



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN QUÍMICA

CURSO 2020/2021

ESTUDIO TEÓRICO DE PROPIEDADES DE MOLÉCULAS

INTERESTELARES: ISÓMEROS C₂H₄O

Autor: GLORIA MARAÑA MARTÍN

Tutor/es: CARMEN LAVÍN PUENTE

ÍNDICE

1. Resumen	4
2. Introducción	5
3. Objetivos y Plan de Trabajo	9
3.1. Objetivos	9
3.2. Plan de trabajo	9
4. Metodología	11
4.1. Ecuación de Schrödinger	11
4.2. Superficie de Energía Potencial (SEP)	13
4.3. Conjuntos de funciones de base	14
4.4. Métodos aproximados	16
4.4.1. Métodos mecano-cuánticos	16
4.4.2. Métodos de mecánica molecular	18
5. Resultados	19
5.1. Estructura geométrica y estabilidad de los isómeros C_2H_4O	19
5.2. Espectro Infrarrojo de los isómeros C_2H_4O	30
5.3. Estructura electrónica de los isómeros C_2H_4O	39
5.4. Equilibrio ceto-enólico del acetaldehído y el alcohol vinílico	44
6. Conclusiones	49
7. Bibliografía	51
8. Listado de figuras y tablas	55
8.1. Listado de Figuras	55
8.2. Listado de Tablas	56

1. Resumen

Este Trabajo de Fin de Grado presenta un estudio teórico de los isómeros C_2H_4O : acetaldehído, alcohol vinílico y óxido de etileno, presentes en el medio interestelar, así como en la industria y la naturaleza, mediante métodos mecano-cuánticos ab initio. El método de perturbaciones Møller-Plesset MP2, con diferentes conjuntos de funciones base, se ha utilizado para calcular las energías de los tres isómeros e identificar el isómero más estable. Por otra parte, se han determinado las geometrías, los modos normales de vibración y se han simulado los espectros IR de los isómeros mediante el método de Hartree-Fock (HF) a diferentes niveles de cálculo. Además, para los tres isómeros, se han determinado las estructuras electrónicas en el estado fundamental y se han calculado los potenciales de ionización con el método MP2 y las energías de las transiciones electrónicas entre los orbitales moleculares HOMO y LUMO con un método de Interacción de Configuraciones (CI). Por último, se ha analizado el equilibrio tautomérico acetaldehído-alcohol vinílico.

Abstract

This Final Degree Project presents a theoretical study of the C_2H_4O isomers: acetaldehyde, vinyl alcohol and ethylene oxide, present in the interstellar medium, as well as in industry and nature, using ab initio quantum mechanical methods. The Møller-Plesset MP2 perturbation method, with different sets of base functions, has been used to calculate the energies of the three isomers and identify the most stable isomer. On the other hand, the geometries, the normal modes of vibration have been determined and the IR spectra of the isomers have been simulated by means of the Hartree-Fock (HF) method at different levels of calculation. In addition, for the three isomers, the electronic structures in the ground state have been determined and the ionization potentials have been calculated with the MP2 method and the energies of the electronic transitions between the molecular orbitals HOMO and LUMO with an Interaction of Configurations method. (CI). Finally, the acetaldehyde-vinyl alcohol tautomeric balance has been analyzed.

2. Introducción

En el medio interestelar (ISM) se han detectado alrededor de 200 moléculas, siendo cerca de un tercio moléculas orgánicas complejas (COM), moléculas que contienen seis o más átomos. De las moléculas observadas hasta el momento, los grupos de isómeros (moléculas con la misma fórmula química pero diferente conexión entre los átomos) han recibido especial atención, ya que las abundancias relativas de los isómeros estructurales dependen de las condiciones físicas y químicas, tales como temperatura, presión, fuentes de radiación y composición del medio interestelar. Por tanto, los isómeros pueden actuar como trazas para elucidar las rutas de formación dependientes de la densidad y temperatura para sintetizar moléculas interestelares complejas (Bennett et al. 2005). En particular, todos los isómeros de fórmula molecular C_2H_4O : acetaldehído, alcohol vinílico y óxido de etileno, objeto de este trabajo, se han detectado en el ISM.

Las regiones más abundantes para la detección de COM en el ISM son núcleos calientes masivos, nubes moleculares gigantes como Sagitario B2 (SgrB2), una densa nube interestelar cercana al centro galáctico de la Vía Láctea, y núcleos calientes de poca masa como la estrella IRAS 16293-2422 (Jimenez-Serra et al. 2016).

El acetaldehído o etanal, según la IUPAC, es el segundo aldehído más simple tras el formaldehído. Es un compuesto químico orgánico de fórmula CH_3CHO . Es un líquido incoloro con un olor acre y sofocante, ligeramente afrutado cuando se diluye. El acetaldehído fue uno de los primeros compuestos orgánicos en ser descubierto: El químico sueco Carl Wilhelm Scheele lo detectó en 1774 durante la reacción de dióxido de manganeso y ácido sulfúrico con alcohol, el mismo año en el que por primera vez se descubrió cloro. Sus propiedades fueron explicadas por el químico alemán Justus von Liebig quien, en 1835, preparó acetaldehído puro por oxidación de etanol con ácido crómico y acuñó el nombre de "aldehído" para este producto, una contracción del "alcohol deshidrogenado", mostrando la íntima relación entre el acetaldehído y el etanol; más tarde, a mediados del siglo XIX, el compuesto pasó a llamarse acetaldehído.

El acetaldehído es el aldehído de mayor relevancia generándose tanto en la naturaleza como en la industria. El acetaldehído es un producto intermedio del metabolismo en humanos y plantas y también procede de la fermentación alcohólica. Se ha identificado en

alimentos como el pan y fruta madura, bebidas como el café y el humo de los cigarrillos. El aire y el agua son otras vías de exposición del acetaldehído ya que se encuentra en los gases de escape de los vehículos y desechos industriales, así como en aguas residuales. Otra forma de producción de acetaldehído es a partir de la oxidación parcial del etanol llevado a cabo por la enzima alcohol deshidrogenasa (enzimas del hígado), lo que contribuye a la resaca después del consumo de bebidas alcohólicas. Como consecuencia de la relación existente del acetaldehído con el consumo crónico de bebidas alcohólicas y el tabaco, ha sido proclamado por La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) como un cancerígeno de grupo 1 para los seres humanos. Por otra parte, los procesos de producción comercial del acetaldehído son diversos: Deshidrogenación del etanol, adición de agua al acetileno, oxidación parcial de hidrocarburos y oxidación directa del etileno conocida como oxidación directa de Wacker-Hoechst.

En el medio interestelar, el acetaldehído se ha identificado en diferentes entornos interestelares como, por ejemplo, cores calientes y regiones de formación de estrellas (Abplanalp et al. 2019). Se detectó por primera vez en el ISM en la década de los 70 del siglo pasado cuando Gottlieb (1973) identificó el acetaldehído en la nube molecular gigante Sagitario B2 (Sgr B2) cercana al centro galáctico. También se ha detectado en nubes moleculares frías como la nube molecular de Tauro (Scibelli et al. 2020) y núcleos de nubes oscuras como TMC-1 y L134N (Matthews et al. 1985).

Hoy en día se ha usado el acetaldehído para realizar experimentos de síntesis abiótica de compuestos orgánicos (Kwok, 2015). También existe en el polvo del cometa Halley (Schopf et al. 2002) tal y como se muestra en la Tabla 1 tomada por Kissel y Krueger (1987).

C, H Compounds	C, N, H Compounds	C, O, H Compounds
Pentyne	Hydrocyanic acid	Formaldehyde
Hexyne	Acetonitrile	Acetaldehyde
Butadiene	Propanenitrile	Formic acid
Pentadiene	Iminomethane	Acetic acid
Cyclopentene	Iminoethane	Isocyanic acid
Cyclohexene	Iminopropene	Methanol imine
Cyclohexadiene	Pyrrole, imidazole	Oximidazole
Benzene	Pyridine, pyrimidine	Oxypyrimidine
Toluene	Purine, adenine	Xanthine

Tabla 1. Moléculas orgánicas detectadas en los polvos y granos del cometa Halley.

El alcohol vínico, también llamado etenol (nombre de la IUPAC), es el enol más simple. Presenta una fórmula química CH_2CHOH y es un compuesto lábil que tautomeriza a acetaldehído. Requiere condiciones especiales para su formación porque tiende a isomerizarse a acetaldehído, y es por ello por lo que su derivado, el alcohol de polivinilo (PVA), se crea de forma indirecta a través de la polimerización de acetato de vinilo, seguida de la hidrólisis de los enlaces éster.

El alcohol vínico puede obtenerse a través de la eliminación pirolítica de agua del etilenglicol a 900 grados y bajas presiones. Se propuso como reactivo intermedio hace más de 100 años en muchas reacciones químicas orgánicas de la Tierra, pero no fue hasta 1976 cuando se identificó experimentalmente por Saito, quien descompuso etilenglicol en acetaldehído y cantidades más pequeñas de óxido de etileno y alcohol vínico.

En el medio interestelar, el alcohol vínico se ha identificado tan solo en la nube masiva de polvo y gas SgrB2 (Turner y Apponi, 2001), siendo el último de los isómeros $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ en ser descubierto en el ISM. Es posible que se forme como un gas denso y caliente tras la evaporación de metanol y formaldehído en el manto de polvo.

El óxido de etileno, también conocido como óxido de dimetileno, 1,2-epoxietano u oxirano (nombre de la IUPAC), de fórmula química $(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{O}$, es el epóxido más simple, además de ser un compuesto de gran importancia. Se trata de un gas incoloro con un olor ligeramente dulce, inflamable a temperatura ambiente y presión atmosférica, además de ser tóxico por inhalación, siendo clasificado como un compuesto cancerígeno.

Se utiliza fundamentalmente como intermedio en la producción de etilenglicol, que a su vez se transforma en fibras de poliéster empleadas en ropa y alfombras, o en resinas de tereftalato de polietileno para la fabricación de películas y botellas de envases de plástico. También se aplica como anticongelante en automoción y puede usarse para fabricar fibra de vidrio. Un uso más minoritario del óxido de etileno, pero de gran importancia es su aplicación en la esterilización tanto de alimentos como de instrumentación médica. Algunos de sus derivados son componentes en limpiadores, cosméticos, champús, plastificantes, pomadas y productos farmacéuticos.

Se sintetizó por primera vez en 1859 por Wurtz, mientras trataba 2-cloroetanol con hidróxido potásico. Tuvo importancia durante la Primera Guerra Mundial como precursor

tanto del etilenglicol como del gas mostaza para armas químicas. En los años treinta se descubrió un método para obtener óxido de etileno de forma directa a partir de etileno y oxígeno a temperaturas elevadas, empleando plata como catalizador soportado sobre alúmina, pero no fue hasta los años cuarenta cuando este método se convirtió en el método principal para su producción.

El óxido de etileno fue el segundo isómero C_2H_4O en detectarse ya que se observó por primera vez en el ISM en el año 1997. Se ha identificado en gran variedad de ambientes interestelares y, en todos los sitios donde se ha encontrado, el acetaldehído también está presente. Ambas son moléculas orgánicas complejas relevantes ya que son indispensables para la formación de aminoácidos. Desde el primer informe de su hallazgo en Sgr B2 (N) (Dickens et al. 1997), el óxido de etileno se ha detectado en núcleos calientes, en regiones de formaciones masivas de estrellas y en el Centro de nuestra galaxia. Es la tercera molécula con estructura cíclica que se encuentra en el medio interestelar, y es la primera que contiene oxígeno. El descubrimiento de óxido de etileno en núcleos calientes sugiere la existencia de anillos con más de tres átomos de carbono como el furano ($c-C_4H_4O$), con el que la ribosa, el azúcar presente en el DNA, está estrechamente relacionada.

En este trabajo se ha llevado a cabo un estudio teórico de la energía, estructura y propiedades espectroscópicas de los isómeros C_2H_4O (acetaldehído, alcohol vinílico y óxido de etileno) en fase gas, así como un análisis del equilibrio tautomérico del acetaldehído y el alcohol vinílico. En los cálculos se ha utilizado los métodos Hartree-Fock, de Interacción de Configuraciones y la teoría de perturbaciones de Møller-Plesset de segundo orden.

3. Objetivos y Plan de Trabajo

3.1. Objetivos

El objetivo global de este Trabajo de Fin de Grado es la determinación de la estructura y propiedades de isómeros C_2H_4O interestelares (acetaldehído, alcohol vinílico y óxido de etileno) más estables mediante el empleo de métodos mecano-cuánticos. Los objetivos específicos que se desean conseguir son:

- ❖ Evaluar las energías electrónicas de los conformeros del acetaldehído y del alcohol vinílico para determinar el conformero más estable en ambas moléculas.
- ❖ Calcular las energías electrónicas de los conformeros más estables de los isómeros C_2H_4O : acetaldehído eclipsado, alcohol vinílico y óxido de etileno, con el propósito de averiguar cuál es el más estable.
- ❖ Determinar las longitudes de enlace y ángulos de enlace de los tres isómeros más estables.
- ❖ Calcular las frecuencias vibracionales del acetaldehído, alcohol vinílico y óxido de etileno.
- ❖ Comparar los espectros de infrarrojo de los tres isómeros C_2H_4O .
- ❖ Determinar la estructura electrónica y caracterizar los orbitales moleculares HOMO y LUMO de los isómeros C_2H_4O .
- ❖ Calcular el potencial de ionización y la energía de la transición electrónica HOMO-LUMO para cada uno de los isómeros.
- ❖ Analizar la estructura del estado de transición de la reacción de tautomerización acetaldehído-alcohol vinílico y calcular la constante del equilibrio tautomérico.

3.2. Plan de trabajo

Para realizar este Trabajo Fin de Grado y conseguir los objetivos propuestos en el apartado anterior, se ha seguido el siguiente esquema:

- ❖ Consulta de información en libros, artículos científicos, etc.
- ❖ Profundización en el conocimiento del funcionamiento del programa informático HyperChem Professional utilizado para realizar los cálculos.

- ❖ Optimización de la geometría molecular de los tres isómeros C_2H_4O junto a sus respectivos conformeros utilizando el método ab initio HF con diferentes funciones de base.
- ❖ Determinación de la simetría y frecuencias de los modos normales de vibración, y simulación teórica de espectros IR.
- ❖ Obtención de la estructura electrónica, energías de transición electrónica y potenciales de ionización.
- ❖ Estudio del equilibrio tautomérico acetaldehído-alcohol vinílico.
- ❖ Evaluación de la calidad de los resultados obtenidos mediante la comparación con resultados experimentales.
- ❖ Elaboración de conclusiones.
- ❖ Redacción de la memoria final.

4. Metodología

La química computacional es una rama de la química que utiliza la simulación por computadora para ayudar a resolver problemas químicos. Utiliza métodos de química teórica, incorporados en programas informáticos eficientes, con el objetivo de obtener información sobre las moléculas y las reacciones en que están involucradas. Si bien los resultados computacionales complementan la información obtenida experimentalmente, en algunos casos pueden estudiarse fenómenos químicos que hasta el momento no se han observado.

En el campo de la Química Computacional pueden distinguirse los métodos basados en la mecánica clásica y los métodos fundamentados en la mecánica cuántica. Con ambos tipos de métodos se pretende analizar la estructura y propiedades de las moléculas. En esta sección se analiza la ecuación fundamental de la Mecánica Cuántica, la ecuación de Schrödinger, y se describen brevemente los métodos de la química teórica. Para realizar esta sección se ha hecho uso de los siguientes libros de texto: Levin (2004), Bertran et al. (2000), Atkins y de Paula (2008) y Jensen (2007).

4.1. Ecuación de Schrödinger

Las moléculas son sistemas microscópicos, por lo que su comportamiento está regido por las leyes de la Mecánica Cuántica. El estado del sistema está definido por las soluciones de la ecuación de Schrödinger que es la ecuación fundamental de la Mecánica Cuántica. Dado que en este trabajo se estudian estados moleculares estacionarios, caracterizados porque sus propiedades físicas no varían con el tiempo, se utiliza la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

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

donde Ψ es la función de onda del sistema cuántico, E es la energía total del sistema en uno de sus estados estacionarios y \hat{H} el operador Hamiltoniano, cuya expresión es

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

donde el primer término hace referencia al operador asociado con la energía cinética y el segundo al operador de la energía potencial.

En una molécula existen varios electrones y varios núcleos. El hamiltoniano total puede expresarse como suma del hamiltoniano cinético, \hat{T}_n , de los núcleos y el hamiltoniano electrónico, \hat{H}_e .

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{H}_e \quad (3)$$

El hamiltoniano electrónico contiene los términos cinéticos de los electrones y los términos potenciales, que corresponden a interacciones entre electrones y núcleos, entre electrones entre sí y entre núcleos entre sí.

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

donde \hat{T}_e representa el operador correspondiente a la energía cinética de los electrones; \hat{V}_{ne} es el operador que incluye la energía potencial de interacción electrón-núcleo; \hat{V}_{ee} es el operador vinculado a la energía potencial de repulsión interelectrónica y \hat{V}_{nn} es el operador vinculado a la energía potencial de repulsión internuclear. En unidades atómicas, el hamiltoniano total es

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{(\alpha)}^2 - \frac{1}{2} \sum_i \nabla_{(i)}^2 - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\alpha} \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} \quad (5)$$

donde los subíndices α y β se refieren a los núcleos, los subíndices i y j a los electrones, y los subíndices e y n a electrones y núcleos, respectivamente.

Ambos tipos de partículas están en movimiento, lo que hace un tratamiento complejo. La función de onda molecular depende tanto de las posiciones nucleares (R) como electrónicas (r), por lo que su tratamiento mecano-cuántico es complejo. Desafortunadamente, no existe una solución exacta de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para una molécula, solo existe para el átomo de hidrógeno e hidrogenoides, y como consecuencia se debe implementar una aproximación, la denominada aproximación de Born-Oppenheimer.

$$\hat{H}\Psi(R, r) = E\Psi(R, r) \quad (6)$$

La aproximación de Born-Oppenheimer trata de separar el movimiento electrónico y nuclear, en otras palabras, que el movimiento de los electrones se produce sobre una estructura de núcleos con posiciones fijas debido a que las escalas temporales del movimiento de los dos tipos de partículas son muy distintas ya que los núcleos tienen

aproximadamente 2000 veces más masa que los electrones. Según esta aproximación, la función de onda total puede expresarse como

$$\Psi(r, R) = \phi(r, R)\chi(R) \quad (7)$$

donde ϕ es la función de onda electrónica para posiciones fijas de los núcleos R , y χ la función de onda nuclear que describe los movimientos nucleares.

Tras estas consideraciones puede omitirse el término de la energía cinética de los núcleos, \hat{T}_N , así como la repulsión internuclear $\hat{V}_{NN}(R)$ que permanece constante, obteniendo la ecuación para el movimiento electrónico. Para una configuración nuclear fija

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e(r) + \hat{V}_{ne}(r, R) + \hat{V}_{ee}(r) \quad (8)$$

Tras la aproximación del Hamiltoniano, la ecuación de Schrödinger nos queda

$$\hat{H}_e \Psi_{el}(r, R) = E_e(R) \Psi_{el}(r, R) \quad (9)$$

Donde $E_e(R)$ es la energía electrónica y $\Psi_{el}(r, R)$ es la función de onda electrónica.

Este cálculo se repite para varias configuraciones nucleares fijas con el fin de hallar la energía electrónica para una determinada configuración nuclear. De este modo se define la superficie de energía potencial sobre la que se desplazan los núcleos. La energía electrónica obtenida para diferentes configuraciones nucleares se usa como la energía potencial en la ecuación de Schrödinger para el movimiento nuclear.

$$(\hat{T}_n + \hat{H}_e) \phi(r, R) \chi(R) = E \phi(r, R) \chi(R) \quad (10)$$

Donde $(\hat{T}_n + \hat{H}_e)$ representa el hamiltoniano nuclear H_n , E es la energía total de la molécula con inclusión de las energías electrónica y nuclear, y $\phi(r, R) \chi(R)$ representa la función de onda nuclear Ψ_n . La función de onda nuclear completa Ψ según la aproximación de Born-Oppenheimer es

$$\Psi = \phi(r, R) \chi(R) \cdot \Psi_{el}(r, R) = \Psi_n \Psi_{elec} \quad (11)$$

4.2. Superficie de Energía Potencial (SEP)

La resolución de la ecuación de Schrödinger electrónica (9) determina la energía para una configuración nuclear concreta, es decir, $E_e(R)$. El valor de esta energía para todas las configuraciones nucleares posibles se conoce como superficie de energía potencial (SEP), llamada así debido a que es la energía potencial en la ecuación de Schrödinger para el

movimiento nuclear. Cuando se utilizan coordenadas cartesianas, para una molécula que contiene N núcleos, se necesitan $3N$ coordenadas para definir su geometría. De estas coordenadas, tres describen la traslación de la molécula y tres la rotación si la molécula es no lineal, dejando la energía electrónica inalterada. Por tanto, la energía potencial será función de $3N-6$ coordenadas nucleares independientes para una molécula no lineal. El gran número de variables implica que la construcción de la SEP requeriría un gran número de cálculos electrónicos, ya que no se puede hallar la SEP mediante una expresión analítica. En cambio, si tratamos con sistemas muy pequeños, el cálculo de la SEP es viable. Estos sistemas permiten visualizar las superficies que pueden extrapolarse a casos de sistemas más complejos en los que la visualización es imposible.

En las SEP existen puntos estacionarios, que se definen como aquellos puntos (conjunto de coordenadas determinado) en la superficie para los que la derivada de la energía respecto a cada una de las coordenadas es cero. Se distinguen dos tipos de puntos:

- ❖ Mínimos: Puntos de mínima energía que nos indican las coordenadas para las que tenemos estructuras estables. Al diagonalizar la matriz de las derivadas segundas de la energía, llamada Hessiano, se obtienen todos los valores propios positivos.
- ❖ Puntos de ensilladura de primer orden: Puntos que corresponden a los estados de transición que conectan los reactivos con los productos. El Hessiano tiene un único valor propio negativo y todos los restantes positivos.

Los valores propios del Hessiano definen las frecuencias de los modos normales de vibración correspondientes a los movimientos nucleares de la molécula. En el caso de un punto de ensilladura de primer orden, el valor propio negativo del Hessiano dará lugar a una frecuencia imaginaria, de forma que, si se hace un análisis vibracional del punto estacionario, se puede conocer si es o no un estado de transición.

4.3. Conjuntos de funciones de base

La mayoría de los cálculos mecano-cuánticos utilizan un conjunto de funciones de base para representar los orbitales moleculares. Éstos se calculan mediante una combinación lineal de orbitales atómicos. Antes de iniciar el cálculo es necesario elegir el tipo y el número de funciones base. Esto es, junto con la elección del método, es necesario elegir un conjunto de bases (conjunto de funciones), generalmente centradas en los diferentes átomos de la

molécula, que se usan para expandir los orbitales moleculares con la combinación lineal de orbitales atómicos. En este apartado, consideraremos los dos tipos de funciones base más conocidas: orbitales tipo Slater y orbitales atómicos gaussianos.

Orbitales tipo Slater (STO)

Los orbitales de Slater, STO (*Slater Type Orbitals*), tienen la siguiente forma funcional,

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (12)$$

donde N es una constante de normalización, ζ un parámetro que se puede determinar variacionalmente y $Y_{l,m}$ representan los armónicos esféricos. Estos orbitales y los orbitales hidrogenoides presentan la misma dependencia exponencial con r (distancia entre el núcleo y el electrón). Sin embargo, los cálculos de integrales son de difícil resolución. Por esta razón, su uso ha sido muy limitado.

Orbitales gaussianos (GTO)

En el núcleo un GTO tiene una pendiente cero, en contraste con un STO que tiene una cúspide y, en consecuencia, tienen problemas para representar el comportamiento adecuado cerca del núcleo. Otro problema es que el GTO disminuye demasiado rápidamente al aumentar la distancia al núcleo en comparación con un STO. Tanto los STOs como los GTOs se pueden escoger para una base completa, pero las consideraciones anteriores indican que son necesarias más GTO para lograr una cierta precisión en comparación con las STO. Una directriz aproximada dice que se requieren tres veces más GTOs que STOs para alcanzar un nivel determinado de precisión. A pesar de esto, el incremento en el número de funciones base se compensa en el hecho de facilitar el cálculo de integrales bielectrónicas. En términos de eficiencia computacional, los GTOs son los más adecuados. Como se ha mencionado, una única función gaussiana da una representación pobre de un orbital atómico y, para resolver el problema, se usan los orbitales gaussianos contraídos (CGTOs), expresados como combinación lineal de funciones gaussianas con distintos exponentes, χ_i , conocidas como funciones primitivas (PGTOs).

$$\chi(\text{CGTO}) = \sum_i^k a_i \chi_i(\text{PGTO}) \quad (13)$$

Tras haber analizado el tipo de funciones de base atómica que se deben emplear, nos adentramos en la cuestión de cuántas funciones deben considerarse. Se define una base

mínima como la aproximación más simple en la que debería utilizarse una función de base para cada orbital atómico que corresponda a las capas ocupadas en el estado fundamental del átomo. Esto es, que el conjunto de funciones base a utilizar ha de tener, al menos, un mínimo de funciones igual al de orbitales que necesitamos. Por otro lado, una base extendida es aquella base cuyo fin es mejorar los resultados. Para ello, debe aumentar el número de funciones que se usan para representar cada orbital atómico que pertenezcan a las capas ocupadas en el estado fundamental del átomo. Por ello, si se utilizan dos funciones de base diferentes (exponentes diferentes) para cada orbital, se habla de una base doble- ζ . Existen bases extendidas de tipo triple- ζ , cuádruple- ζ , etc. Un tipo especial de base extendida son las bases extendidas de valencia en las que los orbitales internos se describen con una única función y los orbitales de valencia se presentan con más de una función.

Otro criterio de aumentar la base consiste en introducir funciones que representan orbitales que no se encuentran ocupados en el estado fundamental del átomo en cuestión, conocidas como funciones de polarización. Estas funciones representan orbitales con un número cuántico de momento angular l superior al de los orbitales de valencia del estado fundamental del átomo para así describir correctamente los cambios de densidad electrónica de un átomo en su entorno molecular. Son representadas con el símbolo *; Otro criterio de extensión de la base es introducir funciones con el mismo l que las funciones de la capa de valencia, las funciones difusas. Estas funciones son más extendidas en el espacio, siendo funciones gaussianas con exponentes pequeños. Se representan con el símbolo +.

4.4. Métodos aproximados

Los métodos de la química teórica utilizan aproximaciones debido a que no es posible resolver la ecuación de Schrödinger para una molécula, como se ha visto en la Sección 1.1. Se han propuesto una serie de métodos aproximados destinados a conseguir un equilibrio entre la precisión de los cálculos y su viabilidad. Estos métodos se pueden clasificar en función de los principios por los que se rigen, estos son los métodos de la mecánica molecular y métodos mecano-cuánticos. Por un lado, la mecánica molecular sólo considera las leyes de la mecánica clásica, el movimiento de los núcleos de la molécula sin considerar explícitamente los electrones, y la mecánica cuántica se basa en la ecuación de Schrödinger para describir una molécula con un tratamiento directo de la estructura electrónica.

4.4.1. Métodos mecano-cuánticos

Los programas empleados en química computacional se basan en diferentes métodos mecano-cuánticos cuyo objetivo es resolver la ecuación de Schrödinger asociada al Hamiltoniano molecular. Dentro de los métodos mecano-cuánticos se pueden distinguir tres grandes métodos:

Métodos semiempíricos (SE)

Los métodos SE emplean un Hamiltoniano más simple que el Hamiltoniano molecular despreciando algunas de las integrales que aparecen en el cálculo y obteniendo otras a través de datos empíricos o datos teóricos generados por métodos ab initio. Son métodos que solo incluyen los electrones de valencia en la resolución de la ecuación de onda, por lo que los cálculos SE son rápidos, pudiendo realizar cálculos en sistemas de miles de átomos. Sin embargo, la fiabilidad de los métodos SE es baja dado el gran número de parámetros ajustables necesarios.

Método ab initio

Los métodos ab initio emplean el Hamiltoniano molecular en su totalidad y se le atribuye este nombre porque deriva de principios teóricos, sin incluir información experimental. Las aproximaciones usadas son usualmente matemáticas. El tipo de cálculo ab initio más simple y común es el método variacional Hartree-Fock (HF). Este tipo de método utiliza la aproximación CLOA para su resolución de la ecuación de onda, donde los orbitales moleculares se expresan como combinaciones lineales de funciones base atómicas. Con esta aproximación podemos calcular sistemas químicos medianos (10-100 átomos).

En el método HF, los electrones se mueven en el campo de potencial promedio creado por el resto de los electrones; sin embargo, el movimiento de los electrones depende de la posición instantánea de los otros electrones, es decir, su movimiento está correlacionado. En realidad, el método HF incluye la correlación entre electrones de igual spin (correlación de Fermi) pero no tiene en cuenta la correlación entre electrones de spin opuesto (correlación de Coulomb) por lo que no proporciona valores precisos de energías u otras propiedades moleculares. Se define la energía de correlación como la diferencia entre la energía exacta no relativista y la energía límite de Hartree-Fock, que es la energía que se obtendría si el conjunto de funciones base fuese infinito. Se han desarrollado diferentes métodos que

introducen la correlación electrónica, entre los que se encuentran los métodos post-Hartree-Fock, llamados así porque parten de la función de Hartree-Fock, siendo los más importantes la teoría perturbacional Møller-Plesset (MP), el método variacional de Interacción de Configuraciones (CI) y el método Coupled Cluster (CC).

Métodos del funcional de densidad (DFT)

Los métodos DFT formulan el problema mecano-cuántico de la estructura electrónica en términos de densidad electrónica ρ . Se basa en el teorema de Hohenberg-Kohn propuesto en 1964, donde se enuncia que la energía y todas las propiedades de la molécula en el estado fundamental están determinadas por la densidad de probabilidad electrónica, $\rho(x, y, z)$. Como consecuencia, la energía electrónica del sistema en el estado fundamental E_0 pasa a ser un funcional de la densidad ρ_0 y se expresa del modo

$$E_0 = E[\rho_0] \quad (14)$$

Existe un gran número de métodos DFT debido a que el funcional $E[\rho_0]$ incluye el componente funcional de correlación-intercambio $E_{XC}[\rho_0]$, cuya forma analítica es desconocida.

El funcional B3LYP, el cual rinde geometrías, propiedades espectroscópicas y energías termoquímicas razonablemente precisas para compuestos orgánicos, ha sido el más popular.

4.4.2. Métodos de mecánica molecular

Los métodos de la mecánica molecular (MM) no pertenecen a los métodos mecano-cuánticos ya que no presentan un hamiltoniano, función de onda ni densidad electrónica. Se basan en modelos de mecánica clásica como por ejemplo el modelo de oscilador armónico o anarmónico para la descripción del enlace molecular, y también se complementa con tratamientos de interacciones electrostáticas y de Van der Waals de los átomos no enlazados. La MM trata a los átomos como esferas perfectas con una masa y carga puntual, y a los enlaces entre ellas como muelles.

Los métodos híbridos son las aplicaciones más populares de la MM. En ellas, las partes pequeñas de un sistema químico se tratan mecano-cuánticamente y, el resto, mediante la mecánica molecular QM/MM.

5. Resultados

Dentro de esta sección se presentan los resultados del estudio teórico de los isómeros C_2H_4O (acetaldehído, alcohol vinílico y óxido de etileno), que se efectuó en este proyecto. En la Figura 3 se muestran los tres isómeros C_2H_4O que vamos a estudiar.

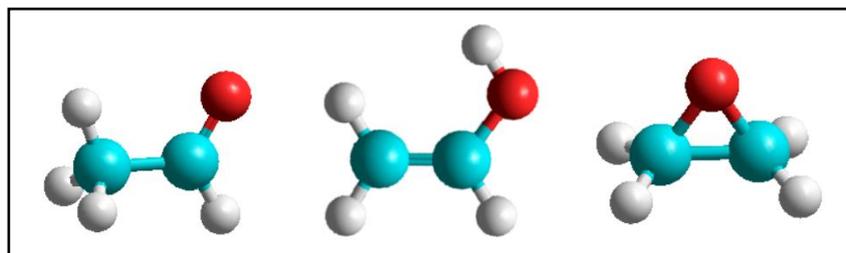


Figura 1. Moléculas de acetaldehído, alcohol vinílico y óxido de etileno. Código de color: blanco/H, azul/C, rojo/O.

La sección se divide en cuatro apartados: En el primero se determina la estructura geométrica y se analiza la estabilidad de los tres isómeros. En el segundo se profundiza en el espectro infrarrojo de los isómeros C_2H_4O de mayor estabilidad. El tercer apartado se centra en la estructura electrónica de los conformeros más estables de los isómeros C_2H_4O y, finalmente, en el cuarto se examina la tautomerización acetaldehído-alcohol vinílico.

Se utilizaron los métodos ab initio Hartree-Fock (HF), el método MP2 y el método de Interacción de Configuraciones (CI) para realizar este estudio a través del programa HyperChem (HyperChemProfessional).

5.1. Estructura geométrica y estabilidad de los isómeros C_2H_4O .

Tanto el acetaldehído como el alcohol vinílico tienen dos isómeros conformacionales; formas eclipsada y alternada para el acetaldehído, y syn y anti para el alcohol vinílico. En el caso del acetaldehído, los dos conformeros se diferencian en la posición de los hidrógenos del grupo metilo frente al oxígeno y en el caso del alcohol vinílico se diferencian en la posición del hidrógeno del grupo OH. Los conformeros del acetaldehído son consecuencia de la capacidad de rotación del enlace simple C-H y los del alcohol vinílico de la rotación del enlace O-H. El óxido de etileno no presenta conformeros debido a la imposibilidad de rotación del enlace simple en el ciclo de tres átomos.

Acetaldehído

El acetaldehído (CH_3CHO) es un compuesto orgánico y es el segundo aldehído más simple después del formaldehído. Como se ha mencionado, tiene dos estructuras estables, una conformación en la que un hidrógeno del grupo metilo eclipsa al oxígeno del grupo HCO (confórmero eclipsado) y una conformación en la que un hidrógeno del grupo metilo eclipsa al hidrógeno del grupo HCO (confórmero alternado). Estas conformaciones se pueden interconvertir por rotación interna del grupo metilo con respecto al grupo HCO alrededor del eje C-C.

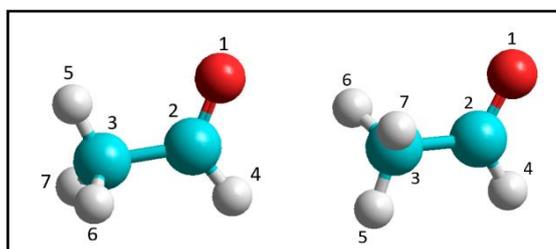


Figura 2. Confórmeros eclipsado y alternado del acetaldehído con átomos etiquetados numéricamente. Código de color: blanco/H, azul/C, rojo/O.

El estudio teórico del acetaldehído comienza con el cálculo de la energía electrónica seguido de la estructura geométrica de los dos isómeros conformacionales. Para ello, se utiliza el método MP2. En los cálculos se han utilizado diferentes bases en orden creciente de nivel de cálculo: 6-31G*, 6-31G**, 6-311G** y 6-311++G**, con el fin de analizar su influencia en la calidad de los resultados.

En la Tabla 2 se muestran los resultados de las energías electrónicas obtenidas con el método MP2, las energías electrónicas absolutas incluyendo la energía vibracional en el punto cero (ZPVE), las energías relativas (ΔE) de los isómeros conformacionales y los momentos dipolares μ de ambos confórmeros junto con resultados experimentales.

Tabla 2. Energías con correlación electrónica MP2, absolutas y relativas (ΔE) de los conformeros eclipsado y alternado del acetaldehído (en kcal/mol) y momentos dipolares, μ , (en D).

		MP2/ 6-31G*	MP2/ 6-31G**	MP2/ 6-311G**	MP2/ 6-311++G**
Eclipsada- CH ₃ CHO	E+ZPVE	-96198.00	-96219.54	-96293.56	-96297.92
Alternada- CH ₃ CHO	E+ZPVE	-96198.94	-96218.70	-96292.37	-96296.87
ΔE		0.941	0.838	1.193	1.050
Experimental ΔE		1.162 ^a , 1.128 ^b			
μ -Eclipsada		2.981	2.996	2.978	3.175
μ -Alternada		2.906	2.918	2.900	3.099
Experimental μ		2.750 \pm 0.006D ^c , 2.690 ^a			

^a Kilb et al. (1957), ^b Munoz-Caro et al. (1995), ^c Turner y Cox (1978)

Los resultados obtenidos con las diferentes bases indican que el conformero eclipsado tiene una energía menor que el alternado siendo, por consiguiente, la conformación más estable del acetaldehído. La energía relativa de ambos conformeros se ajusta más al valor experimental según aumenta el tamaño de la base, en este caso la base que emplea funciones de polarización y difusas, 6-311++G**. La inclusión de funciones difusas en la base es necesario cuando la molécula posee pares de electrones solitarios, como es el caso de la molécula de acetaldehído. Por lo tanto, el resultado obtenido con esta base se aproxima a los valores experimentales, existiendo una pequeña diferencia de ~ 0.1 kcal/mol. El resultado del momento dipolar varía con el aumento de base, donde la diferencia llega hasta los 0.2 D.

A continuación, se procedió a la optimización geométrica del CH₃CHO en su forma más estable que, como se ha mencionado, resultó ser la forma eclipsada. Para ello se empleó el método ab initio Hartree-Fock con bases 6-31G*, 6-31G**, 6-311G** y 6-311++G** para indagar la influencia de la base en los parámetros geométricos. En la Tabla 3 se presentan los resultados de longitudes y ángulos de enlace obtenidos con el método Hartree-Fock y las distintas bases. También se incluyen en la tabla, resultados experimentales obtenidos a partir de espectros de microondas junto con datos procedentes de una compilación crítica publicada por el National Institute of Standard and Technology (NIST).

Tabla 3. Parámetros geométricos del confórmero eclipsado del acetaldehído. Longitudes de enlace (r), en Å; ángulos de enlace (\angle) en grados.

Eclipsado	HF/ 6-31G*	HF/ 6-31G**	HF/ 6-311G**	HF/ 6-311++G**	Exper. ^a	Exper. ^b	NIST
$r(\text{C}_2\text{-O}_1)$	1.188	1.188	1.181	1.183	1.213	1.216	1.216
$r(\text{C}_2\text{-H}_4)$	1.095	1.097	1.099	1.098	1.106	1.114	1.114
$r(\text{C}_2\text{-C}_3)$	1.504	1.503	1.504	1.503	1.504	1.501	1.501
$r(\text{C}_3\text{-H}_5)$	1.082	1.082	1.082	1.082	1.091	1.086	1.086
$r(\text{C}_3\text{-H}_6/\text{H}_7)$	1.087	1.087	1.087	1.087	-	1.086	-
$\angle(\text{H}_6\text{-C}_3\text{-H}_7)$	107.2	107.2	107.3	107.3	108.9	108.3	108.3
$\angle(\text{H}_7\text{-C}_3\text{-H}_5)$	109.8	109.9	110.0	110.0	-	-	-
$\angle(\text{H}_7/\text{H}_6\text{-C}_3\text{-C}_2)$	109.8	109.7	109.5	109.3	-	109.2	-
$\angle(\text{H}_4\text{-C}_2\text{-O}_1)$	120.3	120.3	120.2	120.0	-	117.5	-
$\angle(\text{H}_5\text{-C}_3\text{-C}_2)$	110.3	110.3	110.4	110.7	110.6	110.7	-
$\angle(\text{C}_3\text{-C}_2\text{-O}_1)$	124.4	124.4	124.6	124.7	124.0	123.9	123.9
$\angle(\text{H}_4\text{-C}_2\text{-C}_3)$	115.3	115.3	115.3	115.3	-	-	117.5

^a Ramsay (1979), ^b Kilb et al. (1957)

Como podemos ver en la Tabla 3, no existen diferencias significativas entre los resultados obtenidos con las distintas bases, lo que indica que, a diferencia de las energías electrónicas, los parámetros geométricos del acetaldehído apenas varían con los diferentes niveles de cálculo. Se encuentra que nuestros resultados son próximos a los experimentales, con una diferencia máxima de 0.03 Å para las longitudes de enlace y de 2.7 grados para los ángulos de enlace. Por otro lado, podemos apreciar una clara diferencia en las longitudes de los enlaces C-H del grupo CHO y C-H del grupo CH₃, debido a que el entorno químico de ambos átomos es distinto. Así, se puede ver un aumento de longitud del enlace C-H del grupo CHO con respecto del enlace C-H del grupo metilo.

Alcohol vinílico

El alcohol vinílico (CH₂CHOH) es el enol más simple. Consta de un grupo hidroxilo unido a un grupo vinilo. Al igual que el acetaldehído, presenta dos confórmeros (syn y anti) dependiendo del valor del ángulo diedro φ de C=C-O-H: Para el confórmero syn, $\varphi = 0$ y el hidrógeno del grupo hidroxilo está en el plano de la molécula en el lado del doble enlace, mientras que en el confórmero anti hay una torsión de 180° del grupo hidroxilo.

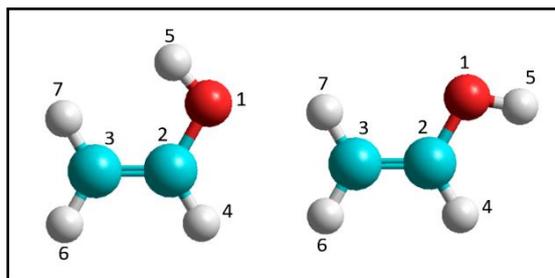


Figura 3. Conformeros *syn* y *anti* del alcohol vinílico con átomos etiquetados numéricamente. Código de color: blanco/H, azul/C, rojo/O.

Para adentrarse en el estudio de la estabilidad de los conformeros del alcohol vinílico se llevaron a cabo los cálculos con el mismo método y las mismas bases que se usaron en el acetaldehído, es decir, método MP2 y las bases 6-31G*, 6-31G**, 6-311G** y 6-311++G**.

La Tabla 4 muestra las energías electrónicas que incluyen correlación electrónica MP2, las energías electrónicas absolutas con inclusión de la energía vibracional en el punto cero (ZPVE), las energías relativas (ΔE) y el momento dipolar μ de los isómeros conformacionales del alcohol vinílico junto a valores experimentales.

Tabla 4. Energías absolutas y relativas (en kcal/mol) y momentos dipolares μ (en D) de los dos conformeros del alcohol vinílico a diferentes niveles de cálculo.

		MP2/ 6-31G*	MP2/ 6-31G**	MP2/ 6-311G**	MP2/ 6-311++G**
Syn- CH ₂ CHOH	E+ZPVE	-96181.92	-96204.80	-96280.38	-96285.39
Anti- CH ₂ CHOH	E+ZPVE	-96179.92	-96202.92	-96278.74	-96284.17
ΔE		1.996	1.875	1.642	1.217
Experimental ΔE		1.07 \pm 0.6 ^a ; 0.96 ^b			
μ -Syn		1.055	1.028	0.985	1.080
μ -Anti		2.093	2.077	2.072	2.063
Experimental μ	Syn	0.896 ^c			
	Anti	1.117 ^d			

^a Rodler (1985), ^b Bunn et al. (2017), ^c Tanimoto et al. (1979), ^d Tanimoto y Macdonald (1979)

Los resultados hallados con el método MP2 y las diferentes bases predicen que la forma de menor energía del alcohol vinílico es la forma *syn* siendo, por tanto, el conformero más estable de acuerdo con las observaciones experimentales. De nuevo, los cálculos mejoran notablemente al aumentar el nivel de cálculo ajustándose más a los valores

experimentales. Así, cuando se emplea la base 6-311++G**, la diferencia con respecto a las medidas experimentales no alcanza valores superiores a 0.747 kcal/mol, mientras que cuando se emplea la base 6-31G* se encuentran diferencias que alcanzan 1.526 kcal/mol. Los valores del momento dipolar de ambos conformeros muestran variabilidad con el incremento de tamaño de base. En el caso más extremo la diferencia alcanza 0.1 D.

Realizamos el análisis geométrico del conformero del alcohol vinílico de más estabilidad, el modo syn. Aplicamos nuevamente el método ab initio Hartree-Fock con bases 6-31G*, 6-31G**, 6-311G** y 6-311++G** para evaluar posibles discrepancias en los valores calculados con las diferentes bases. En la Tabla 5 se presentan nuestros resultados de longitudes y ángulos de enlace junto a resultados obtenidos a partir de espectros de microondas.

Tabla 5. Geometría del conformero syn del alcohol vinílico calculadas con el método ab initio. Longitudes de enlace (r) en Å; ángulos de enlace (\angle) en grados.

Syn- CH ₂ CHOH	HF/ 6-31G*	HF/ 6-31G**	HF/ 6-311G**	HF/ 6-311++G**	Exper. ^a
$r(\text{H}_6\text{-C}_3)$	1.073	1.073	1.073	1.073	1.079
$r(\text{H}_7\text{-C}_3)$	1.077	1.077	1.078	1.077	1.086
$r(\text{C}_2\text{-C}_3)$	1.318	1.318	1.318	1.319	1.326
$r(\text{H}_4\text{-C}_2)$	1.074	1.075	1.075	1.074	1.097
$r(\text{C}_2\text{-O}_1)$	1.347	1.346	1.344	1.345	1.372
$r(\text{H}_5\text{-O}_1)$	0.948	0.944	0.942	0.942	0.960
$\angle(\text{H}_6\text{-C}_3\text{-H}_7)$	117.5	117.7	117.8	117.9	118.8
$\angle(\text{C}_3\text{-C}_2\text{-O}_1)$	126.9	126.9	126.9	126.8	126.2
$\angle(\text{C}_2\text{-O}_1\text{-H}_4)$	110.4	110.6	110.4	110.9	108.3
$\angle(\text{H}_7\text{-C}_3\text{-C}_2)$	122.3	122.3	122.3	122.3	121.7
$\angle(\text{H}_6\text{-C}_3\text{-C}_2)$	120.2	120.0	119.9	119.8	119.5
$\angle(\text{C}_3\text{-C}_2\text{-H}_4)$	122.4	122.2	122.2	122.2	129.1
$\angle(\text{O}_1\text{-C}_2\text{-H}_5)$	110.7	110.9	110.9	111.0	104.7

^a Rodler y Bauder (1984)

Como podemos ver en la Tabla 5 apenas hay variación en las longitudes y ángulos de enlace al incrementar la magnitud de la base en los resultados con el método ab initio Hartree-Fock. Los valores calculados de las longitudes de enlace son muy próximos a los

valores experimentales, siendo la diferencia menor que 0.03 Å, mientras que para los ángulos la diferencia varía entre 0.3 y 6.9 °.

Óxido de etileno

El óxido de etileno, $c\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{O}$, es un compuesto orgánico y es el epóxido más simple; Es un éter cíclico constituido por un anillo de tres átomos, dos átomos de carbono y un átomo de oxígeno, y los cuatro sustituyentes son átomos de hidrógeno. Como ya se ha señalado, a diferencia del acetaldehído y el alcohol vinílico, el óxido de etileno no tiene ningún confórmero.

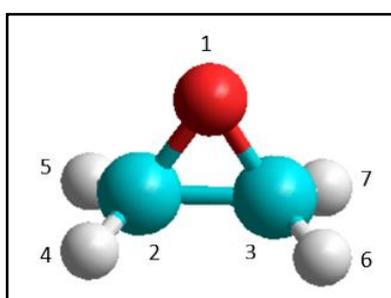


Figura 4. Molécula de óxido de etileno con los átomos numerados.

A continuación, analizamos la geometría del óxido de etileno de forma análoga a los casos anteriores. En la Tabla 6 se presentan los resultados obtenidos con el método HF y las diferentes bases. Se incluyen datos experimentales obtenidos a partir de espectros de microondas en la tabla para realizar un análisis comparativo.

Tabla 6. Geometría de la molécula de óxido de etileno. Longitudes de enlace (r) en Å; ángulos de enlace (\sphericalangle) en grados.

Óxido de etileno	HF/ 6-31G*	HF/ 6-31G**	HF/ 6-311G**	HF/ 6-311++G**	Exper. ^a	Exper. ^b
$r(\text{H}_4/\text{H}_5/\text{H}_6/\text{H}_7\text{-C}_2)$	1.077	1.078	1.077	1.077	1.090	1.080
$r(\text{C}_2\text{-C}_3)$	1.453	1.453	1.454	1.454	1.460	1.460
$r(\text{C}_2/\text{C}_3\text{-O}_1)$	1.402	1.402	1.400	1.400	1.430	1.420
$\sphericalangle(\text{H}_4\text{-C}_2\text{-H}_5)$ ($\text{H}_6\text{-C}_3\text{-H}_7$)	115.2	115.2	115.4	115.4	116.9	116.7
$\sphericalangle(\text{C}_2\text{-O}_1\text{-C}_3)$	58.8	62.4	62.6	62.6	61.62	61.6
$\sphericalangle(\text{O}_1\text{-C}_2\text{-H}_4/\text{H}_5/\text{H}_6/\text{H}_7)$	115.2	115.3	115.3	115.2	-	114.7
$\sphericalangle(\text{C}_2\text{-C}_3\text{-H}_4/\text{H}_5/\text{H}_6/\text{H}_7)$	119.9	119.8	119.8	119.8	-	119.1

^a Hirose (1974), ^b Kuchitsu (1995)

Como podemos observar en la Tabla 5, de nuevo apenas se distingue variación en las longitudes y ángulos de enlace al aumentar el tamaño de la base, excepto para el ángulo COC, que es más pequeño cuando el cálculo se hace con la base 6-31G*. En general, las longitudes y ángulos de enlace calculadas muestran buen acuerdo con las medidas experimentales, principalmente con las más recientes (Kuchitsu, 1995), estando dentro de 0.02 Å y 1.3 grados, respectivamente, del valor experimental.

En la Tabla 7 se muestra la energía absoluta incluyendo la energía vibracional en el punto cero (ZPVE) y las energías relativas ΔE , de los tres isómeros: Acetaldehído, alcohol vinílico y óxido de etileno, con el objetivo de averiguar cuál es el isómero más estable de los tres. Cabe mencionar que los cálculos se han realizado a nivel MP2 con las cuatro bases empleadas en cálculos anteriores. Por simplicidad en la tabla solo se presentan resultados obtenidos con las bases 6-31G** y 6-311++G**.

Tabla 7. Energías absolutas y relativas (kcal/mol) y momentos dipolares (en D) de los isómeros C₂H₄O más estables a diferentes niveles de cálculo.

		Acetaldehído eclipsado	Syn-etenol	Óxido de etileno
HF/6-31G**	E+ZPVE	-96219.54	-96204.80	-96187.90
	ΔE	0.00	14.74	31.64
HF/6-311++G**	E+ZPVE	-96297.92	-96285.39	-96269.41
	ΔE	0.00	12.53	28.51
HF/6-31G**	μ	2.996	1.028	2.274
HF/6-311++G**		3.175	1.080	2.251

Los resultados presentados en la Tabla 6 muestran que las estabilidades relativas varían con el nivel de cálculo. No obstante, ambos cálculos predicen que el orden de estabilidad de los tres isómeros es: Acetaldehído eclipsado > Alcohol vinílico syn > Óxido de etileno. El acetaldehído y el óxido de etileno, al ser moléculas polares, presentan fuerzas intermoleculares dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido y de dispersión. Según nuestros cálculos, la molécula de acetaldehído tiene un momento dipolar mayor que la molécula de óxido de etileno, por lo que las interacciones intermoleculares serán más fuertes en el

acetaldehído y, por tanto, su temperatura de ebullición sería mayor que la del óxido de etileno. Esto está de acuerdo con las temperaturas de ebullición de ambos compuestos publicadas por el NIST: Acetaldehído, $T_{eb} = 293.9 \pm 0.8$ K (20.8 °C); óxido de etileno 285 ± 2 K (12 °C). Sus temperaturas de ebullición explican que el acetaldehído sea líquido y el óxido de etileno gas a temperatura ambiente. En términos de momentos dipolares, la intensidad de las fuerzas intermoleculares del alcohol vinílico no es comparable con las de los otros dos isómeros ya que, además de las interacciones mencionadas, este compuesto presenta enlaces de hidrógeno.

En el resto de esta memoria, los resultados presentados se refieren a propiedades moleculares de los tres isómeros C_2H_4O más estables: acetaldehído eclipsado, alcohol vinílico syn y óxido de etileno.

En este trabajo también hemos calculado otras propiedades estrechamente relacionadas con la geometría y la masa de los átomos que forman la molécula: los momentos de inercia y las constantes rotacionales. Estas propiedades proporcionan información acerca de las longitudes y ángulos de enlace de la molécula. Además, facilitan la identificación de un compuesto a partir de su espectro rotacional.

El momento de inercia con respecto a un eje de rotación, I , se define como

$$I = \sum_i m_i r_i^2 \quad (15)$$

donde m_i representa la masa de cada átomo de la molécula y r_i la distancia perpendicular entre el átomo y el eje de rotación que pasa por el centro de masas de la molécula. La constante rotacional habitualmente se expresa en número de ondas (cm^{-1})

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I} \quad (16)$$

siendo h la constante de Planck y c la velocidad de la luz.

Las propiedades rotacionales de una molécula poliatómica se pueden expresar en 4érminos de tres momentos de inercia (I_a, I_b, I_c) tomados respecto a los tres ejes principales de la molécula que pasan por el centro de masas. En la Tabla 8 se presentan los momentos de inercia y las constantes rotacionales (A, B, C) de los isómeros C_2H_4O . Se aplicó para los cálculos el método ab initio Hatree-Fock con diferentes bases y se observó que los momentos de inercia y las constantes rotacionales eran prácticamente independientes de la

base utilizada por lo que en la tabla se presentan los resultados obtenidos con una de las bases, 6-311G**. Este resultado es lógico ya que las longitudes y ángulos de enlace apenas varían con los diferentes niveles de cálculo realizados en este trabajo.

Tabla 8. Momentos de inercia (en $u \cdot \text{Å}^2$) y constantes rotacionales (en cm^{-1}) de los isómeros $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ calculadas con el método HF/6-311G**.

	Momentos de inercia		Constantes rotacionales	
	HF/6-311G**	Experimental	HF/6-311G**	Experimental
Acetaldehído eclipsado	(I _A) 8.714 (I _B) 49.130 (I _C) 54.759	(I _A) 8.933 ^a (I _B) 49.741 ^a (I _C) 55.553 ^a	(A) 1.935 (B) 0.343 (C) 0.308	(A) 1.888 ^d (B) 0.339 ^d (C) 0.304 ^d
Alcohol vinílico syn	(I _A) 8.166 (I _B) 47.052 (I _C) 55.218	(I _A) 8.471 ^b (I _B) 47.850 ^b (I _C) 56.367 ^b	(A) 2.064 (B) 0.358 (C) 0.305	(A) 1.990 ^b (B) 0.352 ^b (C) 0.299 ^b
Óxido de etileno	(I _A) 18.880 (I _B) 22.439 (I _C) 34.652	(I _A) 19.985 ^c (I _B) 23.403 ^c (I _C) 36.560 ^c	(A) 0.893 (B) 0.751 (C) 0.486	(A) 0.850 ^e (B) 0.737 ^e (C) 0.470 ^e

^a Kilb et al. (1957), ^b Rodler y Bauder (1984), ^c Townes et al. (1948), ^d NIST, ^e Pan et al. (1998)

Los datos de la Tabla 8 muestran que los tres momentos de inercia de cada una de las moléculas son distintos con $I_a < I_b < I_c$, indicando, por tanto, que el acetaldehído, el alcohol vinílico y el óxido de etileno son trompos asimétricos. Como se puede apreciar en la tabla, los momentos de inercia del acetaldehído y alcohol vinílico son semejantes porque la distribución espacial de los átomos de ambas moléculas es bastante similar con el centro de masas prácticamente en la misma posición. Sin embargo, los valores de los momentos de inercia del óxido de etileno son muy distintos a los de los otros dos isómeros debido a su diferente geometría molecular.

Por último, en la Figura 5 se presentan las geometrías de los tres isómeros C_2H_4O obtenidas con el método ab initio HF/6-311++G** con el fin de hacer un análisis comparativo.

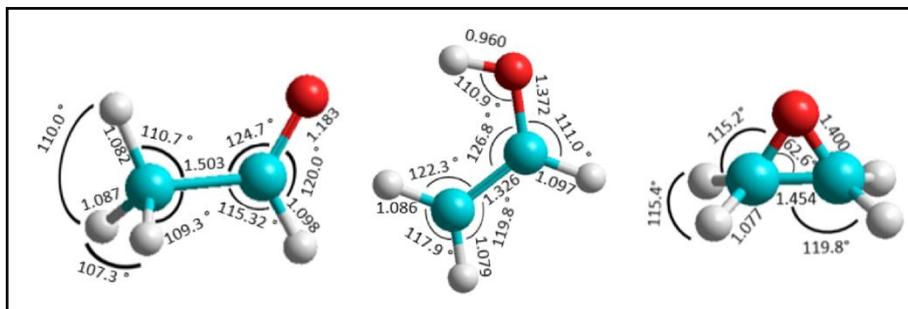


Figura 5. Geometrías moleculares de los tres isómeros C_2H_4O a nivel HF/6-311++G**.

Las longitudes promedio de alguno de los enlaces (en Å) implicados en las moléculas estudiadas son: C-C, 1.54; C=C, 1.34; C-O, 1.43; C=O, 1.23. La comparación de las geometrías de los tres isómeros permite observar que:

- ❖ La longitud de enlace CC es mayor en el acetaldehído (1.503 Å) que en el óxido de etileno (1.454 Å) y en este último mayor que en el alcohol vinílico (1.326 Å), lo que indica que los dos primeros presentan un enlace sencillo C-C, mientras que en el último existe un doble enlace C=C. La formación del anillo en el óxido de etileno implica una disminución del enlace C-C.

- ❖ La longitud del enlace CO es mayor en el óxido de etileno (1.400 Å) que en el alcohol vinílico (1.372 Å) aunque ambos enlaces son sencillos, lo que podría ser explicado por un cierto carácter de doble enlace en el alcohol vinílico originado por la interacción del doble enlace C=C y los pares de electrones solitarios del oxígeno. La longitud del enlace CO es menor en el acetaldehído (1.183 Å) que en los otros dos isómeros, indicando, por tanto, la presencia de un doble enlace en esta molécula.

- ❖ Los ángulos de enlace CCO siguen el orden decreciente: alcohol vinílico > acetaldehído > óxido de etileno. El mayor ángulo de enlace del alcohol vinílico podría ser debido a la interacción repulsiva entre el hidrógeno del grupo metileno y el hidrógeno del grupo OH. En el acetaldehído existe el caso contrario, es decir, se produciría interacción atractiva entre el átomo de hidrógeno del grupo metilo y el átomo de oxígeno. El óxido de etileno es el que presenta menor ángulo de enlace a causa de la formación del anillo.

5.2. Espectro Infrarrojo de los isómeros C₂H₄O.

Tras llevar a cabo el estudio de la geometría y estabilidad de los isómeros C₂H₄O se realizaron simulaciones de los espectros infrarrojos de los isómeros C₂H₄O (acetaldehído eclipsado, alcohol vinílico syn y óxido de etileno) empleando el método HF con diferentes bases.

El espectro infrarrojo (IR) tiene su origen en la absorción de radiación de frecuencias que corresponden a la vibración de los enlaces químicos de una molécula. La radiación infrarroja absorbida por una molécula cambia su estado de energía vibracional y rotacional. En este trabajo, nos hemos centrado en la excitación de los estados vibracionales y hemos empleado la teoría de grupos para conocer el número y simetría de los modos normales de vibración de una molécula, así como el número de bandas activas en IR.

Resulta sencillo calcular el número de modo normales para describir la vibración de una molécula formada por N átomos. El movimiento de cada átomo que forma parte de la molécula se define por tres coordenadas (x, y, z) en el espacio tridimensional, y se dice que tiene 3 grados de libertad. Por ello un sistema de N átomos tiene 3N grados de libertad. La molécula puede rotar y en este caso, para moléculas no lineales se necesitan 3 grados de libertad. Por tanto, si restamos del número total de grados de libertad 3N, los grados de libertad tanto de rotación como de traslación, obtenemos el número de modos normales de vibración de una molécula poliatómica, 3N-6 para una molécula no lineal.

La simetría de los modos normales de vibración se determina empleando las 3N coordenadas (x, y, z) que describen la posición y el desplazamiento de los átomos, con el fin de obtener una representación reducible, Γ^{3N} , del grupo puntual de la molécula en cuestión. Dicha representación puede reducirse a la suma directa de representaciones irreducibles por medio de la ecuación:

$$\Gamma^{3N} = \sum a_l \Gamma^l \quad (17)$$

Utilizando la relación:

$$a_l = \frac{1}{h} \sum_R \chi^{red}(R) \chi^l(R) \quad (18)$$

siendo el término a_l el número de veces que la representación irreducible, Γ^l , está contenida en una representación reducible, h el orden del grupo puntual, R la operación de simetría, y χ^{red} y χ^l los caracteres de las representaciones reducible e irreducible,

respectivamente. Por tanto, si restamos de la representación Γ^{3N} las representaciones tanto de traslación, Γ^{tras} , como de rotación, Γ^{rot} , obtenemos la representación vibracional, Γ^{vib} .

Acetaldehído

El acetaldehído pertenece al grupo puntual C_s debido a que solo tiene como operaciones de simetría la identidad, E, y la reflexión sobre un plano horizontal. Como se ha comentado anteriormente, presenta $3N-6$ modos normales de vibración siendo $N=7$, esto es, 15 modos normales de vibración. En la Tabla 9 se muestra la tabla de caracteres del grupo puntual C_s junto con el método empleado para determinar la simetría de los modos normales de vibración del acetaldehído

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

Grupo C_s	\hat{E}	$\hat{\sigma}_h$	
A'	1	1	x, y, R_z
A''	1	-1	z, R_x, R_y
Γ^{xyz}	3	1	
AND	7	5	
Γ^{3N}	21	5	
Γ^{3N}	13 A' + 8 A''		
$-\Gamma^{\text{tras}}$	2 A' + A''		
$-\Gamma^{\text{rot}}$	A' + 2 A''		
Γ^{vib}	10 A' + 5 A''		

El término AND hace referencia a los átomos no desplazados de la molécula. Como se puede apreciar en la tabla, de los 15 modos normales de vibración, 10 corresponden a la simetría A' y 5 a la simetría A'' .

La regla de selección global para la espectroscopía IR es que las vibraciones moleculares deben producir un dipolo oscilante para absorber energía. Esto es, un modo normal de vibración es activo en IR en caso de que su simetría sea la misma que la de una o más coordenadas x, y, z. Todos los modos normales del acetaldehído tienen actividad en IR.

La Tabla 10 proporciona las frecuencias e intensidades de las transiciones fundamentales, calculadas por el método HF y la base 6-311++G**. Las frecuencias han sido multiplicadas por un factor de escala cuyo papel es reducir la sobrevaloración de las frecuencias obtenidas con los cálculos teóricos. Este factor de corrección se ha tabulado para un gran número de bases y métodos (<https://cccbdb.nist.gov/vibscalejust.asp>). Para el método Hartree-Fock con la base 6-311++G** el factor es 0.909. En la Tabla 9 también figuran las frecuencias fundamentales e intensidades, estas últimas a nivel cualitativo, del acetaldehído obtenidas experimentalmente (Herman et al. 1999, Wilberg 1995, NIST).

Tabla 10. Frecuencias fundamentales corregidas con el factor de escala, ν_{esc} (en cm^{-1}) e intensidades (en kmmol^{-1}) para el acetaldehído.

Simetría	Tipo	HF/6-311++G**		Experimental			Experimental
		ν_{esc}	Inten.	ν^a	ν^b	ν^c	Int. ^c
10 A'	CH ₃ (str CH) a	2978	17	3014	3138	3005	M
9 A'	CH ₃ (str CH) s	2876	7	2923	3056	-	-
8 A'	HCO (str CH)	2805	108	2716	2842	2822	M
7 A'	CO str	1812	270	1747	1774	1743	VS
6 A'	CC str	1434	21	1430	1457	1441	S
5 A'	CH ₃ scis a	1401	17	1395	1412	1400	S
4 A'	CH ₃ scis s	1369	11	1353	1400	1352	S
3 A'	CH wag i	1110	28	1114	1146	1113	S
2 A'	CH ₃ rock i	864	5	867	907	919	M
1 A'	CCO scis	496	20	-	521	509	S
5 A''	CH ₃ (str CH) oop	2928	18	2964	3073	2967	M
4 A''	CH ₃ scis	1446	11	1437	1470	1420	S
3 A''	CH ₃ rock oop	1137	0.5	1107	1130	867	M
2 A''	CH wag oop	771	0.2	767	781	763	W
1 A''	torsion	144	3	144	187	150	W

^a Herman et al. (1999), ^b Wilberg (1995), ^c NIST

Note: VS: Very strong; S: Strong; M: Medium; W: Weak

Como podemos observar en la Tabla 10, existen diferencias notables entre los diferentes valores experimentales; nuestros cálculos teóricos de las frecuencias fundamentales con la base 6-311++G** se asemejan a los valores experimentales, especialmente a los valores de Herman et al. (1999), con una desviación media absoluta de 25 cm^{-1} . En lo que respecta a las intensidades, existe correlación entre nuestros resultados con los del NIST, a excepción de las bandas correspondientes a las excitaciones 5A', 4A' y 4A'' donde, cuantitativamente,

presentan una intensidad media mientras que, cualitativamente, son de tipo fuerte. Por otro lado, los modos normales de simetría $8A'$ y $3A''$ que presentan una intensidad fuerte y débil, respectivamente, cualitativamente son de tipo media.

Alcohol vinílico

El alcohol vinílico pertenece al grupo puntual C_s , igual que el acetaldehído, ya que posee como operaciones de simetría la identidad y la reflexión sobre un plano horizontal. Es una molécula de 7 átomos y, por tanto, aplicando la expresión $3N-6$ se obtienen 15 modos normales de vibración. La Tabla 11 refleja el número y simetría de los modos normales de vibración del alcohol vinílico y se concluye que, de los 15 modos normales de vibración, 11 pertenecen a la simetría A' y 4 a la simetría A'' .

Tabla 11. Determinación del número y simetría de los modos normales de vibración del alcohol vinílico.

Grupo C_s	\hat{E}	$\hat{\sigma}_h$	
A'	1	1	x, y, R_z
A''	1	-1	z, R_x , R_y
$\Gamma^{x,y,z}$	3	1	
AND	7	7	
Γ^{3N}	21	7	
Γ^{3N}	14 A' + 7 A''		
$-\Gamma^{\text{tras}}$	2 A' + A''		
$-\Gamma^{\text{rot}}$	A' + 2 A''		
Γ^{vib}	11 A' + 4 A''		

Las frecuencias fundamentales escaladas y las intensidades de las transiciones fundamentales del alcohol vinílico calculadas a nivel HF/6-311++G** se muestran en la Tabla 12. También se incluyen en la tabla resultados experimentales (Koga et al. 1991, Rodler y Bauder, 1984) de las frecuencias e intensidades, éstas últimas en términos cualitativos.

Tabla 12. Frecuencias fundamentales escaladas, ν_{esc} (en cm^{-1}) e intensidades (en km mol^{-1}) para el confórmero syn del alcohol vinílico.

Simetría	Tipo	HF/ 6-311++G**		Experimental		Experimental
		ν_{esc}	Inten.	ν^a	ν^b	Int. ^b
11 A'	OH str	3785	69	3634	3620	S
10 A'	CH a-str	3078	14	3122	-	-
9 A'	CH str	3047	4	-	-	-
8 A'	CH s-str	2985	6	-	-	-
7 A'	CC str	1666	229	1645	1648	VS
6 A'	CO str	1423	20	1412	-	-
5 A'	CH ₂ scis	1314	17	1300	1326	W
4 A'	CH ₂ rock	1290	0.5	1260	1300	M
3 A'	CCO scis	1108	233	1098	1090	VS
2 A'	CCH scis i	942	18	948	943	W
1 A'	COH scis	482	15	-	486	W
4 A''	HCCO torsion	1010	28	-	971	M
3 A''	CH ₂ wag	876	100	817	814	S
2 A''	CCH scis o	706	0.5	699	698	VW
1 A''	OH torsion	396	126	-	413	S

^a Koga et al. (1991) ^b Rodler y Bauder (1984)

Note: VS: Very strong; S: Strong; M: Medium; W: Weak; VW: Very weak

Los resultados de las frecuencias fundamentales hallados con el método HF/6-311++G** son próximos, en general, a los valores experimentales de Rodler y Bauder (1984) donde se emplea matriz de Ar. De forma general, no hay grandes discrepancias significativas entre ambos conjuntos de valores experimentales, donde la máxima diferencia es de 40 cm^{-1} para el modo 4A'. Hay semejanzas, en cuanto a las intensidades, entre nuestros cálculos y los valores cualitativos de Rodler y Bauder (1984) salvo para el modo de simetría 4A', cuya intensidad es muy débil según nuestros cálculos y, sin embargo, cualitativamente figura de tipo media. Cabe destacar que dos de los modos normales de tensión del alcohol vinílico syn: 8A', 2985 cm^{-1} , y 9A', 3047 cm^{-1} , aún no han sido observados experimentalmente.

Óxido de etileno

El óxido de etileno pertenece al grupo puntual C_{2v} , a diferencia del acetaldehído y el alcohol vinílico, debido a que la molécula posee como operaciones de simetría la identidad, una rotación asociada a un eje C_2 y las reflexiones respecto a dos planos verticales que

contienen el eje C_2 . Presenta 15 modos normales de vibración igual que los otros isómeros C_2H_4O .

En la Tabla 13 se muestra la tabla de caracteres del grupo puntual C_{2v} y las simetrías de los modos normales de vibración. Como se puede ver, 5 modos poseen simetría A_1 , 3 a la simetría A_2 , 4 simetría B_1 , y 3 a la simetría B_2 . La teoría de grupos predice que los modos normales de simetría A_2 son inactivos en IR.

Tabla 13. Determinación del número y simetría de los modos normales de vibración del óxido de etileno.

Grupo C_{2v}	\hat{E}	\hat{C}_2	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}_v'$	
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x
Γ^{xyz}	3	-1	1	1	
AND	7	1	3	1	
Γ^{3N}	21	-1	3	1	
Γ^{3N}	$6A_1 + 4A_2 + 6B_1 + 5B_2$				
$-\Gamma^{tras}$	$A_1 + B_1 + B_2$				
$-\Gamma^{rot}$	$A_2 + B_1 + B_2$				
Γ^{vib}	$5A_1 + 3A_2 + 4B_1 + 3B_2$				

Las frecuencias fundamentales escaladas e intensidades de los modos normales del óxido de etileno calculados con el método HF/6-311++G** así como los datos experimentales se presentan en la Tabla 14.

Tabla 14. Frecuencias fundamentales escaladas, ν_{esc} (en cm^{-1}) e intensidades (en kmmol^{-1}) para el óxido de etileno.

Simetría	Tipo	HF/6-311G++**		Experimental		
		ν_{esc}	Int.	ν^a	ν^b	Int. ^c
5A ₁	CH ₂ s str	2960	12	3018	3006 ^c	S
4A ₁	CH ₂ scis	1522	6	1498	1467	W
3A ₁	Ring str	1283	19	1270	1267	S
2A ₁	CH ₂ wag	1163	2	1148	1146	-
1A ₁	Ring def	882	92	877	857	VS
3A ₂	CH ₂ a str	3026	0	3073	-	ia
2A ₂	CH ₂ twist	1154	0	1050	1050	ia
1A ₂	CH ₂ rock	1034	0	825	1020	ia
4B ₁	CH ₂ s str	2950	44	3006	-	S
3B ₁	CH ₂ scis	1476	0	1472	1459	W
2B ₁	CH ₂ twist	1159	8	1152	1159	M
1B ₁	CH ₂ rock	877	17	840	824	VS
3B ₂	CH ₂ a str	3040	55	3065	-	S
2B ₂	CH ₂ wag	1156	5	1142	1146	M
1B ₂	Ring def	785	0.4	821	797	M

^a Spiekermann et al. (1982), ^b Coulombeau y Jobic (1988), ^c NIST

Note: VS: Very strong; S: Strong; M: Medium; W: Weak; ia: Inactive

Existen discrepancias significativas entre ambos conjuntos de resultados experimentales para algunos modos de vibración: como caso extremo, se observa una diferencia de 195 cm^{-1} para el modo 1A₂. Nuestros resultados, en general, son más próximos a los de Coulombeau y Jobic (1988) con una desviación media absoluta de 34 cm^{-1} . Respecto a las intensidades, existe correlación entre nuestros resultados y los cualitativos del NIST, excepto para las bandas correspondientes a las excitaciones 1B₁ y 3B₂ cuyas intensidades aparecen intercambiadas. Los tres modos de simetría A₂ son inactivos en IR y, por tanto, tienen valores de intensidad cero.

A continuación, las Figuras 6-8 muestran las simulaciones teóricas de los espectros IR de los isómeros C₂H₄O (acetaldehído eclipsado, alcohol vinílico syn y óxido de etileno) obtenidos a nivel de cálculo HF/6-311++G**.

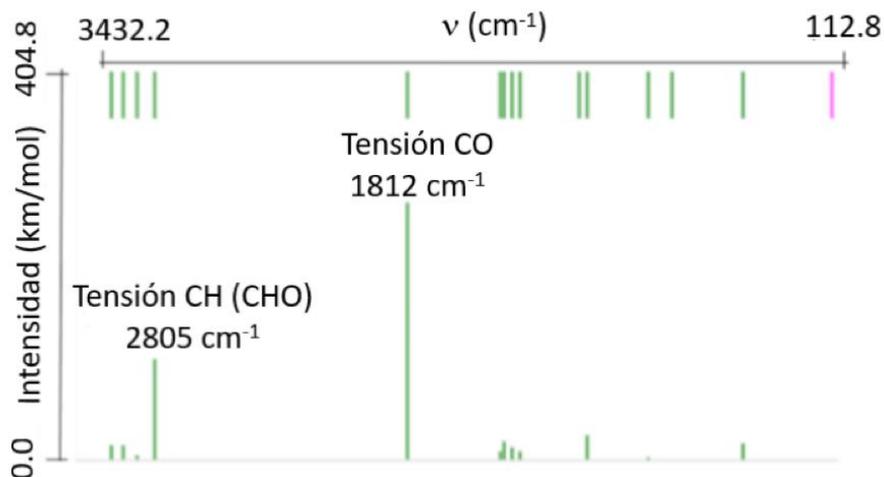


Figura 6. Simulación teórica del espectro IR del CH_3CHO eclipsado.

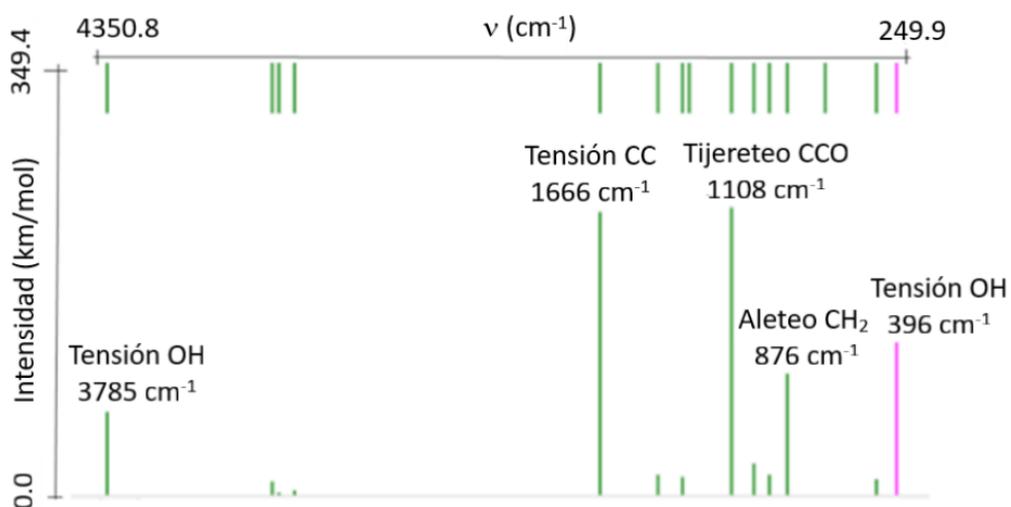


Figura 7. Simulación teórica del espectro IR del $\text{syn-CH}_2\text{CHOH}$.

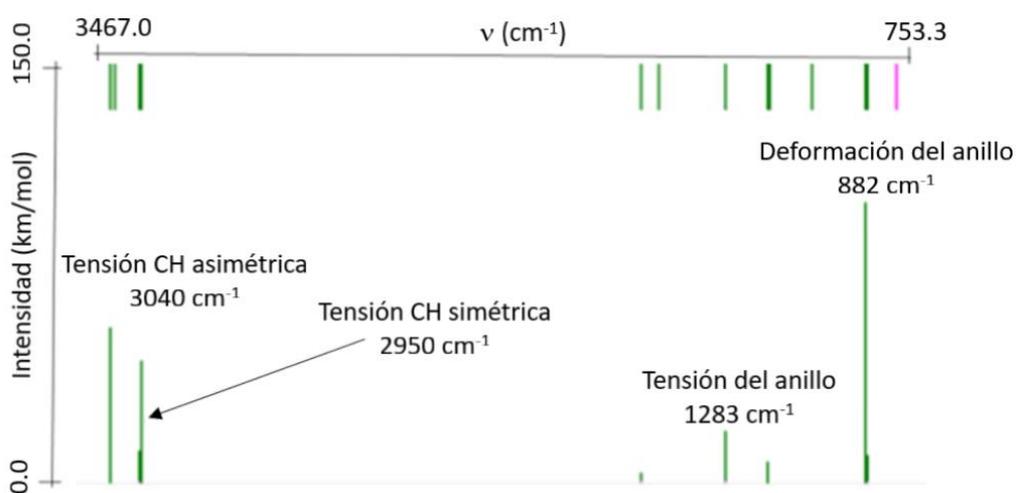


Figura 8. Simulación teórica del espectro IR del $c\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{O}$.

Examinando las simulaciones teóricas de los espectros IR de los isómeros C_2H_4O se ven diferencias notables entre ellas a pesar de tener la misma forma molecular. Las bandas de absorción son características de ciertos grupos funcionales y son, por tanto, muy útiles en la identificación de los compuestos.

En el espectro de absorción IR del acetaldehído se observan dos bandas intensas a 1812 y 2805 cm^{-1} , correspondientes a las tensiones C=O y C-H del grupo aldehído, siendo la primera mucho más intensa que la segunda. Cabe señalar que la presencia de banda C-H permite distinguir el espectro de los acetaldehídos del de las cetonas.

De los tres isómeros C_2H_4O , el alcohol vinílico presenta el espectro IR más complejo con cinco bandas de absorción intensas. Las bandas que aparecen a 1667 y 1108 cm^{-1} con intensidad similar, corresponden a los modos de tensión C=C y C=O y son las más intensas del espectro. En la región de más alta y más baja frecuencia aparecen dos bandas intensas correspondientes a la tensión O-H (3785 cm^{-1}) y a la tensión fuera del plano (torsión) del enlace OH (397 cm^{-1}). Por último, a 867 cm^{-1} se observa una banda intensa correspondiente al movimiento de aleteo (wag) del grupo metileno CH_2 .

En el espectro IR del óxido de etileno se observan tres bandas intensas correspondiendo la más intensa a la deformación del anillo, un modo mixto de simetría $1A_1$ en el que se produce simultáneamente la flexión del ángulo COH y la tensión y destensión del enlace CO. Las otras dos bandas intensas se deben a las tensiones simétrica y asimétrica CH que aparecen a 3040 y 2950 cm^{-1} , respectivamente.

La diferencia en las posiciones de las bandas de absorción correspondientes a los modos de tensión en los tres isómeros se puede explicar teniendo en cuenta la relación entre la frecuencia vibracional (ν) y la constante de fuerza del enlace:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (19)$$

donde $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ es la masa reducida y m_1 y m_2 las masas de los átomos implicados en el enlace.

La aparición de las bandas de absorción correspondientes a los modos de tensión CO en los tres isómeros a distintas frecuencias: 1812 cm^{-1} en el acetaldehído, 1108 cm^{-1} en el

alcohol vinílico y 1283 cm^{-1} en el óxido de etileno, indica una mayor fuerza del enlace CO en el acetaldehído que en los otros dos isómeros. Por otra parte, los modos de tensión que involucran un átomo de ligero como el H, tensiones CH y OH, aparecen en el espectro a frecuencias elevadas, debido a que la masa reducida es prácticamente la masa del hidrógeno.

Todas las frecuencias mencionadas en los espectros IR de cada isómero $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ se hallan dentro de los intervalos correspondientes a las bandas de absorción de las frecuencias de tensión de sus grupos funcionales (Klein 2014).

- Tensión C-H (metilo): $2850\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$
- Tensión C-H (aldehído): $2750\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$
- Tensión C=O: $1600\text{-}1850\text{ cm}^{-1}$
- Tensión C-C: $400\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$
- Tensión C=C: $1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$
- Tensión C-O: $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$
- Tensión O-H: $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$
- Tensión C-O (epoxi): $\sim 1250\text{ cm}^{-1}$ (Coates, 2000)

5.3. Estructura electrónica de los isómeros $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$.

Una vez analizado el espectro infrarrojo de los isómeros $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, se realizó el estudio de sus estructuras electrónicas, donde se han determinado las configuraciones electrónicas de los isómeros en su estado fundamental y las energía de transición electrónica entre los orbitales frontera HOMO, que es el orbital molecular de mayor energía ocupado por electrones, y LUMO que es el orbital molecular de menor energía desocupado. Por otro lado, se llevó a cabo el estudio de los potenciales de ionización vertical.

En la determinación de las configuraciones electrónicas se utilizó el método Hatree-Fock con diferentes bases y se observó que las configuraciones eran independientes de la base utilizada. Para obtener las energías de transición electrónica se ha utilizado el método de Interacción de Configuraciones (CI) con una base 6-31G**. El cálculo de los potenciales de ionización se ha efectuado con el método MP2 a nivel 6-31G**.

Energías de transición electrónicas

La molécula de CH₃CHO presenta la siguiente configuración electrónica obtenida con el método HF y los distintos conjuntos de funciones base:

$$(1a')^2(2a')^2(3a')^2(4a')^2(5a')^2(6a')^2(7a')^2(8a')^2(1a'')^2(9a')^2(2a'')^2(10a')^2$$

Los orbitales moleculares HOMO y LUMO del acetaldehído se visualizan en la Figura 9.

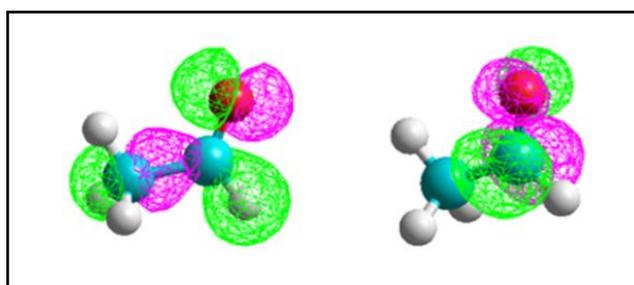


Figura 9. Orbitales frontera HOMO (izqda.) y LUMO (dcha.) del acetaldehído eclipsado.

Como podemos observar en la Figura 11, el orbital HOMO (orbital 10a') es un orbital con carácter no enlazante (n_o) que corresponde al par de electrones solitario del oxígeno y, por otro lado, el orbital LUMO (orbital 3a'') es un orbital π^* de carácter antienlazante. Los estados excitados de menor energía de la molécula se obtienen por transferencia de un electrón del orbital n_o al π^* . Dependiendo de si el electrón excitado mantiene o cambia su estado de spin, la transición HOMO-LUMO $n_o \rightarrow \pi^*$ llevará a dos estados excitados de la molécula de multiplicidad diferente, singulete o triplete. El estado fundamental de la molécula es un estado singulete (todos los electrones apareados); se tienen, por tanto, dos transiciones posibles: $n_o \rightarrow \pi^*$ singulete y $n_o \rightarrow \pi^*$ triplete, siendo esta última prohibida porque tiene lugar un cambio en el número cuántico de spin.

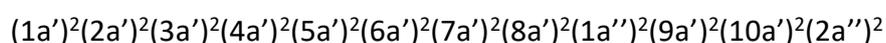
Las transiciones electrónicas HOMO-LUMO de tipo $n \rightarrow \pi^*$ son típicas de los compuestos carbonílicos y se observan en el UV en el intervalo de longitudes de onda entre 260 y 300 nm (Klein, 2014).

Tanto la energía de excitación electrónica como el potencial de ionización se pueden expresar de dos formas: energía de excitación vertical y adiabática. La energía de excitación vertical corresponde a la diferencia energética entre el estado excitado y el estado fundamental, calculadas ambas energías a la geometría optimizada del estado fundamental,

mientras que la energía de excitación adiabática corresponde a la diferencia energética entre los mínimos de la SEP de ambos estados electrónicos (fundamental y excitado).

Según nuestros cálculos, las energías de transición vertical $n_0 \rightarrow \pi^*$ triplete y $n_0 \rightarrow \pi^*$ singulete tienen valores de 4.34 (286 nm) y 5.12 eV (242 nm), respectivamente, mientras que los valores experimentales de Limao et al. (2003) son 3.68 y 4.28 eV. Si se tiene en cuenta que los valores experimentales corresponden a energías de excitación adiabática, que son menores que las energías de excitación vertical, se puede considerar que existe un acuerdo satisfactorio entre ambos conjuntos de resultados.

La molécula de alcohol vinílico presenta la siguiente configuración electrónica obtenida por el método Hartree-Fock a los diferentes niveles de cálculo:



En la Figura 10 se presentan los orbitales moleculares HOMO y LUMO del alcohol vinílico.

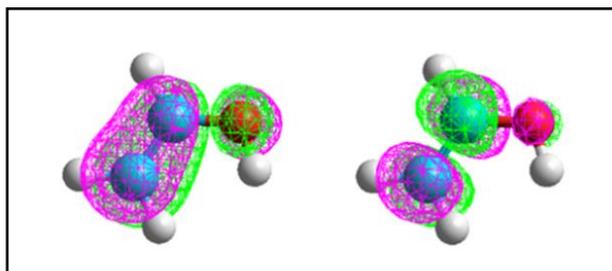


Figura 10. Orbitales frontera HOMO (izqda.) y LUMO (dcha.) del *syn*-alcohol vinílico.

Como se observa en la Figura 12, el orbital HOMO ($2a''$) es un orbital de carácter no enlazante (n_0) junto con un carácter parcial π enlazante. Por otra parte, el orbital LUMO posee la misma simetría que el orbital LUMO del acetaldehído, $3a''$, consistiendo en un orbital π de carácter antienlazante (π^*).

La transición electrónica HOMO ($2a''$) \rightarrow LUMO ($3a''$) es una transición de tipo $n \rightarrow \pi^*$, análoga al acetaldehído. De acuerdo con nuestros cálculos, las energías de transición vertical $n_0 \rightarrow \pi^*$ triplete y $n_0 \rightarrow \pi^*$ singulete tienen valores de 4.03 (307 nm) y 8.56 eV (145 nm), respectivamente. A nuestro conocimiento, no se han publicado resultados teóricos o experimentales para estas transiciones.

La configuración electrónica de la molécula de óxido de etileno obtenida con el método HF es la siguiente:

$$(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(4a_1)^2(2b_2)^2(1b_1)^2(5a_1)^2(3b_2)^2(1a_2)^2(6a_1)^2(2b_1)^2$$

La Figura 11 muestra los orbitales frontera HOMO y LUMO del óxido de etileno.

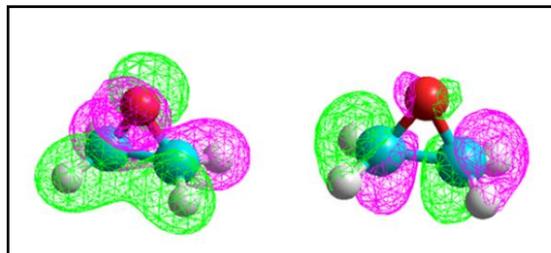


Figura 11. Orbitales frontera HOMO (izqda.) y LUMO (dcha.) del óxido de etileno.

En la Figura 11 observamos que el orbital HOMO corresponde al orbital de simetría $2b_1$ consistiendo en un orbital con carácter no enlazante (n_0), y el orbital LUMO posee la simetría $7a_1$ consistiendo en un orbital σ de carácter antienlazante (σ^*).

La transición electrónica HOMO ($2b_1$) \rightarrow LUMO ($7a_1$) es una transición de tipo $n_0 \rightarrow \sigma^*$ típica de compuestos saturados que poseen átomos con pares de electrones solitarios como es el oxígeno. Nuestros cálculos predicen unos valores de 8.98 (138 nm) y 10.46 eV (119 nm) para las energías de transición vertical $n_0 \rightarrow \sigma^*$ triplete y $n_0 \rightarrow \sigma^*$ singulete, respectivamente. No se han encontrado datos experimentales para su comparación, solo un resultado teórico proporcionado por Walker et al. (2008). Estos autores utilizan un método ab initio de Interacción de Configuraciones multirreferencial (MRDCI), de mucha mayor complejidad que el utilizado en este trabajo, y obtienen un valor de ~ 8.9 eV para la primera transición electrónica del óxido de etileno en muy buen acuerdo con nuestro resultado.

Potenciales de ionización

El potencial de ionización, IP, se define como la mínima energía requerida para arrancar un electrón de la capa más externa de la molécula en fase gaseosa y estado neutro. Su expresión viene dada por:

$$IP = E(M^+) - E(M) \quad (20)$$

Para el cálculo del potencial de ionización vertical, IP (v), $E(M^+)$ es la energía del ion (catión) molecular que presenta la geometría de la molécula neutra y $E(M)$ la energía de ésta en su geometría de equilibrio.

La Tabla 15 refleja los potenciales de ionización verticales de los tres isómeros C₂H₄O calculados mediante el método HF/6-31G**.

Tabla 15. Potenciales de ionización verticales, IP (v) (en eV) de los isómeros C₂H₄O.

	HF/6-31G**	Experimental
CH ₃ CHO eclipsado	10.25	10.24 ^a
Syn-CH ₂ CHOH	9.12	9.47 ^b
c-(CH ₂) ₂ O	12.11	10.57 ^a

^aNIST, ^bMatti et al. (1989)

Por problemas con el programa HyperChem no se ha podido calcular el IP del óxido de etileno con el método MP2 por lo que se ha incluido en la Tabla 15 el valor obtenido por el teorema de Koopmans el cual establece que la primera energía de ionización de un sistema molecular es aproximadamente el negativo de la energía del orbital molecular mas alto en energía ocupado (HOMO). Los resultados de los potenciales de ionización verticales, IP (v), hallados con el método MP2/6-31G** son muy próximos a los valores experimentales, si se exceptúa el IP del óxido de etileno. En orden decreciente, los potenciales de ionización de los isómeros C₂H₄O son: Óxido de etileno > Acetaldehído > Alcohol vinílico. La Tabla 16 muestra las energías electrónicas que incluyen correlación electronica MP2, las energías electrónicas absolutas con inclusión de la energía vibracional en el punto cero (ZPVE) y las energías relativas ΔE de los isómeros C₂H₄O en su estado iónico (catiónico).

Tabla 16. Energías absolutas y relativas (kcal/mol) de los isómeros C₂H₄O en su estado catiónico.

		Alcohol vinílico	Acetaldehído	Óxido de etileno
HF/6-31G**	E+ZPVE	-95994.5	-95983.23	-95870.4
	ΔE	0.00	11.27	124.1

Como podemos observar, el isómero más estable en su forma catiónica es el alcohol vinílico y, el de mayor inestabilidad, el óxido de etileno, lo que significa que al arrancar un electrón de la molécula en estado neutro para generar el catión óxido de etileno c-(CH₂)₂O⁺, se crea

una gran inestabilidad en la molécula, lo que se traduce en un mayor potencial de ionización, provocando escasa tendencia a formar cationes.

5.4. Equilibrio tautomérico del acetaldehído y el alcohol vinílico.

Por último, se examinó el equilibrio tautomérico del acetaldehído y el alcohol vinílico para lo cual se realizó un estudio de la geometría optimizada del estado de transición (TS), un cálculo de la barrera de activación y, finalmente, se estimó la constante tautomérica K_t . Los compuestos carbonílicos (aldehídos y cetonas) existen como una mezcla en equilibrio de dos formas, denominadas forma cetónica y enólica. Esta clase de isomería estructural se conoce como tautomería y las distintas formas, tautómeros. Los enoles presentan un grupo hidroxilo unido a un átomo de carbono con un doble enlace C=C como consecuencia de la migración de un hidrógeno de un C_α al átomo de oxígeno del grupo carbonilo.

La mayoría de los aldehídos y cetonas sencillas se presentan principalmente en la forma cetónica, aunque el desplazamiento del equilibrio depende de la estabilidad relativa de ambos tautómeros, el solvente, la temperatura y otros factores como la conjugación o la formación de enlaces de hidrógeno intramoleculares, favoreciendo la forma enólica. Si bien los enoles son difíciles de aislar y en el equilibrio están presentes en pequeña cantidad, son muy importantes debido a su implicación en gran parte de la química de los compuestos carbonílicos.

El estudio teórico del equilibrio ceto-enólico comienza con el cálculo de la estructura geométrica del estado de transición (TS). Para ello, se utilizó el método ab initio Hartree-Fock con una base que emplea funciones de polarización y difusas, 6-311++G**.

En la Tabla 17 se muestran los resultados de longitudes y ángulos de enlace del acetaldehído eclipsado, el estado de transición (TS), y el alcohol vinílico syn obtenidos con el método HF a nivel de cálculo 6-311++G**.

Tabla 17. Geometrías del acetaldehído eclipsado, estado de transición y alcohol vinílico *syn* calculadas con el método *ab initio*. Longitudes de enlace (r) en Å; ángulos de enlace (\sphericalangle) en grados.

HF/ 6-311++G**	Acetaldehído	TS	Alcohol vinílico
$r(\text{C}_2\text{-O}_1)$	1.183	1.245	1.345
$r(\text{H}_4\text{-C}_2)$	1.098	1.083	1.074
$r(\text{C}_2\text{-C}_3)$	1.503	1.426	1.319
$r(\text{C}_3\text{-H}_6)$	1.087	1.507	1.073
$r(\text{C}_3\text{-H}_5)$	1.082	1.079	-
$r(\text{C}_3\text{-H}_7)$	1.087	1.085	1.077
$r(\text{O}_1\text{-H}_5)$	-	1.232	0.942
$\sphericalangle(\text{H}_7\text{-C}_3\text{-H}_5)$	110.0	112.9	-
$\sphericalangle(\text{H}_7\text{-C}_3\text{-H}_6)$	107.3	92.1	117.9
$\sphericalangle(\text{C}_2\text{-O}_1\text{-H}_5)$	-	79.7	111.0
$\sphericalangle(\text{H}_5\text{-C}_3\text{-C}_2)$	110.7	120.6	-
$\sphericalangle(\text{H}_7\text{-C}_3\text{-C}_2)$	109.3	109.6	122.3
$\sphericalangle(\text{H}_4\text{-C}_2\text{-O}_1)$	120.0	119.5	110.9
$\sphericalangle(\text{H}_6\text{-C}_3\text{-C}_2)$	109.3	65.4	119.8
$\sphericalangle(\text{C}_3\text{-C}_2\text{-O}_1)$	124.7	108.9	126.8
$\sphericalangle(\text{H}_4\text{-C}_2\text{-C}_3)$	115.3	131.5	122.2

Las formas del acetaldehído eclipsado, el estado de transición y el alcohol vinílico *syn* se muestran en la Figura 12.

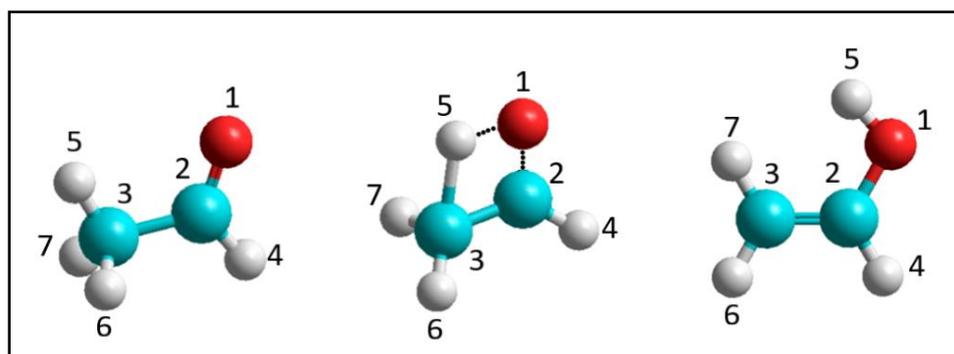


Figura 12. Tautomerismo acetaldehído-alcohol vinílico con los átomos etiquetados numéricamente. Código de color: blanco/H, azul/C, rojo/O.

Los principales rasgos geométricos del TS que evidencian la interconversión entre el acetaldehído eclipsado y el alcohol vinílico *syn* son:

- ❖ El alargamiento del enlace C₃-H₅ de 1.082 Å en la molécula de acetaldehído para convertirse en 1.507 Å en el estado de transición para, posteriormente, desaparecer en el alcohol vinílico.
- ❖ El acortamiento del enlace C₂-C₃ de 1.503 Å en el acetaldehído para convertirse en 1.426 Å en el TS y terminar transformándose en 1.319 Å en la molécula de alcohol vinílico, longitud de enlace típica de un doble enlace C=C.
- ❖ El alargamiento del enlace C₂-O₁ del grupo carbonilo del acetaldehído de 1.183 Å para ser de 1.245 Å en el TS para, finalmente, lograr una longitud típica de un enlace C-O sencillo de 1.345 Å en el alcohol vinílico.
- ❖ La aparición de un enlace débil (O₁-H₅) de 1.232 Å en el estado de transición que alcanza un enlace O₁-H₅ adecuado finalmente con una longitud de enlace de 0.942 Å en la molécula de alcohol vinílico.

El estado de transición es un anillo de cuatro miembros y está asociado al movimiento del H₅ del C₃ al centro de oxígeno. Esto corresponde a una transferencia de hidrógeno intramolecular.

Para el cálculo de la energía de activación se ha utilizado el método MP2 con la base 6-311++G**. El valor de la energía de activación obtenido para la tautomerización acetaldehído-alcohol vinílico es 67.17 kcal/mol. El tautómero acetaldehído, a nivel de cálculo MP2/6-311++G**, es 12.53 kcal/mol más estable que alcohol vinílico como se muestra en la Tabla 6. Este valor presenta un acuerdo satisfactorio con el valor experimental de 9.80 ± 1.90 (Holmes y Lossing 1982) y está dentro de aquellos estimados con diferentes niveles de cálculo (8.5-14.3 kcal/mol) por Andres et al. (1998) y Osman et al. (2012).

La frecuencia imaginaria del estado de transición calculada a nivel HF/6-311++G** es $2518i \text{ cm}^{-1}$. El análisis de la frecuencia imaginaria del estado de transición (TS) mostró variaciones en la longitud de enlace C₃-H₅ que están en acuerdo con la interconversión entre el acetaldehído eclipsado y el alcohol vinílico *syn*, conectados por un punto de silla.

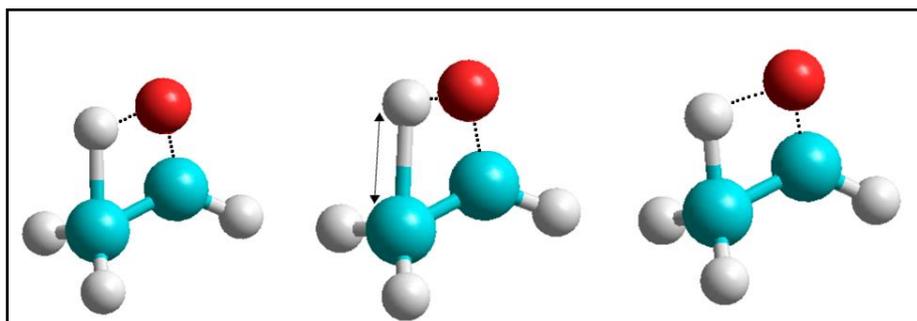


Figura 13. Representación de la vibración correspondiente a la frecuencia imaginaria del estado de transición (TS).

En la Figura 14 se muestran el perfil energético de la tautomerización acetaldehído-alcohol vinílico; la energía de activación calculada en este trabajo es de 67.17 kcal/mol para la reacción directa y 54.64 kcal/mol para la reacción inversa.

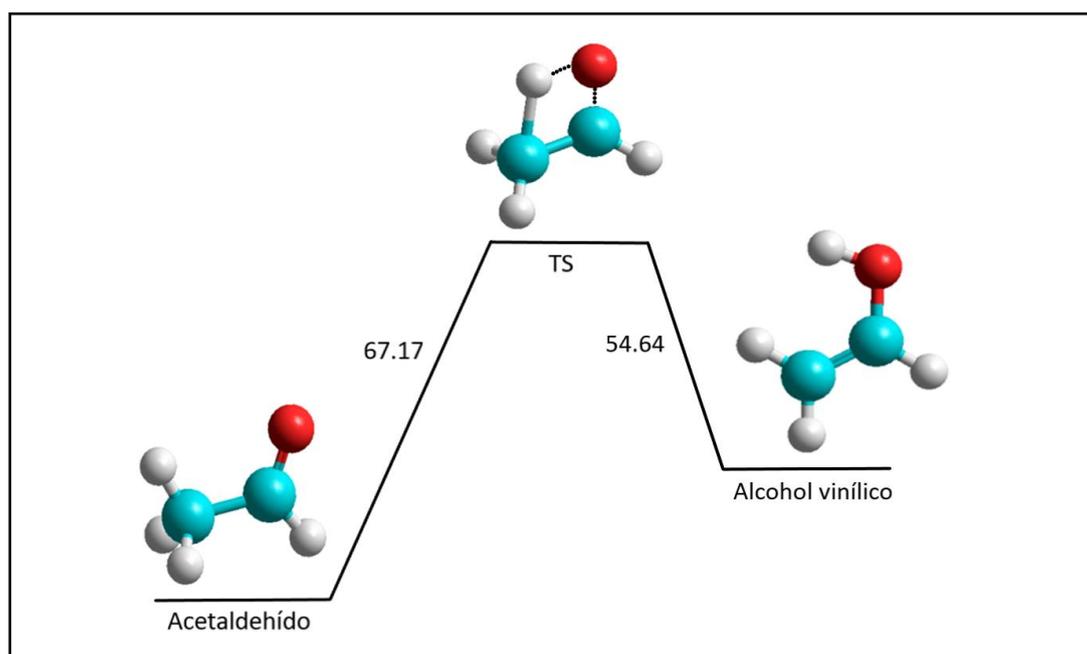


Figura 14. Energías de activación (en kcal/mol) para la reacción de tautomerización de acetaldehído eclipsado para dar alcohol vinílico syn.

El cálculo de la constante tautomérica K_t se ha efectuado con el método HF a nivel de cálculo 6-311++G**. Para su cálculo lo relacionamos con la energía libre de Gibbs (ΔG°) mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_t \quad (21)$$

siendo ΔG° la energía de Gibbs estándar a 1 atmósfera y 25°C, R la constante universal de los gases (8.314 J/mol K), T la temperatura y K_t la constante tautomérica. Cuando la constante tautomérica es superior a la unidad significa que los productos predominan frente a los reactivos en el equilibrio y, si es inferior a la unidad, los reactivos predominan frente a los productos en el equilibrio.

Según nuestros cálculos, el valor de K_t es de $1 \cdot 10^{-10}$. No se han encontrado datos experimentales para su comparación. En la Figura 15 se representa el equilibrio acetaldehído-alcohol vinílico. Generalmente, la finalidad de esta constante es determinar la estabilidad de los tautómeros y nuestros resultados predicen que, en el equilibrio, existe en mucha mayor proporción la forma cetónica, lo que indica que el acetaldehído es más estable que el alcohol vinílico.

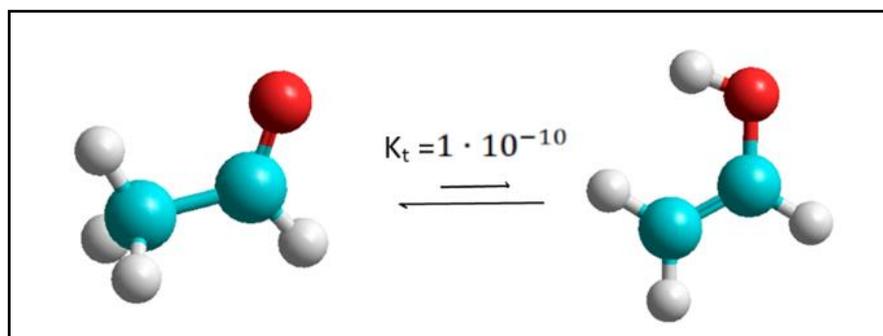


Figura 15. Equilibrio tautomérico entre el acetaldehído eclipsado y el alcohol vinílico *syn*.

Hasta el momento, el único par de tautómeros detectado en el medio interestelar es acetaldehído-alcohol vinílico (Turner y Apponi 2001), a pesar de que el aldehído está favorecido termodinámicamente respecto al enol, especialmente a las bajas temperaturas de las nubes moleculares frías que alcanzan los 10 K. Sin embargo, la enolización del acetaldehído en dichas condiciones puede ser inducida por la interacción de radiación cósmica de alta energía con hielos interestelares (Kleimeier y Kaiser 2021); una vez liberado el alcohol vinílico en fase gas no puede superar la barrera energética, 54.64 kcal/mol según nuestros cálculos, y convertirse en acetaldehído.

6. Conclusiones

Tras haber discutido los resultados obtenidos en este Trabajo Fin de Grado acerca de los isómeros C_2H_4O , se recogen las conclusiones siguientes:

- ❖ El método MP2 con todos los conjuntos de funciones base empleadas predice que los conformeros más estables del acetaldehído y el alcohol vinílico son el acetaldehído eclipsado y el alcohol vinílico-syn, respectivamente, lo cual está de acuerdo con los resultados experimentales, y que el orden de estabilidad de los isómeros C_2H_4O es: acetaldehído > alcohol vinílico > óxido de etileno.
- ❖ Los valores de las energías relativas, tanto de los conformeros del acetaldehído y alcohol vinílico como de los isómeros estructurales dependen de las funciones de base empleadas, obteniéndose los resultados más próximos a los experimentales con la base que incluye funciones de polarización y difusas, 6-311++G**. Esto se debe a que los tres isómeros contienen un átomo de oxígeno con pares de electrones solitarios.
- ❖ El análisis de las geometrías de los isómeros C_2H_4O más estables revela que las longitudes y los ángulos de enlace son prácticamente independientes de la base utilizada en el método HF. Los cambios más relevantes que presentan las geometrías son las modificaciones en las longitudes de enlace CC, CO y el ángulo de enlace CCO.
- ❖ El momento dipolar del acetaldehído es mayor que el del óxido de etileno, lo que implica que las fuerzas intermoleculares son mayores en el primero y, por tanto, también su punto de ebullición. Esto explica que, a temperatura ambiente, el acetaldehído sea líquido y el óxido de etileno gas.
- ❖ Los momentos de inercia y las constantes rotacionales obtenidos a nivel HF son independientes de la base utilizada en el cálculo. Para cada isómero, como cabe esperar, se obtienen tres momentos de inercia distintos indicando que las moléculas son trompos asimétricos.
- ❖ Los isómeros C_2H_4O presentan cambios en las frecuencias vibracionales de los espectros de infrarrojo, donde el espectro más simple es el formado por el acetaldehído eclipsado, con dos bandas fuertemente intensas correspondientes al modo de tensión CO y CH (HCO). En el caso contrario, el alcohol vinílico forma el

espectro IR más complejo como consecuencia de la presencia de varios grupos funcionales con cinco bandas intensas, donde la banda de máxima intensidad corresponde al modo "tijereteo" de la flexión del ángulo CCO. El óxido de etileno presenta un espectro IR de complejidad intermedia con cuatro bandas intensas donde la frecuencia de deformación del anillo corresponde a la banda de mayor intensidad.

- ❖ Los orbitales HOMO de los tres isómeros son orbitales de carácter no enlazante centrados en el átomo de oxígeno, si bien el HOMO del alcohol vinílico tiene cierto carácter π enlazante. Las transiciones electrónicas HOMO-LUMO son del tipo $n \rightarrow \pi^*$ en el acetaldehído y alcohol vinílico mientras que el óxido de etileno presenta una transición electrónica del tipo $n \rightarrow \sigma^*$. Estas transiciones ocurren en la región ultravioleta.
- ❖ En el análisis del equilibrio de tautomerización acetaldehído-alcohol vinílico, la geometría del estado de transición (TS) evidenció la presencia de un anillo de cuatro miembros asociado a la transferencia de hidrógeno intramolecular. La energía de activación es alta, 67.17 kcal/mol, indicando que la interconversión es lenta. La constante de tautomerización, K_t , refleja la mayor proporción de acetaldehído en el equilibrio.

7. Bibliografía

Andres, J., Domingo, L.R., Picher, M.T., Safont, V.S., *Comparative theoretical study of transition structures, barrier heights, and reaction energies for the intramolecular tautomerization in acetaldehyde/vinyl alcohol and acetaldimine/vinylamine systems, International Journal of Quantum Chemistry* 66, 9–24 (1998)

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

Abplanalp, Matthew, J., Kaiser, Ralf, I., *On the Formation of Complex Organic Molecules in the Interstellar Medium: Untangling the Chemical Complexity of Carbon Monoxide–Hydrocarbon Containing Analogue Ices Exposed to Ionizing Radiation via a Combined Infrared and Reflectron Time-Of-Flight Analysis, Chemical Physics* (2019)

Bennett, C. J., Osamura, Y., Lebar, M. D., Kaiser, R. I., *Laboratory studies on the formation of three C₂H₄O isomers acetaldehyde (CH₃CHO), ethylene oxide (c-C₂H₄O), and vinyl alcohol (CH₂CHO) in interstellar and cometary ices, Astrophysical Journal* 634, 698-711 (2005)

Bunn H., Hudson R. J., Gentleman A. S., Raston P. L., *Far-Infrared Synchrotron Spectroscopy and Torsional Analysis of the Important Interstellar molecule, Vinyl Alcohol, American Chemical Society Earth Space Chemistry* 1, 70–79 (2017)

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

Coulombeau C., Jobic H., *Neutron inelastic spectroscopy of ethylene oxide and partial reassignment of the vibrational frequencies, Journal of Molecular Structure* 176, 213–222 (1988)

Coates, J., *Interpretation of infrared spectra, a practical approach. Encyclopedia of Analytical Chemistry. Ed. R. A. Meyers, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 10815-10837* (2000)

Dickens, J. E., Irvine, W. M., Ohishi, M., Ikeda, M., et al., *Detection of Interstellar Ethylene Oxide, Astrophysical Journal* 489, 753 (1997)

Gottlieb, C. A., *Detection of Acetaldehyde in Sagittarius in “Molecules in the galactic environment”*. Eds. M.A. Gordon and L. E. Snyder, John Wiley & Sons, New York, 181-186 (1973)

Hirose C., *The Microwave Spectra and r_0 , r_s and r_m Structures of Ethylene Oxide*, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 47, 1311-1318 (1974)

Holmes, J.H., Lossing, F.P., *Heats of formation of ionic and neutral enols of acetaldehyde and acetone*, *Journal of American Chemical Society* 104, 2648–2649 (1982)

Herman M., Herregodts F., Georges R., Hepp M., et al., *Spectroscopic investigation of vibration-rotation bands in acetaldehyde: Focus on the $n\nu_3$ ($n=1-5$) aldehyde CH stretch bands*, *Chemical Physics* 246, 433– 443 (1999)

Ramsay D. A., Laurie V. W., Kuczkowski R. L., Schwendeman R. H., et al., *Molecular structure of gas-phase polyatomic molecules determined by spectroscopy methods*, *Journal of Chemical Physics Reference Data* 8, 619–721 (1979)

Jimenez-Serra, I., Vasyunin, A. I., Caselli, P., et al., *The spatial distribution of complex organic molecules in the L1544 pre-stellar core*, *Astrophysical Journal* 830, L6 (2016)

Jørgensen, J. K., Favre, C., Bisschop, S. E., et al., *Detection of the simplest sugar, glycoaldehyde, in a solar-type protostar with alma*, *Astrophysical Journal Letters* 757, L4 (2012)

Jensen, F., *Introduction to computational chemistry*, Second edition Ed. John Wiley & Sons Ltd (2007)

Kissel, J. Krueger, F. R., *The organic component in dust from comet Halley as measured by the PUMA mass spectrometer on board Vega 1*, *Nature* 326, 755–760 (1987)

Kilb, R. W.; Lin, C. C.; Wilson, E. B., *Calculation of Energy Levels for Internal Torsion and Over-All Rotation. II. CH_3CHO Type Molecules; Acetaldehyde Spectra*, *Journal of Chemical Physics* 26, 1695 (1957)

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

Kwok, S., *Organic compounds in circumstellar and interstellar environments*, *Origins of Life and Evolution of Biospheres* 45, 113-121 (2015)

Kleimeier, N. F., Kaiser, R. I., *Interstellar Enolization-Acetaldehyde (CH_3CHO) and Vinyl Alcohol ($\text{H}_2\text{CCH(OH)}$) as a Case Study*, *chemphyschem* 22, 1229-1236 (2021)

Koga, Y., Nakanaga, T., Sugi, M., et al., Gas phase infrared spectrum of syn-vinyl alcohol produced by thermal decomposition of several alcohols and aldehydes, *Journal of Molecular Spectroscopy* 145, 315–322 (1991)

Kuchitsu, K., Vogt, J., Hirota, E., et al., Structure data for free polyatomic molecules, *Landolt-Börnstein New Series II 23*. Ed. K. Kuchitsu, Springer, Berlin, 409 (1995)

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

Limão-Vieira P.; Eden, S.; Mason N.J.; Hoffmann S.V., Electronic state spectroscopy of acetaldehyde, CH₃CHO, by high-resolution VUV photo-absorption, *Journal Chemical Physics Letters* 376, 737–747 (2003)

Matthews, H. E., Friberg, P., Irvine, W. M., The detection of acetaldehyde in cold dust clouds, *Astrophysical Journal* 290, 609-614 (1985)

Matti G. Y., Osman O. I., Upham J. E., Suffolk R. J., Kroto H. W., Photoelectron spectroscopic detection of vinyl alcohol, CH₂CHOH: Evidence for the syn and anti rotamers. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 49, 195–201 (1989)

Munoz-Caro, C.; Nino, A.; Moule, D.C. Definition of a periodic methyl torsional coordinate in the S₀ state of acetaldehyde. *Journal of Molecular Structure* 350, 83–89 (1995)

Osman; Alyoubi, A.; Elroby, S.; Hilal, R.; Aziz, S., Eclipsed Acetaldehyde as a Precursor for Producing Vinyl Alcohol. *International Journal of Molecular Sciences* 13, 15360–15372 (2012)

Pan, J., Albert, S., Sastry, K. V. L. N., Herbst, E., De Lucia, F. C., The Millimeter and Submillimeter-Wave Spectrum of Ethylene Oxide (c-C₂H₄O), *Astrophysical Journal*, 499, 517 (1998)

Rodler, M. Microwave spectrum, dipole moment, and structure of anti-vinyl alcohol, *Journal of Molecular Spectroscopy* 114, 23–30 (1985)

Rodler M., Bauder A., Structure of syn-vinyl alcohol determined by microwave spectroscopy, *Journal of the American Chemical Society* 106, 4025–4028 (1984)

Smith, B. J., Nguyen, M. T., Bouma, W. J., Radom, L., Unimolecular rearrangements connecting hydroxyethylidene (CH₃-C-OH), acetaldehyde (CH₃-CH=O), and vinyl alcohol (CH₂=CH-OH). *Journal of the American Chemical Society* 113, 6452–6458 (1991)

Spiekermann, M., Bougeard, D., Schrader, B. J., *Coupled calculations of vibrational frequencies and intensities. III. IR and raman spectra of ethylene oxide and ethylene sulfide, Computational Chemistry* 3, 354-362 (1982)

Scibelli, S., Shirley, Y., *Prevalence of Complex Organic Molecules in Starless and Prestellar Cores within the Taurus Molecular Cloud, Astrophysical Journal* 891, 73 (2020)

Schopf, J. W., Kudryavtsev, A. B., Agresti, D. G., Wdowiak, T. J., Czaja, A. D., *Laser-Raman imagery of Earth's earliest fossils, Nature* 416, 73-76 (2002)

Turner, P.H., Cox, A.P., *Microwave spectrum, structure, dipole moment and centrifugal distortion of nitrosomethane. Dipole moment of acetaldehyde, Journal Chemical Society, Faraday Transactions II* 74, 533-559 (1978)

Turner, B. E., Apponi, A. J., *Microwave Detection of Interstellar Vinyl Alcohol, CH₂=CHOH. Astrophysical Journal* 561, L207-L210 (2001)

Tanimoto, M., Macdonald, J. N., *Microwave spectrum and conformation of vinyl mercaptan: The anti rotamer, Journal of Molecular Spectroscopy* 78, 106 (1979)

Tanimoto, M., Almond, V., Charles, S., Macdonald, J., Owen, N., *Microwave spectrum and conformation of vinyl mercaptan: The syn rotamer, Journal of Molecular Spectroscopy* 78, 95 (1979)

Townes C. H., Holden A. N., Merritt F. R., *Microwave Spectra of Some Lineal XYZ Molecules, Physical Review* 74, 1113 (1948)

Wilberg, K. B.; Thiel, Y.; Goodman, L.; Leszczynski, J., *Acetaldehyde: Harmonic Frequencies, Force Field, and Infrared Intensities, Journal of Physical Chemistry* 99, 13850-13864 (1995)

Walker, I. C., Holland, D. M. P., Shaw, D. A., et al., *The electronic states of ethylene oxide studied by photoabsorption and ab initio multireference configuration interaction calculations. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 41, 9 (2008)

8. Listado de figuras y tablas

8.1. Listado de Figuras

- Figura 1. Moléculas de acetaldehído, alcohol vinílico y óxido de etileno. Código de color: blanco/H, azul/C, rojo/O. _____ 19*
- Figura 2. Confórmeros eclipsado y alternado del acetaldehído con átomos etiquetados numéricamente. Código de color: blanco/H, azul/C, rojo/O. _____ 20*
- Figura 3. Confórmeros syn y anti del alcohol vinílico con átomos etiquetados numéricamente. Código de color: blanco/H, azul/C, rojo/O. _____ 23*
- Figura 4. Molécula de óxido de etileno con los átomos numerados. _____ 25*
- Figura 5. Geometrías moleculares de los tres isómeros C₂H₄O a nivel HF/6-311++G**. ____ 29*
- Figura 6. Simulación teórica del espectro IR del CH₃CHO eclipsado. _____ 37*
- Figura 7. Simulación teórica del espectro IR del syn-CH₂CHOH. _____ 37*
- Figura 8. Simulación teórica del espectro IR del c-(CH₂)₂O. _____ 37*
- Figura 9. Orbitales frontera HOMO (izqda.) y LUMO (dcha.) del acetaldehído eclipsado. ____ 40*
- Figura 10. Orbitales frontera HOMO (izqda.) y LUMO (dcha.) del syn-alcohol vinílico. _____ 41*
- Figura 11. Orbitales frontera HOMO (izqda.) y LUMO (dcha.) del óxido de etileno. _____ 42*
- Figura 12. Tautomerismo acetaldehído-alcohol vinílico con los átomos etiquetados numéricamente. Código de color: blanco/H, azul/C, rojo/O. _____ 45*
- Figura 13. Representación de la vibración correspondiente a la frecuencia imaginaria del estado de transición (TS). _____ 47*
- Figura 14. Energías de activación (en kcal/mol) para la reacción de tautomerización de acetaldehído eclipsado para dar alcohol vinílico syn. _____ 47*
- Figura 15. Equilibrio ceto-enólico entre el acetaldehído eclipsado y el alcohol vinílico syn. _ 48*

8.2. Listado de Tablas

<i>Tabla 1. Moléculas orgánicas detectadas en los polvos y granos del cometa Halley.</i>	6
<i>Tabla 2. Energías con correlación electrónica MP2, absolutas y relativas (ΔE) de los conformeros eclipsado y alternado del acetaldehído (en kcal/mol) y momentos dipolares, μ, (en D).</i>	21
<i>Tabla 3. Parámetros geométricos del conformero eclipsado del acetaldehído. Longitudes de enlace (r), en Å; ángulos de enlace (α) en grados.</i>	22
<i>Tabla 4. Energías absolutas y relativas (en kcal/mol) y momentos dipolares μ (en D) de los dos conformeros del alcohol vinílico a diferentes niveles de cálculo.</i>	23
<i>Tabla 5. Geometría del conformero syn del alcohol vinílico calculadas con el método ab initio. Longitudes de enlace (r) en Å; ángulos de enlace (α) en grados.</i>	24
<i>Tabla 6. Geometría de la molécula de óxido de etileno. Longitudes de enlace (r) en Å; ángulos de enlace (α) en grados.</i>	25
<i>Tabla 7. Energías absolutas y relativas (kcal/mol) y momentos dipolares (en D) de los isómeros C_2H_4O más estables a diferentes niveles de cálculo.</i>	26
<i>Tabla 8. Momentos de inercia (en $u \cdot \text{Å}^2$) y constantes rotacionales (en cm^{-1}) de los isómeros C_2H_4O calculadas con el método HF/6-311G**.</i>	28
<i>Tabla 9. Determinación del número y simetría de los modos normales de vibración del acetaldehído.</i>	31
<i>Tabla 10. Frecuencias fundamentales corregidas con el factor de escala, v_{esc}, (en cm^{-1}) e intensidades (en kmmol^{-1}) para el acetaldehído.</i>	32
<i>Tabla 11. Determinación del número y simetría de los modos normales de vibración del alcohol vinílico.</i>	33

<i>Tabla 12. Frecuencias fundamentales escaladas, ν_{esc} (en cm^{-1}) e intensidades (en $km\ mol^{-1}$) para el conformero syn del alcohol vinílico.</i>	34
<i>Tabla 13. Determinación del número y simetría de los modos normales de vibración del óxido de etileno.</i>	35
<i>Tabla 14. Frecuencias fundamentales escaladas, ν_{esc} (en cm^{-1}) e intensidades (en $km\ mol^{-1}$) para el óxido de etileno.</i>	36
<i>Tabla 15. Potenciales de ionización verticales, $IP(v)$ (en eV) de los isómeros C_2H_4O.</i>	43
<i>Tabla 16. Energías absolutas y relativas (kcal/mol) de los isómeros C_2H_4O en su estado catiónico.</i>	43
<i>Tabla 17. Geometrías del acetaldehído eclipsado, estado de transición y alcohol vinílico syn calculadas con el método ab initio. Longitudes de enlace (r) en Å; ángulos de enlace (\angle) en grados.</i>	45