente, la simulación del espectro rotacional no es un objetivo de estudio en este trabajo.

Estos parámetros se determinaron haciendo uso de las ecuaciones 12 y 13 y los resultados obtenidos a nivel HF/6-311++G** se presentan en la tabla 8.

Tabla 8. Momentos de inercia ($u \text{ \AA}^2$) y constantes rotacionales (cm^{-1}) del ácido formídico determinados con el método HF/6-311++G**.

Momentos de inercia		Constantes rotacionales	
	HF/6-311++G**		HF/6-311++G**
I_a	6,823	A	2,472
I_b	43,046	B	0,392
I_c	49,869	C	0,338

En la tabla 8 podemos observar que los tres momentos de inercia del ácido formídico son diferentes entre sí con $I_a < I_b < I_c$, lo que quiere decir que es un trompo asimétrico como lo es también la formamida.

En cuanto a las constantes rotacionales se puede decir que las constantes B y C tienen un valor muy similar, con solo una diferencia de $0,05 \text{ cm}^{-1}$ entre ellas, siendo muy diferente de la constante rotacional A con una variación de $2,1 \text{ cm}^{-1}$.

6. CONCLUSIONES

Una vez realizado el estudio sobre la molécula de formamida y de sus isómeros, las conclusiones que se han obtenido son las siguientes:

- ❖ Los cálculos de la geometría de la formamida con el método Hartree-Fock y todas las bases empleadas predicen que la molécula pertenece al grupo puntual de simetría C_s , lo cual indica que es una molécula plana. Por otra parte, los tres momentos de inercia calculados son distintos por lo que la molécula es un trompo asimétrico.
- ❖ La influencia del tamaño de la base empleada en las longitudes y ángulos de enlace es pequeña, mientras que es importante en las energías electrónicas, obteniéndose una menor energía cuando se incluyen funciones de polarización y difusas.
- ❖ La rotación interna alrededor del enlace CN da lugar a una piramidalización del grupo NH_2 . De los dos estados de transición estudiados *syn* y *trans*, tiene menos energía el primero, ya que los hidrógenos del grupo amida se encuentran más cerca del oxígeno del grupo carbonilo favoreciendo la interacción entre los átomos del hidrógeno y el átomo de oxígeno.
- ❖ El alto valor de la barrera de rotación alrededor del enlace CN se debe a que el enlace N tiene carácter de enlace doble parcial en la formamida, como muestra el alargamiento del enlace C-N al producirse la rotación.
- ❖ El espectro vibracional teórico de la formamida reproduce adecuadamente el espectro experimental. Las bandas más intensas corresponden a las tensiones de los enlaces CO y CN.
- ❖ El análisis de la estabilidad relativa de los isómeros de la formamida sugiere que, en base a criterios energéticos y polaridad de la molécula, el ácido formídico, forma enol de la formamida, es un candidato en la búsqueda de moléculas en el medio interestelar.
- ❖ El análisis de las posibles estructuras del ácido formídico, atendiendo a la orientación de los enlaces OH y NH revela que la estructura más estable es aquella en que el grupo OH está en

posición trans respecto al grupo NH. Nuestros cálculos predicen que, al igual que la formamida, el ácido formídico es un trompo asimétrico plano.

- ❖ Los espectros de infrarrojo de la formamida y del ácido formídico pese a tener la misma fórmula molecular presentan importantes diferencias. Así, en el espectro teórico vibracional se observa un desplazamiento hacia una frecuencia vibracional más baja de la tensión del enlace CO y hacia una frecuencia vibracional más alta de la tensión del enlace CN al pasar de la formamida al ácido formídico. También se observa que la banda más intensa en la formamida corresponde a la tensión CO mientras que en el ácido formídico a la tensión CN y que, como cabe esperar, en el espectro del primer compuesto no aparece la tensión correspondiente al grupo OH.
- ❖ La comparación de los resultados teóricos presentados con los datos experimentales disponibles indica que el nivel de cálculo utilizado es apropiado para los fines de este trabajo.

7. BIBLIOGRAFÍA

Al-Omari, H. S.M., AM1 Theoretical Analysis on the Effect of Some Substituents (X) at Carbonyl Carbon Position of the Formamide-Formamidic Acid Tautomerization System (X= F, Cl, Br, I, CN, NO₂, CH₃ and CF₃, *Acta Chimica Slovenica*, 56, 835-844 (2009).

Atkins, P y de Paula, J, Química Física, *Editorial Omega* (2008).

Bertrán, J; Branchadell, V.; Moreno, M. y Sodupe, M., Química cuántica, *Editorial Síntesis* (2002).

Biver, N.; Bockelée-Morvan, D.; Debout, V.; Crovisier, J.; Boissier, J.; Lis, D. C.; Dello Russo, N.; Moreno, R.; Colom, P.; Paubert, G.; Vervack, R. y Weaver, H. A., Complex organic molecules in comets C/2012 F6 (Lemmon) and C/2013 R1 (Lovejoy): detection of ethylene glycol and formamide, *Astronomy & Astrophysics*, 566, L5 (2014).

Burton, N. A.; Chiu, S. S-L.; Davidson, M. M.; Green, D. V.S.; Hillier, I. H.; McDouall, J. J.W. y Vincent, M. A., Rotation about the C-N Bond in Formamide: An *ab initio* Molecular Orbital Study of Structure and Energetics in the Gas Phase and in Solution, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 89, 2631-2635 (1993).

Butner, H. M.; Charnley, S. B.; Ceccarelli, C.; Rodgers, S. D.; Pardo, J. R.; Parise, B.; Cernicharo, J. y Davis, G. R., Discovery of interstellar heavy water, *Astrophysical Journal*, 659, L137-L140 (2007).

Carlsen, N. R.; Radom, L.; Riggs, N. V. y Rodwell, W. R., Is Formamide Planar or Nonplanar? *Journal of the American Chemical Society*, 101, 2233-2234 (1979).

Cataldi, Z., Donnamaria, M., Lage, F., Didáctica de la química y TICs. IV Congreso de Tecnología en Educación y Educación en Tecnología, *Red de Universidades con Carreras en Informática (RedUNCI)*, 80-89 (2009).

Costain, C. C. y Dowling J. M., Microwave Spectrum and Molecular Structure of Formamide, *Journal of Chemical Physics*, 32, 158-165 (1960).

Cuevas, G., Química Computacional, *Revista Ciencia*, 56, 33-42, 2005.

Ferriere, K. M., The interstellar environment of our galaxy, *Reviews of Modern Physics*, 73, 1031-1066 (2001).

Fogarasi, G. y Szalay, P. G., High-Level Electron Correlation Calculations on Formamide and the Resonance Model, *Journal of Physical Chemistry A*, 101, 1400-1408 (1997).

Goesmann, F.; Rosenbauer, H.; Bredehoft, J. H.; Cabane, M.; Ehrenfreund, P.; Gautier, T.; Giri, T.; Kruger, H.; Le Roy, L.; MacDermott, A. J.; McKenna-Lawlor, S.; Meierhenrich, U. J.; Caro, G. M. M.; Raulin, F.; Roll, R.; Steele, A.; Steininger, H.; Sternberg, R.; Szopa, C.; Thiemann, W.; Ulamec, S., Organic compounds on comet 67P/Chryumov-Gerasimenko revealed by COSAC mass spectrometry, *Science*, 349, aab0689 (2015).

Goicoechea, J. R.; Rodríguez-Fernández, N. J. y Cernicharo, J., The Far-Infrared Spectrum of the Sagittarius B2 Region: Extended Molecular Absorption Photodissociation, and Photoionization, *Astrophysical Journal*, 600, 214-233 (2004).

Hirota, E.; Sugisaki, R.; Nielsen, C. J. y Sørensen, G. O., Molecular Structure and Internal Motion of Formamide from Microwave Spectrum, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 49, 251-267 (1974).

Jensen, F., Introduction to computational chemistry, *Editorial John Wiley & Sons* (1999).

Kahane, C., Ceccarelli, C., Faure, A., Caux, E., Detection of formamide, the simplest but crucial amide, in a solar-type protostar, *Astrophysical Journal Letters*, 763, L38 (2013).

Kang, Y. K. y Park, H. S., Internal rotation about the C-N bond of amides, *Journal of Molecular Structure (Thechem)*, 676, 171-176 (2004).

Klein, D., Química Orgánica, *Editorial Médica Panamericana* (2004).

Kromhout, R. A. y Moulton, W. G., Nuclear Magnetic Resonance: Structure of the Amino Group. II, *Journal of Chemical Physics*, 25, 34-37 (1956).

Kurland, R. J. y Wilson, E. B., Microwave Spectrum, Structure, Dipole Moment, and Quadrupole Coupling Constants of Formamide, *Journal of Chemical Physics*, 27, 585-590 (1957).

Laidig, K. E. y Cameron, L. M., What happens to formamide during C-N bond rotation? Atomic and molecular energetics and molecular reactivity as a function of internal rotation, *Canadian Journal of Chemistry* 71, 872-879 (1993).

Lattelais, M.; Pauzat, F.; Ellinger, Y. y Ceccarelli, C., A new weapon for the interstellar complex organic molecule hunt: the minimum energy principle, *Astronomy & Astrophysics*, 519, A30 (2010).

Leiva, E. y Estrin, D. A., Química Computacional: Simulaciones matemáticas del comportamiento de átomos y moléculas, *Ciencia Hoy* (2011).

Levin I. R., Fisicoquímica, *Editorial McGraw Hill* (2004).

Lewards, E. G., Computational Chemistry, *Editorial Springer* (2011).

Lis, D. C.; Mehringer, D. M.; Benford, D.; Gardner, M.; Phillips, T. G.; Bockelée-Morvan, D.; Biver, N.; Colom, P.; Crovisier, J.; Despois, D. y Rauer, H., New Molecular Species in Comet C/1995 O1 (Hale-Bopp) Observed with the Caltech Submillimeter Observatory, *Earth, Moon and Planets*, 78, 13-20 (1997).

Liu, M. H.; Chen, C. y Liu, C. W., Theoretical Study of Formamide Tautomers – A Discussion of Enol-Keto Isomerizations and Their Corresponding Energies, *Structural Chemistry*, 15, 309-316 (2004).

López-Sepulcre, A.; Balucani, N.; Ceccarelli, C.; Codella, C.; Dulieu, F., y Theulé, P., Interstellar Formamide (NH₂CHO), a Key Prebiotic Precursor, *ACS Earth and Space Chemistry*, 3, 2122-2137 (2019).

López-Sepulcre, A.; Jaber, A. A.; Mendoza, E.; Lefloch, B.; Ceccarelli, C.; Vastel, C.; Bachiller, R.; Cernicharo, J.; Codella, C.; Kahane, C.; Kama, M. y Tafalla, M., Shedding light on the formation of the pre-biotic molecule formamide with ASAI, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 449, 2438-2458 (2015).

Michiyama, T.; Iono, D.; Sliwa, K.; Bolatto, A.; Nakanishi, K.; Ueda, J.; Saito, T.; Ando, M.; Yamashita, T. y Yun, M., ALMA Observations of HCN and HCO⁺ Outflows in the Merging Galaxy NGC 3256, *Astrophysical Journal*, 868, 95-111 (2018).

Persson, M. V.; Jørgensen, J. K.; Müller, H. S. P.; Coutens, A.; Van Dishoeck, E. F.; Taquet, V.; Calcutt, H.; Van Der Wiel, M. H. D.; Bourke, T. L. y Wampfler, S. F., The ALMA-PILS Survey: Formaldehyde deuteration in warm gas on small scales toward IRAS 16293-2422 B, *Astronomy & Astrophysics*, 610, A54 (2018).

Rubin, R. H., Swenson Jr, G. W., Benson, R. C., Tigelaar, H. L. y Flygare, W. H., Microwave detection of interstellar formamide, *Astrophysical Journal*, 169, L39-L44 (1971).

Senent, M. L., El rol fundamental de los métodos *ab initio* en Astroquímica, *Anales de Química*, 105, 257-264 (2009).

Sugawara, Y.; Hamada, Y. y Tsuboi, M., Vibration-rotation Spectra of Formamides, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 56, 1045-1050 (1983).

Swinbank, A. M.; Papadopoulos, P. P.; Cox, P.; Krips, M.; Ivison, R. J.; Smail, I.; Thomson, A. P.; Neri, R.; Richard, J. y Ebeling, H., The interstellar medium in distant star-forming galaxies: turbulent pressure, fragmentation, and cloud scalling relations in a dense gas disk at $z=2.3$, *Astrophysical Journal*, 742, 11-23 (2011).

Taha, A. N., Neugebauer-Crawford. S. M. y True, N. S., Determination of the Internal Rotation Barrier of [^{15}N] Formamide from Gas-Phase ^1H NMR Spectra, *Journal of the American Chemical Society*, 120, 1934-1935 (1998).

Thiel, V.; Belloche, A.; Menten, K. M.; Garrod, R. T. y Müller, H. S. P., Complex organic molecules in diffuse clouds along the line of sight to Sagittarius B2, *Astronomy & Astrophysics*, 605, L6 (2017).

Tsuzuki, S., Tanabe, K., Basis set and electron correlation effects on the internal rotational barrier heights of formamide and acetamide, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 8, 1255-1260 (1991).

Turner, B. E., A molecular line survey of Sagittarius B2 and Orion-KL from 70 to 115 GHz. II- Analysis of the data, *Astrophysical Journal Supplement Series*, 76, 617-686 (1991).

8. LISTADO DE FIGURAS Y TABLAS

8.2. Listado de Figuras

Figura 1. Comparación de los orbitales Gaussianos (GTO) y los orbitales de Slater (STO) de una forma gráfica.	14
Figura 2. Molécula de formamida con la asignación de los átomos de hidrógeno. Código de color: rojo/O, blanco/H, azul claro/C y azul oscuro/N. Molécula representada mediante la representación de bolas y sticks.	21
Figura 3. Formamida optimizada con el método HF y la base 6-311++G**, con las distancias y ángulos de enlace en Å y grados, respectivamente. Código de color: rojo/O, blanco/H, azul claro/C y azul oscuro/N.	24
Figura 4. Formamida plana, estructura syn y estructura trans. Código de color: rojo/O, blanco/H, azul claro/C y azul oscuro/N. Unidades de las longitudes en Amstrongs (Å) y los ángulos de enlace en grados (°).	25
Figura 18. Representación gráfica de la barrera de rotación de los estados de transición de la formamida. Naranja: estado de transición syn y verde: estado de transición trans.	28
Figura 19. Simulación del espectro IR para la formamida a nivel HF/6-311++G**.	32
Figura 20. Espectros de IR experimental, (arriba) y obtenido en este trabajo (abajo) de la formamida en el rango de frecuencias 4000-2000 cm ⁻¹ . aSugawara et al. (1983).	33
Figura 21. Espectros IR experimental (arriba) y obtenido en este trabajo (abajo) de la formamida en el rango de frecuencias de 2000-400 cm ⁻¹ . aSugawara et al. (1983).	34
Figura 22. Espectros de IR de la formamida experimental reportado por el NIST (arriba) y obtenido en este trabajo (abajo).	35
Figura 23. Estructuras del ácido formídico. El ángulo OCN se expresa en grados (°). Código de color: rojo/O, blanco/H, azul claro/C y azul oscuro/N.	38
Figura 24. Estructuras de la fomaldoxima. Código de color: rojo/O, blanco/H, azul claro/C y azul oscuro/N.	39
Figura 25. Estructuras del nitrosometano. Código de color: rojo/O, blanco/H, azul claro/C y azul oscuro/N.	40
Figura 26. N-óxido de metanimina. Código de color: rojo/O, blanco/H, azul claro/C y azul oscuro/N.	41
Figura 27. 1,2-oxaziridina. Código de color: rojo/O, blanco/H, azul claro/C y azul oscuro/N.	41

Figura 28. Isómeros de la formamida. 1- Formamida ($\text{NH}_2\text{-CHO}$), 2- Ácido formídico (NHCHOH), 3- Formaldoxima (CH_2NOH), 4- Nitrosometano (CH_3NO), 5- N-Óxido de metanimina (CH_2NHO) y 6- 1,2-oxaziridina. Código de color: rojo/O, blanco/H, azul claro/C y azul oscuro/N. _____ 42

Figura 29. Ácido formídico (NHCHOH) con sus longitudes y ángulos de enlace determinados con el método HG/6-311++G**. Unidades de las longitudes en Amstrongs (\AA) y los ángulos de enlace en grados ($^\circ$). Código de color: rojo/O, blanco/H, azul claro/C y azul oscuro/N. _____ 44

Figura 30. Simulación del espectro de IR para el ácido formídico a nivel HF/6-311++G**. _____ 46

8.2. Listado de Tablas

Tabla 9. Estructura molecular de la formamida. Longitudes de enlace (r) en Å; ángulos de enlace (α) en grados.	23
Tabla 10. Energía MP2 de la conformación plana de la formamida con las diferentes bases en kcal/mol.	26
Tabla 11. Energías electrónicas absolutas (E_e) y relativas (ΔE_e) en kcal/mol de la formamida plana y los estados de transición <i>syn</i> y <i>trans</i> , calculadas con el método MP2 y la base 6-311++G**.	27
Tabla 12. Frecuencias de vibración corregidas (en cm^{-1}) e intensidades (en km/mol) para la formamida.	31
Tabla 13. Momentos de inercia ($u \text{ \AA}^2$) y constantes rotacionales (cm^{-1}) de la formamida determinados con el método HF/6-311++G**.	36
Tabla 14. Energías en el punto cero (ZPEV), absolutas y relativas (ΔE) en kcal/mol y momentos dipolares (μ) en Debyes (D) calculados a nivel MP2/6-311++G**.	43
Tabla 15. Frecuencias de vibración corregidas (en cm^{-1}) e intensidades (en km/mol) del ácido fórmico determinadas a nivel HF/6-311++G**.	45
Tabla 16. Momentos de inercia ($u \text{ \AA}^2$) y constantes rotacionales (cm^{-1}) del ácido fórmico determinados con el método HF/6-311++G**.	48

