



---

**Universidad de Valladolid**

FACULTAD DE CIENCIAS

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Química

**ESTUDIO COMPUTACIONAL DE DERIVADOS DE LA  
CICLOPROPENONA: ESTRUCTURA Y PREDICCIÓN DE  
PARÁMETROS ESPECTROSCÓPICOS.**

**Autora: Alba Pigazo Estalayo**

**Tutora: M.<sup>a</sup> Carmen Barrientos Benito**

**Cotutor: Miguel Sanz Novo**

**Curso 2022/2023**

## Contenido

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Abreviaturas</b> .....   | <b>3</b>  |
| <b>Abstract</b> .....   | <b>4</b>  |
| <b>Resumen</b> .....  | <b>5</b>  |
| <b>1. Introducción</b> .....  | <b>6</b>  |
| <b>2. Objetivos y plan de trabajo</b> .....                             | <b>9</b>  |
| 2.1. Objetivos.....   | 9         |
| 2.2. Plan de trabajo .....  | 9         |
| <b>3. Metodología</b> .....   | <b>10</b> |
| 3.1. Química Teórica y Computacional .....                              | 10        |
| 3.1.1. Ecuación de Schrödinger.....                                     | 10        |
| 3.1.2. Aproximación de Born-Oppenheimer .....                           | 11        |
| 3.1.3. Funciones de base.....   | 11        |
| 3.2. Métodos computacionales.....                                       | 13        |
| 3.2.1. Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).....                   | 13        |
| 3.3. Espectroscopía de rotación .....                                   | 14        |
| 3.4. Teoría de Bader de Átomos en Moléculas.....                        | 16        |
| 3.5. Software y Hardware .....  | 18        |
| <b>4. Resultados y discusión</b> .....                                  | <b>18</b> |
| 4.1. Estudio estructural .....  | 19        |
| 4.2. Espectros de rotación y vibración.....                             | 29        |
| 4.2.1. Espectros de rotación.....                                       | 29        |
| 4.2.2. Espectros de vibración.....                                      | 35        |
| 4.3. Análisis del enlace mediante la Teoría de Bader.....               | 39        |
| 4.3.1. Estudio del mapa de contorno y las propiedades topológicas ..... | 40        |
| <b>5. Conclusiones</b> .....  | <b>49</b> |
| <b>Bibliografía</b> .....   | <b>51</b> |
| <b>Índice de tablas y figuras</b> .....                                 | <b>54</b> |
| Índice de figuras.....  | 54        |
| Índice de tablas .....  | 55        |

## Abreviaturas.

**ISM:** *Interstellar Medium* (Medio interestelar).

**IR:** Infrarrojo.

**DFT:** *Density Functional Theory* (Teoría del Funcional de la Densidad).

**CLOA** Combinación Lineal de Orbitales Atómicos.

**B-LYP:** Método DFT que incluye el funcional de correlación de Lee-Yang-Parr y el funcional de intercambio híbrido de Becke.

**B3LYP:** *Becke three parameter Lee–Yang–Parr*. (Método DFT que tiene tres parámetros de Becke que incluye el funcional de correlación de Lee-Yand-Parr).

**B2PLYP:** *Becke two parameter Lee-Yang-Parr* (Método DFT que tiene dos parámetros de Becke que incluye el funcional de correlación de Lee-Yand-Parr).

**GD3BJ:** *Grimme Dispersion Becke and Johnson (BJ-damping)* (Dispersión de Grimme con amortiguación de Becke y Johnson).

**V(r):** Densidad de energía potencial

**SEP:** Superficie de Energía Potencial.

**HF:** Hartree-Fock.

**QTAIM:** *Quantum Theory Atoms in Molecules* (Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas).

## Abstract.

In this Undergraduate Thesis Project, we have performed a computational study of cyclopropenone ( $C_3H_2O$ ), a cyclic complex organic molecule which is among the  $\sim 300$  molecules found in the interstellar medium, and its six derivatives: cycloprop-2-en-1-ol ( $C_3H_4O$ ), cycloprop-2-ene-1-carbaldehyde ( $C_4H_4O$ ), cycloprop-2-en-1-carbonitrile ( $C_4H_3N$ ), cycloprop-2-en-1-amine ( $C_3H_5N$ ), 3-fluorocycloprop-1-ene ( $C_3H_3F$ ) and 3-chlorocycloprop-1-ene ( $C_3H_3Cl$ ), using different Density Functional Theory (DFT) methods.

For each molecule, a structural study has been carried out. The Gaussian 16 program package has been used to determine the relevant geometric parameters (e.g., bond distances, bond and dihedral angles) at the B3LYP and B2PLYP hybrid functionals. On the other hand, their rotational and vibrational spectra have been simulated. The SPCAT and ascp\_1 programs are used to obtain the rotational spectrum of each molecule using the computed spectroscopic parameters. The vibrational spectrum is obtained using the GaussView program, then the normal vibration mode of the higher frequency band has been assigned. Afterwards, we have used the Bader's theory within the AIMAll program to perform a topological analysis of the bonds and to determine whether the different bonds of each molecule are covalent or ionic.

Finally, the values of bond distances and bond angles of cyclopropenone have been verified with experimental data, although no data have been found for their derivatives. However, these structural data and spectroscopic parameters may be useful for a future experimental characterization or search in the interstellar medium for these or similar molecules. These data can also be used as benchmark information for comparison with experimental data, when it is available, in order to improve theoretical methods that may be used in the future.

## Resumen.

En este Trabajo de Fin de Grado se ha realizado un estudio computacional de la ciclopropenona ( $C_3H_2O$ ), una molécula orgánica cíclica compleja que se encuentra entre las, aproximadamente, 300 moléculas encontradas en el ISM, y de seis derivados de esta (cicloprop-2-en-1-ol ( $C_3H_4O$ ), cicloprop-2-eno-1-carbaldehído ( $C_4H_4O$ ), cicloprop-2-en-1-carbonitrilo ( $C_4H_3N$ ), cicloprop-2-en-1-amina ( $C_3H_5N$ ), 3-fluorocicloprop-1-eno ( $C_3H_3F$ ) y 3-clorocicloprop-1-eno ( $C_3H_3Cl$ )) utilizando diferentes métodos de La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).

Para cada molécula se ha realizado un estudio estructural. Se ha utilizado el paquete de programas Gaussian 16 para determinar los parámetros geométricos relevantes (por ejemplo, distancias de enlace, ángulos de enlace y diedros) con los funcionales híbridos B3LYP y B2PLYP. Por otra parte, se han simulado sus espectros de rotación y vibracionales. Los programas SPCAT y ascp\_1 se utilizan para obtener el espectro rotacional de cada molécula utilizando los parámetros espectroscópicos calculados. El espectro vibracional se ha obtenido utilizando el programa GaussView, y a continuación se ha asignado el modo de vibración normal de la banda de frecuencia más alta. Posteriormente, hemos utilizado la teoría de Bader dentro del programa AIMAll para realizar un análisis topológico de los enlaces y determinar si los distintos enlaces de cada molécula son covalentes o iónicos. Para cada molécula se ha realizado un estudio estructural de las distancias y ángulos de enlace de cada molécula, así como sus grupos puntuales de simetría. Para ello, se ha utilizado el programa Gaussian 16 para determinarlos a nivel B3LYP y B2PLYP. Por otro lado, se ha determinado sus espectros de rotación y vibración. Para ello, se utiliza el programa ascp\_1 para obtener el espectro de rotación de cada molécula. Mientras que, para obtener el espectro de vibración, se hace a partir del programa Gaussian. Además, se ha asignado, al modo de vibración con mayor frecuencia, el tipo de vibración que es. Se ha determinado, mediante la Teoría de Bader y el programa AIMAll, si los enlaces de cada molécula son covalentes o iónicos, así como su representación topográfica.

Por último, los valores de distancias y ángulos de enlace de la ciclopropenona se han comparado con datos experimentales, aunque no se han encontrado datos comparativos para sus derivados. No obstante, estos datos estructurales y parámetros espectroscópicos pueden ser útiles para una futura caracterización experimental o búsqueda en el medio interestelar de estas moléculas u otras similares. Otro uso útil es como información de

referencia para comparar con datos experimentales, cuando se disponga de ellos, con el fin de mejorar los métodos teóricos que se apliquen en el futuro.

## 1. Introducción.

La astroquímica es una disciplina cuyo objetivo consiste en entender los procesos físicos y químicos que establecen la composición del gas y partículas del polvo interestelar. Esta composición química del gas depende de la densidad, temperatura, ionización y radiación que hay en su entorno<sup>1</sup>. Además, la evolución química de algunas moléculas, presentes en el polvo o en gas interestelar, es de gran interés, debido a que pueden tener cierta conexión con el origen de la vida y con nuestro planeta, por ejemplo, la etanolamida<sup>2</sup>.

Hasta la fecha, han sido detectadas aproximadamente 300 moléculas en el Medio Interestelar (ISM) o en las capas circunestelares<sup>3</sup>. En el medio interestelar se han detectado moléculas de distinto tamaño, desde moléculas diatómicas sencillas como el radical metilidino, CH<sup>4</sup>, la primera molécula detectada en el medio interestelar, hasta la mayor molécula detectada hasta el momento, el fullereno C70<sup>5</sup>. Entre las moléculas encontradas en el ISM, la ciclopropenona (c-C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O) fue detectada en el año 2006<sup>1</sup> y suscita gran interés por su conexión con las moléculas prebióticas.

La ciclopropenona, a temperatura ambiente, es un líquido orgánico aromático, volátil e incoloro cuyas propiedades químicas se ven dominadas por una gran polarización del grupo carbonilo. Fue aislada en disolución, mediante una reacción orgánica del tetraclorociclopropeno y dos equivalentes de hidruro de tributilestano, por primera vez en 1967<sup>6</sup>, y en forma cristalina en 1972<sup>7</sup>. Es una molécula altamente estudiada, tanto por su estructura como por su reactividad, que es considerada de excepcional estabilidad. Es considerada la primera cetona cíclica que se ha encontrado en una nube interestelar, lo que impulsó a la búsqueda de esta en otras zonas<sup>1</sup>. Como ocurre con cualquier compuesto especialmente interesante, se han preparado y aislado cantidades significativas de ciclopropenona para someterlas a diversas medidas físicas como el análisis de su espectro de microondas, para medir sus propiedades electrónicas o los de IR y Raman de las fases gaseosa, líquida y sólida para asignar vibraciones y determinar los campos de fuerza vibracionales<sup>8</sup>.

La ciclopropenona presenta también gran interés en el campo de la biología y la medicina, ya que su estructura se encuentra presente en el antibiótico penitricina, funcionando como inhibidor activo de la papaína, que es una enzima que se extrae de la papaya y tiene una

capacidad, similar a la de la pepsina, de digerir las proteínas de los alimentos<sup>9</sup>. La ciclopropenona ha ido adquiriendo una gran importancia como agente electrófilo y, aunque presenta un anillo de tres miembros en su estructura, con una hibridación  $sp^2$  en cada uno, tienen una elevada estabilidad térmica<sup>10</sup>. Además de electrófilo, puede actuar como especie nucleófila y en forma de acetal, se utiliza en organocatálisis, que consiste en el estudio de reacciones catalizadas mediante el empleo de moléculas orgánicas<sup>11</sup>.

La ciclopropenona, y alguno de sus derivados, están involucrados en las reacciones de ciclo adición, lo que las hace muy importantes en el campo de la química orgánica. Principalmente, se utilizan acetales de la ciclopropenona, pero también otros derivados como alcoholes o aldehídos<sup>12</sup>. Además, tanto la ciclopropenona como sus derivados son muy útiles en los mecanismos de *Click Chemistry*, término creado por Karl Barry Sharpless en 2001 que describe una serie de reacciones de alto rendimiento que transcurren de forma rápida uniendo pequeñas unidades entre sí<sup>13</sup>. Otra característica clave de las cicloproponas es que no sufren cambios de equilibrio durante las reacciones, como puede ocurrir con otras sustancias, debido a que la apertura de su anillo está muy favorecida termodinámicamente porque el anillo está muy tensionado<sup>14</sup>.

Todo esto motiva a realizar un estudio estructural donde se analiza la relación estructura-propiedad para este sistema desde el punto de vista físico-químico, así como un estudio preliminar para facilitar la búsqueda espectral en el laboratorio, empleando espectroscopías de rotación y/o vibración, y una eventual búsqueda en el ISM.

Este trabajo se centra en el estudio mecanocuántico de la ciclopropenona ( $C_3H_2O$ ), así como de seis derivados que incluyen distintos grupos funcionales: cicloprop-2-en-1-ol ( $C_3H_4O$ ), cicloprop-2-eno-1-carbaldehído ( $C_4H_4O$ ), cicloprop-2-en-1-carbonitrilo ( $C_4H_3N$ ), cicloprop-2-en-1-amina ( $C_3H_5N$ ), 3-fluorocicloprop-1-eno ( $C_3H_3F$ ) y 3-clorocicloprop-1-eno ( $C_3H_3Cl$ ). En la *Figura 1* se muestran las estructuras en 2D de las siete moléculas estudiadas en el presente Trabajo de Fin de Grado.

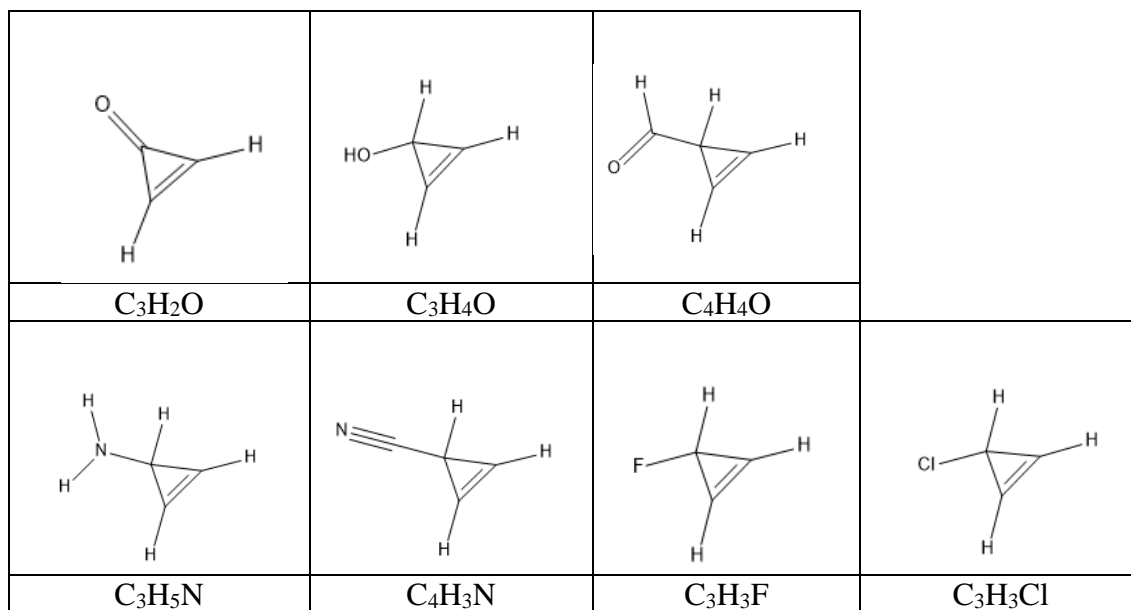


Figura 1. Estructuras en 2D de las siete moléculas estudiadas.

Las condiciones en las que se encuentran las moléculas, que están presentes en el medio interestelar, no son fáciles de reproducir en el laboratorio, ya que las nubes moleculares en las que se detectan las moléculas en el ISM presentan temperaturas y densidades bajas difíciles de alcanzar en los laboratorios terrestres. Por ello la Química Computacional constituye una disciplina de gran utilidad en el estudio de las moléculas interestelares ya que permite su caracterización y facilita en muchos casos su detección posterior en el laboratorio o incluso directamente en el ISM.

La Química Computacional es una parte de la química que utiliza herramientas computacionales con la finalidad de estudiar sistemas químicos. En este Trabajo de Fin de Grado, se han empleado distintos funcionales de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). En particular, se proporciona información sobre la estructura de las distintas especies estudiadas, así como sobre constantes de rotación, frecuencias de vibración de IR y la predicción de los espectros de rotación que puede ser de interés para experimentalistas y radioastrónomos. Por último, se ha realizado un análisis del enlace en términos de la Teoría de Bader de Átomos en Moléculas que permite analizar las interacciones de enlace.



## 2. Objetivos y plan de trabajo.

### 2.1. Objetivos.

Los principales objetivos de este Trabajo de Fin de Grado son los siguientes:

- Estudiar la geometría de la ciclopropenona ( $C_3H_2O$ ) y de seis derivados de interés astroquímico ( $C_3H_4O$ ,  $C_4H_4O$ ,  $C_4H_3N$ ,  $C_3H_5N$ ,  $C_3H_3Cl$ ,  $C_3H_3F$ ) a partir de métodos DFT.
- Predecir los espectros de rotación y vibración a nivel B2PLYP/aug-cc-pVTZ para ayudar a una eventual caracterización en el laboratorio o identificación en el ISM.
- Investigar la topología de la densidad electrónica a partir de la teoría de Bader y el programa AIMAll.

### 2.2. Plan de trabajo.

Para poder conseguir los objetivos que se han marcado anteriormente, se ha seguido el siguiente plan de trabajo:

- Realizar una búsqueda bibliográfica de todas las estructuras posibles de las moléculas descritas para su posterior estudio y análisis.
- Construir las estructuras para los isómeros mediante el uso de Gauss View<sup>15</sup>.
- Realizar una optimización geométrica y un análisis rotacional y vibracional de todas las especies estudiadas mediante el programa de cálculo Gaussian 16<sup>15</sup>.
- Caracterizar el enlace químico mediante un análisis topológico de la densidad electrónica, utilizando la Teoría de Átomos en Moléculas de Bader implementada en el programa AIMAll<sup>16</sup>.

### 3. Metodología.

En este apartado se explican brevemente las bases en las que se asienta la Química Teórica y Computacional, que se centran en la ecuación de Schrödinger, así como los fundamentos de la Mecánica Cuántica, cuya metodología se ha usado para todos los cálculos realizados en este Trabajo de Fin de Grado. En esta sección se incluyen también los métodos DFT (*Density Functional Theory*) y la Teoría de Bader<sup>16</sup>.

#### 3.1. Química Teórica y Computacional.

Se puede definir la Química Teórica y Computacional como una rama de la química en la que se utilizan modelos computacionales para estudiar el comportamiento y propiedades de las moléculas. En todos los ámbitos científicos tiene varias aplicaciones, ya que puede realizar predicciones de sistemas a partir de simulaciones computacionales. La Química Teórica se ha conformado a partir de la Química Cuántica<sup>17</sup>, y su nacimiento data de principios del siglo XX con la formulación de la ecuación de Schrödinger por el físico Erwin Schrödinger.

##### 3.1.1. Ecuación de Schrödinger.

En 1926, el físico austriaco E. Schrödinger, propuso la denominada ecuación de Schrödinger. Es una ecuación matemática compleja que tiene la siguiente forma:

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

Siendo  $\Psi$  la representación matemática de la función de onda,  $\hat{H}$  la del operador Hamiltoniano y  $E$  la de los valores propios de la energía de un sistema.

Dicho operador Hamiltoniano se puede escribir de la siguiente manera:

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

Siendo el primer término la contribución de la energía cinética del sistema y el segundo la de la energía potencial<sup>18</sup>.

Para sistemas polielectrónicos, el Hamiltoniano se desglosa en dos términos, uno electrónico y otro nuclear, y la expresión para el operador Hamiltoniano quedaría como:

$$\hat{H} = \hat{H}_{electrónico} + \hat{H}_{nuclear} = T_{elec} + T_{nucl} + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn} \quad (3)$$

Siendo  $T_{elec}$  y  $T_{nucl}$  la energía cinética electrónica y nuclear, respectivamente.  $V_{ne}$  el potencial de repulsión entre el núcleo y los electrones,  $V_{ee}$  entre electrones y  $V_{nn}$  entre núcleos<sup>19</sup>.

### 3.1.2. Aproximación de Born-Oppenheimer.

La resolución de la ecuación de Schrödinger tiene solución exacta para los sistemas hidrogenoides<sup>20</sup>. Sin embargo, para los polielectrónicos, hay que desarrollar una serie de aproximaciones para poder facilitar la resolución de dicha ecuación. Una de estas aproximaciones fue enunciada por Born-Oppenheimer, la cual fue fundamental en los tratamientos mecanocuánticos de las moléculas. Está basada en la diferencia de masas entre los electrones y los núcleos y, por ello, separa los movimientos electrónicos de los nucleares considerando una posición fija de los núcleos cuando se produce el movimiento electrónico. Por lo que el término de la energía cinética nuclear del Hamiltoniano se elimina y la ecuación de Schrödinger queda<sup>18</sup>:

$$(\hat{H}_{electrónico} + V_{nn})\Psi = E\Psi \quad (4)$$

### 3.1.3. Funciones de base.

El conjunto de funciones matemáticas que se utilizan para la representación de los orbitales de los átomos y/o moléculas se denomina *basis set* o conjunto funciones de base<sup>21</sup>. Los orbitales moleculares se pueden expresar como una combinación lineal de orbitales atómicos (CLOA), que están, a su vez, expresados como un producto de una parte angular,  $Y_i(\theta, \gamma)$ , una radial,  $R_i(r)$ , y una constante de normalización,  $N_i$ <sup>22</sup>.

$$\phi = \sum_i c_i \chi_i = \sum_i c_i N_i Y_i(\theta, \gamma) R_i(r) \quad (5)$$

donde  $c_i$  representa los coeficientes de la combinación lineal. Las funciones de base en Química Cuántica son fundamentalmente de dos tipos: funciones tipo Slater y funciones tipo Gauss (o gaussianas). De forma general la parte radial de las funciones gaussianas se puede expresar como:

$$R(r) = r^{(2n-2-l)} e^{-\zeta r^2} \quad (6)$$

Donde  $n$  y  $l$  representan los números cuánticos principal y de momento angular y  $\zeta$  (dseta o zeta) representa el coeficiente exponencial que da cuenta de la calidad de una base. Dentro de este grupo de funciones gaussianas se engloban las bases de Pople<sup>23</sup>. Este tipo de funciones de base proporcionan una buena aproximación para poder describir los orbitales moleculares. La elección de una función de base u otra va a depender del grado

de precisión que se requiera en el estudio, ya que la aproximación va a depender del tamaño y el tipo de la base lo que condiciona, también, del coste computacional de los cálculos.

En este Trabajo de Fin de Grado se han usado bases de Pople 6-31G, 6-311++G(d, p). La base 6-31G<sup>24</sup> es una base doble-zeta, de valencia desdoblada (*Split valence*) que incluye una contracción de 6 funciones primitivas gaussianas para representar los electrones internos (*core*) y un doble conjunto de 3 funciones primitivas contraídas y 1 función gaussiana contraída para representar los electrones de valencia. La base 6-311++G(d, p)<sup>15</sup> es una base triple-zeta de valencia desdoblada que incluye una contracción de 6 funciones primitivas gaussianas para representar los electrones internos (*core*) y un triple conjunto de 3, 1 y 1 funciones primitivas contraídas para representar los electrones de valencia. Además, se incluyen funciones de polarización que ayudan a describir los cambios de densidad electrónica de un átomo en un entorno molecular y corresponden a un número cuántico angular superior al de los electrones de valencia: para H: funciones de tipo p ( $l=1$ ), para átomos pesados como C, O, N, ..., funciones d ( $l=2$ ). De forma adicional, se han incluido funciones difusas que tienen el mismo número cuántico angular ( $l$ ) que los orbitales de valencia pero con exponentes más pequeños. De esta manera se extienden a regiones espaciales más alejadas de los núcleos. Estas funciones son particularmente importantes en sistemas en los cuales hay una expansión de la distribución electrónica. En nuestro caso se han añadido funciones difusas para los átomos pesados (se añaden funciones s y p de menor exponente) simbolizándolo en la base mediante un signo + y además se ha añadido una función difusa (s) para cada átomo de hidrógeno indicándolo en la base mediante un segundo símbolo, +.

Si se quiere mejorar la descripción de la correlación electrónica, se pueden utilizar las bases llamadas *correlation-consistent basis set (cc)*. Dentro de estas bases se encuadran las funciones base de Dunning y Huzinaga. Su notación es cc-pVXZ, siendo  $p$  las funciones de polarización,  $V$  las de valencia y  $XZ$  el número de valencia desdoblada ( $XZ=DZ$ , doble-zeta,  $XZ=TZ$  triple-zeta...).<sup>23</sup> En este trabajo se ha utilizado la base de Dunning y Huzinaga aug-cc-pVTZ<sup>25</sup> (*augmented correlation-consistent polarized valence triple-zeta* o correlación aumentada-consistente polarizada triple zeta). Se trata de una base de calidad triple-zeta que incluye un conjunto de polarización y funciones difusas.

### 3.2. Métodos computacionales.

La Química Computacional es una parte de la química que se centra en el estudio de sistemas químicos mediante el uso de herramientas computacionales, y abarca un amplio rango de métodos matemáticos divididos en dos grupos, la mecánica cuántica está basada en la ecuación de Schrödinger y la mecánica clásica<sup>26</sup>, y los métodos computacionales en el cálculo de las Superficies de Energías Potenciales (SEP), que son conjuntos de valores de energía potencial para las posiciones relativas de los átomos de las moléculas y, debido a esto, la forma de calcularlas varía con cada método computacional<sup>27</sup>.

Dentro de la mecánica cuántica se encuentran tres métodos principales, los semiempíricos, los *ab initio* y el método de la Teoría Funcional de la Densidad (DFT)<sup>26</sup>. Este último método demanda menor esfuerzo computacional respecto a los métodos *ab initio* así como menor tiempo del ordenador y, en gran parte de los casos, resultados con más coincidencia con los valores experimentales<sup>18</sup>.

En este Trabajo de Fin de Grado, el estudio de las moléculas se ha realizado mediante metodologías DFT, ya que son útiles tanto para moléculas grandes como pequeñas.

#### 3.2.1. Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).

La Teoría del Funcional de la Densidad (*Density Functional Theory*) no se centra en la función de onda, sino en la densidad electrónica ( $\rho$ )<sup>18</sup>. Por lo que, las coordenadas internas del sistema se reducen de  $3N$ , siendo  $N$  el número de átomos de la molécula, a 3 únicamente. La metodología DFT se basa en el teorema de Hohenberg-Kohn que establece que, en el estado fundamental, las propiedades de átomos o moléculas están determinadas por la función de densidad electrónica de ese estado fundamental<sup>28</sup>.

Existe una gran variedad de funcionales para realizar el cálculo de la energía de los sistemas y sus orbitales dentro de la metodología DFT, siendo los funcionales B3LYP (*Becke three parameter Lee–Yang–Parr*)<sup>29,30</sup> y B2PLYP<sup>31</sup> (*Becke two parameter Lee–Yang–Parr*) algunos de los más utilizados. Estos combinan los métodos *ab initio* con la metodología DFT. El funcional B3LYP es un funcional híbrido y el funcional B2PLYP es doble híbrido<sup>32,33</sup>. En general, los funcionales híbridos incluyen una parte de la metodología de Hartree-Fock con la DFT, ya sea *ab initio* o empírica<sup>34</sup>. A partir de este funcional se puede evaluar la energía cinética del sistema de electrones y los términos de interacción nuclear y de Coulomb. Mientras que los doble híbridos son una mezcla entre funcionales de la densidad y los métodos de correlación a nivel post- Hartree-Fock<sup>35</sup>.

Como se reemplaza, por un cálculo de la energía a partir del método de perturbaciones de Möller-Plesset, parte del funcional de correlación, se considera una combinación de métodos post-Hartree-Fock, Hartree-Fock y DFT para poder evaluar el funcional del sistema.

Además, cabe indicar que, con el objeto de mejorar la descripción de las interacciones de largo alcance se ha introducido en los funcionales la dispersión empírica GD3BJ (*Grimme Dispersion Becke and Johnson (BJ-damping)*)<sup>36</sup>. Para B3LYP la dispersión se indica como B3LYPGD3BJ y, en el caso de B2PLYP se denota como B2PLYPD3, aunque son el mismo funcional de dispersión<sup>15</sup>.

### 3.3. Espectroscopía de rotación.

La espectroscopía de rotación es un tipo de espectroscopía que se centra en la medición de energías de transición entre diferentes estados rotacionales cuantizados de las moléculas en fase gas, y, con observaciones radioastronómicas, permite la exploración de la composición química del ISM. Los espectros de rotación se observan predominantemente en el intervalo de frecuencias de 1GHz a 1THz, es decir, de las ondas microondas a las submilimétricas<sup>37</sup>. Dentro de este rango tan amplio, se encuentran varios subrangos, como es el caso de la banda *Q* (entre 35-50 GHz), el cual es muy utilizado en observatorios como el de Yebes (Telescopio Yebes-40m, *single-dish*, Guadalajara)<sup>38</sup>. Por otro lado, también hay detecciones con interferómetros, que son varios telescopios trabajando de forma conjunta como un único telescopio, como es el caso del interferómetro ALMA (Chile)<sup>39</sup>, que permite capturar un espectro a diferentes rangos (como puede ser el rango entre 75-110 GHz) con una increíble resolución, muy superior a la obtenida mediante telescopios *single-dish*.

El modelo del rotor rígido se utiliza para poder explicar los movimientos de rotación de moléculas. Se considera un objeto rígido tridimensional, como puede ser un trompo. En determinados casos, los espectros de rotación de moléculas pueden describirse con éxito suponiéndose que giran como rotores rígidos<sup>40</sup>. Para poder hacer el cálculo de la energía, se tiene que llevar a cambio la resolución de la ecuación de Schrödinger con un Hamiltoniano para representar el operador de energía. Con las debidas aproximaciones, el valor de la energía queda como:

$$E = \frac{\hbar^2 \lambda}{2I} = J(J + 1) \frac{\hbar^2}{2I} \quad (7)$$

Siendo  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ , donde  $h$  es la constante de Planck,  $I$  el momento de inercia y  $J$  es el número cuántico del momento angular total.

En cuanto a las constantes de rotación, se parte de que son inversamente proporcionales al momento de inercia de la molécula:

$$A = \frac{cte}{I_a}, B = \frac{cte}{I_b} \text{ y } C = \frac{cte}{I_c} \quad (8)$$

Por lo que, sabiendo los valores de las constantes de rotación, se puede saber sus momentos de inercia y, por tanto, el tipo de moléculas que son. Atendiendo a los valores de los momentos de inercia principales, las moléculas pueden clasificarse en:

- Moléculas lineales:  $I_a=0, I_b=I_c$
- Trompos esféricos:  $I_a=I_b=I_c$
- Trompos simétricos: prolata ( $I_b=I_c>I_a$ ) y oblate ( $I_a=I_b<I_c$ ).
- Trompos asimétricos:  $I_a<I_b<I_c$

Para trompos simétricos, los niveles de energía rotacionales se pueden expresar en términos de los números cuánticos de rotación  $J$  y  $K$ . El número  $J$  cuantiza el momento angular total de la molécula y  $K$ <sup>41</sup> cuantiza la componente del momento angular sobre el eje  $z$  de máxima simetría. Dentro de las moléculas asimétricas existen dos casos límite: cuasiprolates ( $B$  y  $C$  son similares) y cuasioblates ( $A$  y  $B$  son similares)

Según las reglas de selección,  $J$  puede aumentar ( $\Delta J = +1$ ), disminuir ( $\Delta J = -1$ ) o quedarse igual ( $\Delta J = 0$ ), con lo que se pueden encontrar tres tipos de líneas en los espectros de rotación: la rama  $R$  ( $J \rightarrow J+1$ ), la  $Q$  ( $J \rightarrow J$ ), y la  $P$  ( $J \rightarrow J-1$ ).

Las transiciones que se observan en los espectros de rotación pueden ser de varios tipos, entre los que destacan las de tipo  $a$  (en el espectro se ven de color rojo) y las de tipo  $b$  (en el espectro se encuentran de color verde). Estas, se caracterizan por los valores de las variaciones de los números cuánticos  $K_{-1}$  y  $K_{+1}$  (prolate ( $K=K_{-1}$ ) y oblate ( $K_{+1}$ )), estableciéndose que:

- Tipo  $a$ :  $\Delta K_{-1}=0; \Delta K_{+1}=1$ .
- Tipo  $b$ :  $\Delta K_{-1}=\pm 1; \Delta K_{+1}=\pm 1$ .
- Tipo  $c$ :  $\Delta K_{-1}=\pm 1; \Delta K_{+1}=0$ .

### 3.4. Teoría de Bader de Átomos en Moléculas.

La Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM) fue desarrollada por el químico canadiense Richard Bader<sup>42</sup> y se basa en el análisis de la densidad electrónica ( $\rho(r)$ ).

La topología de la densidad electrónica viene condicionada por las fuerzas electrostáticas atractivas de los núcleos, a las cuales se encuentran sometidas los electrones, considerándolas como un máximo local en zonas nucleares. Dicha topología provoca la partición nuclear del espacio molecular, separándolo en espacios mononucleares e identificándolos como átomos en moléculas, y viene resumida por los puntos en los que se anula su gradiente, llamados puntos críticos ( $\nabla\rho(r) = 0$ ).

Los puntos críticos se clasifican por dos parámetros ( $\omega$ ,  $\sigma$ ), el rango ( $\omega$ ), que es el número de valores propios del Hessiano o las curvaturas de la densidad electrónica no nulas en el punto crítico; y la signatura ( $\sigma$ ) que es la diferencia entre el número de curvaturas negativas y positivas<sup>42</sup>. Hay varios tipos de puntos críticos, entre los que destacan tres:

- (3,-1). Corresponden a puntos críticos de enlace, por lo que indica la existencia del enlace químico entre dos átomos. La densidad electrónica es un máximo en un plano definido por dos vectores y es mínimo a lo largo de una tercera coordenada.
- (3, +1). Corresponden a puntos críticos de anillo para estructuras cíclicas. La densidad electrónica es un mínimo en un plano, el cual está definido por dos vectores y es también un máximo a lo largo del tercer eje.
- (3,-3). Corresponden a las posiciones de los núcleos. La densidad electrónica es un máximo local asociado a posiciones de los núcleos.

Además de esto, los parámetros topológicos, los cuales definen las propiedades de un enlace en un punto crítico, se pueden dividir en:

- Vector gradiente de la densidad electrónica. Las trayectorias de este vector se forman y acaban en aquellos puntos donde su valor es nulo (puntos críticos) y las trayectorias no se van a cruzar debido a que cada vector define una dirección para cada punto ( $r$ ). A partir de esto, se pueden definir superficies interatómicas, además de delimitar la zona correspondiente a cada átomo de la molécula.



- Laplaciana de la densidad electrónica. Establece dónde se encuentra concentrada la carga electrónica ( $\nabla^2\rho(r) < 0$ ) y dónde disminuye esta ( $\nabla^2\rho(r) > 0$ ). Hay tres tipos de interacciones entre átomos a partir de la Laplaciana:
  - Interacción compartida, típica de enlaces covalentes. La densidad electrónica tiene un valor alto y  $\nabla^2\rho(r) < 0$ . La carga electrónica se encuentra en su mayoría en la región internuclear.
  - Interacciones de capa cerrada, típicas de enlaces iónicos, de hidrógeno o moléculas de Van der Waals. La densidad electrónica es pequeña y  $\nabla^2\rho(r) > 0$ .
  - Interacciones intermedias. Si no se pueden clasificar en ninguna de las anteriores.
- Densidad de energía total,  $H(r)$ . Consiste en la suma, en el punto crítico, de las densidades de energía cinética ( $G(r)$ ) y potencial ( $K(r)$ ). Hay dos casos:
  - Cuando la densidad de energía total es positiva, se produce una desestabilización del sistema debido a una acumulación de la densidad de carga en la región entre núcleos. Esto se ha observado en interacciones iónicas y sistemas de van der Waals.
  - Cuando la densidad de energía total es negativa, se produce una estabilización del sistema provocado por la acumulación de densidad de carga electrónica en la zona internuclear. Esto es típico de interacciones covalentes.
- $|V(r)|/G(r)$ . Es una relación para poder determinar de forma cuantitativa el carácter de enlace. Pueden obtenerse tres tipos de situaciones:
  - Valores mayores de 2. Para interacciones covalentes.
  - Valores entre 1 y 2. Para enlaces covalentes parciales.
  - Valores menores de 1. Para interacciones no covalentes.

Tabla 1. Tipo de enlace en función de los parámetros de los puntos.

| Tipo de enlace | $\rho(r)$ | $\nabla^2\rho(r)$ | $H(r)$ | $ V(r) /G(r)$ |
|----------------|-----------|-------------------|--------|---------------|
| Iónico         | Baja      | $>0$              | $<1$   | $>0$          |
| Covalente      | Alta      | $<0$              | $>2$   | $<0$          |

En este Trabajo de Fin de Grado se ha utilizado la Teoría de Bader junto al programa AIMAll para determinar los tipos de enlace de la ciclopropenona y de sus seis derivados.

### 3.5. Software y Hardware.

Los recursos computacionales que se han utilizado pertenecen al grupo de Química Teórica y Computacional de la Universidad de Valladolid. Por un lado, se han utilizado los paquetes Gaussian 16, para la optimización geométrica, GaussView para la visualización de los espectros de vibración; AIMAll, para el estudio de la topología del enlace y ascp\_1, para los espectros de rotación. Para realizar el cálculo computacional a los niveles B3LYP y B2PLYP se ha utilizado un clúster formado por 16 nodos y dos procesadores, interconectados a través de un servidor.

## 4. Resultados y discusión.

En este apartado se muestran los resultados obtenidos para la ciclopropenona ( $C_3H_2O$ ) y los seis derivados estudiados: cicloprop-2-en-1-ol ( $C_3H_4O$ ), cicloprop-2-eno-1-carbaldehído ( $C_4H_4O$ ), cicloprop-2-en-1-carbonitrilo ( $C_4H_3N$ ), cicloprop-2-en-1-amina ( $C_3H_5N$ ), 3-fluorocicloprop-1-eno ( $C_3H_3F$ ) y 3-clorocicloprop-1-eno ( $C_3H_3Cl$ ). En la figura 2 se muestran las estructuras de las siete moléculas estudiadas en el presente trabajo de Fin de Grado.

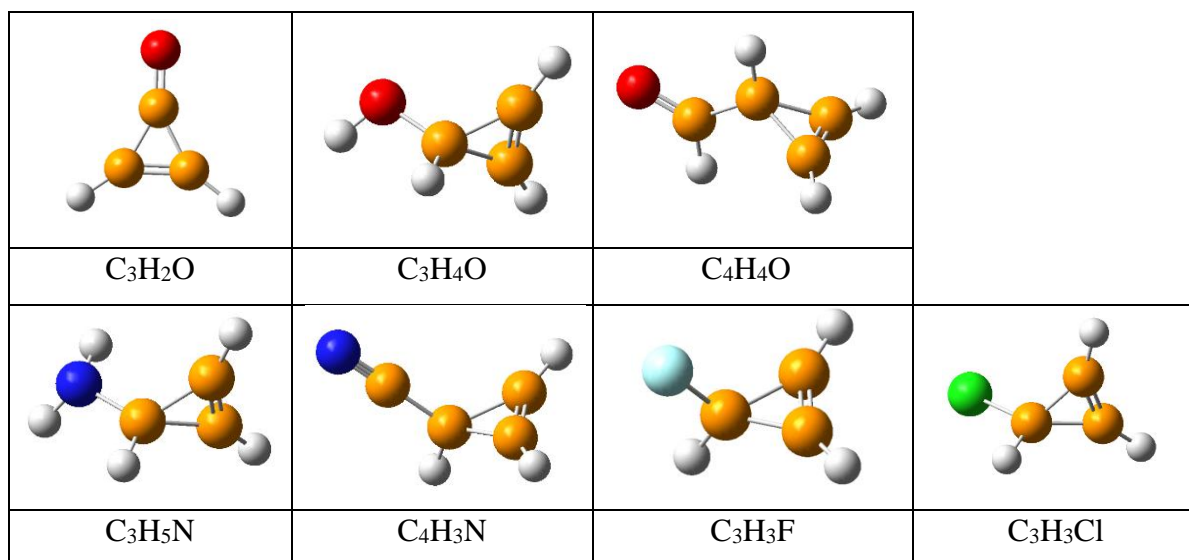


Figura 2. Estructuras en 3D de las siete moléculas estudiadas.

Nota. Átomos en color blanco son hidrógenos, los de color naranja carbonos, los de color rojo oxígenos, los azules oscuros son nitrógenos, el azul claro es flúor y el verde es cloro.

En primer lugar, se discuten las estructuras de cada molécula optimizadas a un nivel de cálculo B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ. En segundo lugar, se simulan los espectros de rotación y vibración de cada molécula optimizada. Por último, se proporciona información topológica sobre el enlace mediante la Teoría de Bader.

#### 4.1. Estudio estructural.

A partir del programa GaussView se construyeron las moléculas tridimensionales, partiendo de geometrías previas no optimizadas, así como utilizando las distancias y ángulos típicos implementados en la base de datos de dicho programa.

Para el estudio estructural, se parte de las estructuras no optimizadas, y se realizan optimizaciones geométricas DFT a cinco niveles de cálculo: B3LYP/6-31G, B3LYP/6-311++G(d,p), B3LYPGD3BJ/6-311++G(d,p), B2PLYP/aug-cc-pVTZ y B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ, para la ciclopropenona y sus seis derivados. Una vez hechas las optimizaciones, se han obtenido los principales parámetros geométricos (destacando ángulos y distancias de enlace) y se han comparado entre ellas, para ver cómo puede influir el cambio de grupo funcional en estos.

A continuación, se muestran las geometrías de las diferentes moléculas estudiadas y un análisis comparativo entre ellas a nivel B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ. En las distintas tablas se pueden observar valores entre paréntesis, de distancias y ángulos de enlace, correspondientes a esos átomos.

- $C_3H_2O$ .

Al realizar las optimizaciones, tanto con metodología B3LYP como B2PLYP con sus diferentes bases, se observa que la molécula de ciclopropenona presenta una disposición plana. Su grupo puntual de simetría es  $C_{2v}$ . En la *Figura 3* se muestra la estructura optimizada para la ciclopropenona incluyendo la numeración de los distintos átomos, así como su disposición en la molécula.

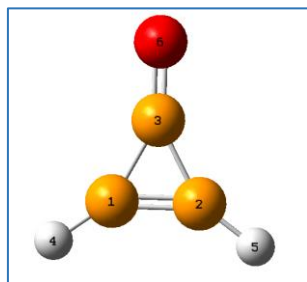


Figura 3. Estructura optimizada de  $C_3H_2O$

Los valores para  $C_3H_2O$  de distancias y ángulos de enlace más significativos, obtenidos con los cinco niveles de cálculo se muestran en la *Tabla 2*. En esta tabla se han incluido resultados comparativos experimentales:

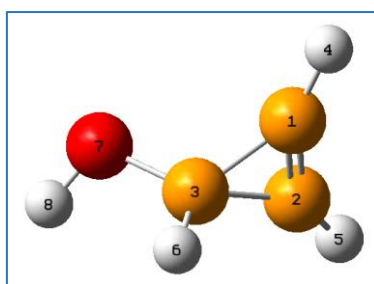
*Tabla 2. Distancias y ángulos de enlace del  $C_3H_2O$ .*

|                                  | B3LYP<br>/6-31G | B3LYP/6-<br>311++G(d,p) | B3LYPGD3BJ<br>/6-311++G (d, p) | B2PLYP/aug-<br>cc-pVTZ | B2PLYPD3<br>/aug-cc-pVTZ | Exp <sup>43,44</sup> |
|----------------------------------|-----------------|-------------------------|--------------------------------|------------------------|--------------------------|----------------------|
| $d(OC_3) / \text{Å}$             | 1.2286          | 1.2025                  | 1.2023                         | 1.2045                 | 1.2044                   | 1.212                |
| $d(C_{1(2)}C_3) / \text{Å}$      | 1.4463          | 1.4308                  | 1.4305                         | 1.4291                 | 1.4290                   | 1.412                |
| $d(C_1C_2) / \text{Å}$           | 1.3573          | 1.3439                  | 1.3438                         | 1.3445                 | 1.3445                   | 1.302                |
| $d(H_{4(5)}C_{1(2)}) / \text{Å}$ | 1.0799          | 1.0827                  | 1.0825                         | 1.0790                 | 1.0789                   | 1.097                |
| $A(OC_3C_{1(2)}) / ^\circ$       | 152.0           | 152..0                  | 152.0                          | 151.9                  | 151.9                    | 152.6                |
| $A(C_1C_2C_3) / ^\circ$          | 62.0            | 62.0                    | 62.0                           | 61.9                   | 61.9                     | 62.3                 |
| $A(H_4C_1C_2) / ^\circ$          | 144.7           | 144.2                   | 144.2                          | 144.2                  | 144.2                    | 144.6                |

Nota. Los números entre paréntesis se refiere a las distancias (Å) o enlaces ( $^\circ$ ) con esos átomos.

- $C_3H_4O$ .

Para el caso de 2-ciclopropen-1-ol se observa que tanto con metodología B3LYP como B2PLYP con sus diferentes bases, se observa que no hay una disposición plana entre el grupo alcohol y el ciclo. Su grupo puntual de simetría es  $C_1$ . En la *Figura 4* se puede observar la estructura optimizada con la numeración dada a los diferentes átomos de la molécula.



*Figura 4. Estructura optimizada de  $C_3H_4O$ .*

Los valores para  $C_3H_4O$  de distancias y ángulos de enlace más significativos, obtenidos con los cinco niveles de cálculo se muestran en la *Tabla 3*:

Tabla 3. Distancias y ángulos de enlace del  $C_3H_4O$ .

|  | B3LYP/6-31G    | B3LYP/6-311++G(d,p) | B3LYP/6-311++G(d,p) | B2PLYP/6-311++G(d,p) | B2PLYPD3/6-311++G(d,p) |
|--|----------------|---------------------|---------------------|----------------------|------------------------|
| $d(O_7C_3) / \text{Å}$                 | 1.4443         | 1.4227              | 1.4222              | 1.4204               | 1.4202                 |
| $d(H_6C_3) / \text{Å}$                 | 1.0908         | 1.0911              | 1.0909              | 1.0862               | 1.0861                 |
| $d(C_3C_{2(1)}) / \text{Å}$            | 1.5074(1.4898) | 1.4896 (1.4754)     | 1.4891(1.4749)      | 1.4853(1.4719)       | 1.4851(1.4717)         |
| $d(C_2C_1) / \text{Å}$                 | 1.3133         | 1.3008              | 1.3007              | 1.3015               | 1.3014                 |
| $d(C_{2(1)}H_{5(4)}) / \text{Å}$       | 1.0757         | 1.0775              | 1.0772              | 1.0742               | 1.0741                 |
| $\angle(H_8O_7C_3) / ^\circ$           | 110.0          | 108.6               | 108.5               | 108.5                | 108.5                  |
| $\angle(O_7C_3H_6) / ^\circ$           | 112.4          | 112.1               | 112.2               | 112.2                | 112.3                  |
| $\angle(O_7C_3C_{2(1)}) / ^\circ$      | 120.2          | 119.8(117.0)        | 117.0 (119.8)       | 117.0(119.8)         | 116.9(119.7)           |
| $\angle(H_{4(5)}C_{1(2)}C_3) / ^\circ$ | 149.5          | 149.5 (149.1)       | 149.2(149.5)        | 149.1(149.5)         | 149.1(149.5)           |
| $\angle(C_1C_2C_3) / ^\circ$           | 63.3           | 63.4                | 63.4                | 63.4                 | 63.4                   |

Nota. Los números entre paréntesis se refiere a las distancias (Å) o enlaces ( $^\circ$ ) con esos átomos.

- $C_4H_4O$ .

Para el caso de cicloprop-2-eno-1-carbaldehído se observa que, tanto en la metodología B3LYP como en B2PLYP, hay una disposición angular entre el grupo aldehído y el ciclo. Su grupo puntual de simetría es  $C_1$ . En la *Figura 5* se muestra la estructura optimizada con la numeración dada a los diferentes átomos de la molécula.

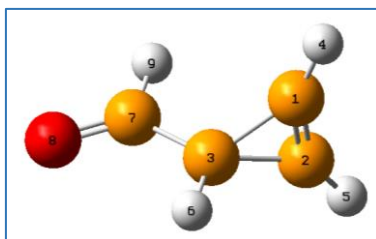


Figura 5. Estructura optimizada de  $C_4H_4O$ .

Los valores para  $C_4H_4O$  de distancias y ángulos de enlace más significativos, obtenidos con los cinco niveles de cálculo se muestran en la *Tabla 4*:

Tabla 4. Distancias y ángulos de enlace del  $C_4H_3O$ .

|                                | B3LYP/<br>6-31G | B3LYP/6-<br>311++G(d,p) | B3LYPGD3BJ/<br>6-311++G (d,p) | B2PLYP/aug-<br>cc-pVTZ | B2PLYPD3/aug-<br>cc-pVTZ |
|--------------------------------|-----------------|-------------------------|-------------------------------|------------------------|--------------------------|
| $d(O_8C_7)/\text{Å}$           | 1.2389          | 1.2086                  | 1.2084                        | 1.2114                 | 1.2114                   |
| $d(C_7H_9)/\text{Å}$           | 1.1092          | 1.1145                  | 1.1143                        | 1.1095                 | 1.1094                   |
| $d(C_3C_{2(1)})/\text{Å}$      | 1.5423          | 1.5243                  | 1.5233                        | 1.5192                 | 1.5188                   |
| $d(C_{2(1)}H_{5(4)})/\text{Å}$ | 1.0744          | 1.0756                  | 1.0753                        | 1.0725                 | 1.0724                   |
| $d(C_3H_6)/\text{Å}$           | 1.0891          | 1.0896                  | 1.0893                        | 1.0854                 | 1.0852                   |
| $d(C_2C_1)/\text{Å}$           | 1.2969          | 1.2836                  | 1.2833                        | 1.2844                 | 1.2843                   |
| $A(O_8C_7H_9)^\circ$           | 121.1           | 121.1                   | 121.2                         | 121.1                  | 121.1                    |
| $A(O_8C_7C_3)^\circ$           | 124.1           | 124.6                   | 124.7                         | 124.6                  | 124.6                    |
| $A(H_9C_7C_3)^\circ$           | 114.8           | 114.3                   | 114.2                         | 114.3                  | 114.2                    |
| $A(O_8C_7C_3C_{2(1)})^\circ$   | 151.2           | 151.3(151.1)            | 151.2                         | 151.2                  | 151.2                    |
| $A(O_8C_7H_9)^\circ$           | 121.1           | 121.1                   | 121.2                         | 121.1                  | 121.1                    |
| $A(C_7C_3H_6)^\circ$           | 117.2           | 114.2                   | 114.2                         | 114.4                  | 114.4                    |
| $A(C_7C_3C_{2(1)})^\circ$      | 119.3           | 119.1                   | 119.0                         | 118.8                  | 118.7                    |
| $A(C_3C_{2(1)}H_{5(4)})^\circ$ | 143.4           | 143.2                   | 143.1                         | 143.4                  | 143.3                    |
| $A(C_3C_2C_1)^\circ$           | 65.1            | 65.1                    | 65.1                          | 65.0                   | 65.0                     |

Nota. Los números entre paréntesis se refiere a las distancias (Å) o enlaces ( $^\circ$ ) con esos átomos.

- $C_4H_3N$ .

Para el caso del cicloprop-2-en-1-carbonitrilo se observa que, ni empleando la metodología B3LYP ni la B2PLYP, hay una disposición plana entre el grupo nitrilo y el ciclo. Su grupo puntual de simetría es  $C_1$ . En la *Figura 6* se presenta la estructura optimizada con la numeración dada a los diferentes átomos de la molécula.

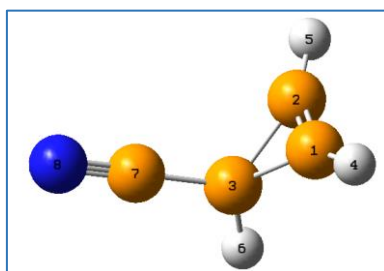


Figura 6. Estructura optimizada de  $C_4H_3N$ .

Los valores para  $C_4H_3N$  de distancias y ángulos de enlace más significativos, obtenidos con los cinco niveles de cálculo se muestran en la *Tabla 5*:

Tabla 5. Distancias y ángulos de enlace de  $C_4H_3N$ .

|                                 | B3LYP/6-31G  | B3LYP/6-311++G(d,p) | B3LYPGD3BJ/6-311++G(d,p) | B2PLYP/aug-cc-pVTZ | B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ |
|---------------------------------|--------------|---------------------|--------------------------|--------------------|----------------------|
| $d(N_8C_7)/\text{Å}$            | 1.1738       | 1.1550              | 1.1547                   | 1.1596             | 1.1595               |
| $d(C_7C_3)/\text{Å}$            | 1.4481       | 1.4495              | 1.4484                   | 1.4486             | 1.4481               |
| $d(C_3H_6)/\text{Å}$            | 1.0889       | 1.0886              | 1.0884                   | 1.0841             | 1.0840               |
| $d(C_3C_{2(1)})/\text{Å}$       | 1.5339       | 1.5151              | 1.5142                   | 1.5102             | 1.5099               |
| $d(C_{2(1)}H_{5(4)})/\text{Å}$  | 1.0744       | 1.0757              | 1.0753                   | 1.0725             | 1.0724               |
| $d(C_2C_1)/\text{Å}$            | 1.2996       | 1.2860              | 1.2859                   | 1.2871             | 1.2870               |
| $A(N_8C_7C_3)/^\circ$           | 180.0        | 179.7               | 179.8                    | 179.9              | 179.97               |
| $A(C_7C_3H_6)/^\circ$           | 113.0        | 113.0               | 113.1                    | 113.2              | 113.3                |
| $A(C_3C_2C_1)/^\circ$           | 64.9         | 64.9                | 64.9                     | 64.8               | 64.8                 |
| $A(C_7C_3C_{2(1)})/^\circ$      | 120.8        | 120.3               | 120.1                    | 119.9              | 119.9                |
| $A(C_3C_{2(1)}H_{5(4)})/^\circ$ | 143.6        | 143.2               | 143.1                    | 143.3              | 143.3                |
| $A(N_8C_7C_3C_{2(1)})/^\circ$   | 157.1(143.8) | 159.3(141.8)        | 173.7(127.5)             | 162.6(138.5)       | 141.8(159.3)         |

Nota. Los números entre paréntesis se refiere a las distancias (Å) o enlaces ( $^\circ$ ) con esos átomos.

- $C_3H_5N$ .

Para el caso del cicloprop-2-en-1-amina se observa que, ni empleando la metodología B3LYP ni la B2PLYP, hay una disposición plana entre el grupo amina y el ciclo. Su grupo puntual de simetría es  $C_1$ . En la *Figura 7* se muestra la estructura optimizada con la numeración dada a los diferentes átomos de la molécula.

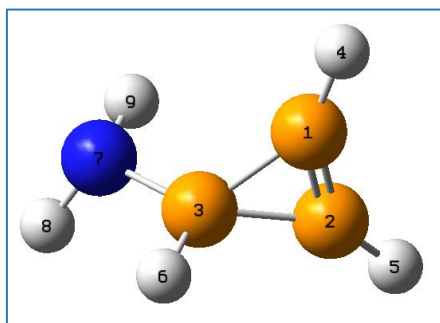


Figura 7. Estructura optimizada de  $C_3H_5N$ .

Los valores para  $C_3H_5N$  de distancias y ángulos de enlace más significativos, obtenidos con los cinco niveles de cálculo se muestran en la *Tabla 6*:

Tabla 6. Distancias y ángulos de enlace del  $C_3H_5N$ .

|                                    | B3LYP/<br>6-31G | B3LYP/<br>6-311++G(d,p) | B3LYPGD3BJ/<br>6-311++G (d,p) | B2PLYP/aug-<br>cc-pVTZ | B2PLYPD3/aug-<br>cc-pVTZ |
|------------------------------------|-----------------|-------------------------|-------------------------------|------------------------|--------------------------|
| $d(N_7C_3)/\text{Å}$               | 1.4426          | 1.4518                  | 1.4512                        | 1.4489                 | 1.4486                   |
| $d(C_3H_6)/\text{Å}$               | 1.0898          | 1.0901                  | 1.0898                        | 1.0856                 | 1.0855                   |
| $d(C_3C_{2(1)})/\text{Å}$          | 1.5322          | 1.5067                  | 1.5058                        | 1.5018                 | 1.5015                   |
| $d(C_{2(1)}H_{5(4)})/\text{Å}$     | 1.0781          | 1.0788                  | 1.0785                        | 1.0755                 | 1.0754                   |
| $d(C_2C_1)/\text{Å}$               | 1.3155          | 1.3016                  | 1.3014                        | 1.3022                 | 1.3021                   |
| $A(H_8N_7H_9)/^\circ$              | 113.6           | 108.2                   | 108.2                         | 107.8                  | 107.8                    |
| $A(H_8N_7C_3)/^\circ$              | 116.1           | 111.5                   | 111.5                         | 111.2                  | 111.2                    |
| $A(C_3C_2C_1)/^\circ$              | 63.2            | 63.5                    | 64.9                          | 64.8                   | 64.8                     |
| $A(N_7C_3H_6)/^\circ$              | 110.6           | 110.4                   | 110.5                         | 110.6                  | 110.7                    |
| $A(N_7C_3C_{2(1)})/^\circ$         | 123.6(120.7)    | 123.6(120.3)            | 123.5(120.2)                  | 120.1(123.4)           | 123.3(120.1)             |
| $A(C_3C_{2(1)}H_{5(4)})/^\circ$    | 148.8(146.0)    | 147.9(146.1)            | 147.9(146.1)                  | 147.9(146.2)           | 147.9(146.2)             |
| $A(H_8N_7C_3C_{2(1)})/^\circ$      | 105.6(167.0)    | 98.3(159.8)             | 97.9(159.3)                   | 98.3(159.8)            | 97.5(159.1)              |
| $A(N_7C_3C_{2(1)}H_{5(4)})/^\circ$ | 70.0(65.0)      | 71.2(64.5)              | 71.0(64.4)                    | 71.2(64.5)             | 70.825(64.3)             |

Nota. Los números entre paréntesis se refiere a las distancias (Å) o enlaces ( $^\circ$ ) con esos átomos.

- $C_3H_3F$ .

Para el caso de 3-fluorocicloprop-1-eno se observa que los dos funcionales empleados en nuestro estudio predicen una estructura no plana con simetría  $C_1$ . En la *Figura 8* presenta la estructura optimizada con la numeración dada a los diferentes átomos de la molécula.

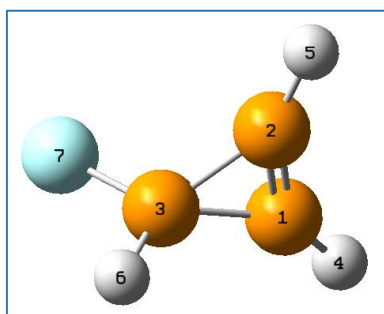


Figura 8. Estructura optimizada de  $C_3H_3F$ .

Los valores para  $C_3H_3F$  de distancias y ángulos de enlace más significativos, obtenidos con los cinco niveles de cálculo se muestran en la *Tabla 7*:



Tabla 7. Distancias y ángulos de enlace del  $C_3H_3F$ .

|                                    | B3LYP/6-31G | B3LYP/6-311++G(d,p) | B3LYPGD3BJ/6-311++G(d,p) | B2PLYP/aug-cc-pVTZ | B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ |
|------------------------------------|-------------|---------------------|--------------------------|--------------------|----------------------|
| $d(F_7C_3)/\text{Å}$               | 1.4415      | 1.4156              | 1.4114                   | 1.4027             | 1.4026               |
| $d(C_3H_6)/\text{Å}$               | 1.0850      | 1.0881              | 1.0857                   | 1.0817             | 1.0816               |
| $d(C_3C_{2(1)})/\text{Å}$          | 1.4818      | 1.4672              | 1.4650                   | 1.4624             | 1.4623               |
| $d(H_{5(4)}C_{2(1)})/\text{Å}$     | 1.0755      | 1.0797              | 1.0769                   | 1.0738             | 1.0737               |
| $d(C_1C_2)/\text{Å}$               | 1.3177      | 1.3101              | 1.3045                   | 1.3049             | 1.3049               |
| $A(F_7C_3H_6)/^\circ$              | 107.5       | 107.6               | 107.6                    | 107.9              | 107.9                |
| $A(F_7C_3C_{1(2)})/^\circ$         | 118.7       | 118.1               | 118.1                    | 118.1              | 118.1                |
| $A(F_7C_3C_{1(2)}H_{4(5)})/^\circ$ | 71.4        | 71.9                | 71.8                     | 72.0               | 72.0                 |
| $A(F_7C_3C_1C_2)/^\circ$           | 105.8       | 105.4               | 105.4                    | 105.5              | 105.5                |
| $A(C_3C_2C_1)/^\circ$              | 63.6        | 63.6                | 63.6                     | 63.5               | 63.5                 |
| $A(C_3C_{2(1)}H_{5(4)})/^\circ$    | 146.9       | 146.7               | 146.7                    | 146.9              | 146.9                |

Nota. Los números entre paréntesis se refiere a las distancias (Å) o enlaces ( $^\circ$ ) con esos átomos.

- $C_3H_3Cl$ .

Para el caso de 3-clorocicloprop-1-eno se observa que ni en metodología B3LYP ni en B2PLYP hay una disposición plana entre el cloruro y el ciclo. Su grupo puntual de simetría es  $C_1$ . En la *Figura 9* se muestra la estructura optimizada con la numeración dada a los diferentes átomos de la molécula.

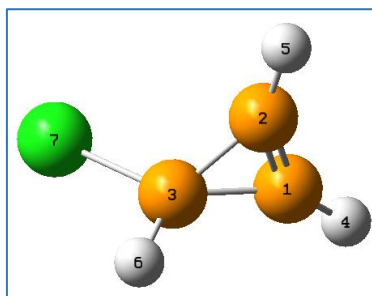


Figura 9. Estructura optimizada de  $C_3H_3Cl$ .

Los valores para  $C_3H_3Cl$  de distancias y ángulos de enlace más significativos, obtenidos con los cinco niveles de cálculo se muestran en la *Tabla 8*:

Tabla 8. Distancias y ángulos de enlace del C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>Cl.

|   | B3LYP/6-31G | B3LYP/6-311++G(d,p) | B3LYPGD3BJ /6-311++G (d,p) | B2PLYP/aug-cc-pVTZ | B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ |
|---|-------------|---------------------|----------------------------|--------------------|----------------------|
| d(Cl <sub>7</sub> C <sub>3</sub> )/ Å                                       | 1.9246      | 1.8448              | 1.8427                     | 1.8221             | 1.8213               |
| d(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )/ Å  | 1.0823      | 1.0841              | 1.0839                     | 1.0802             | 1.0801               |
| d(C <sub>3</sub> C <sub>2(1)</sub> )/ Å                                     | 1.4775      | 1.4689              | 1.4684                     | 1.4685             | 1.4683               |
| d(C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> )/ Å  | 1.3178      | 1.3013              | 1.3011                     | 1.3009             | 1.3008               |
| d(C <sub>2(1)</sub> H <sub>5(4)</sub> )/ Å                                  | 1.0746      | 1.0765              | 1.0762                     | 1.0734             | 1.0733               |
| A(Cl <sub>7</sub> C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )/ °                        | 105.1       | 106.8               | 106.9                      | 107.5              | 107.5                |
| A(Cl <sub>7</sub> C <sub>3</sub> C <sub>1(2)</sub> )/ °                     | 119.2       | 119.7               | 119.5                      | 119.6              | 119.5                |
| A(C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> )/ °                         | 63.5        | 63.7                | 63.7                       | 63.7               | 63.7                 |
| A(C <sub>3</sub> C <sub>2(1)</sub> H <sub>5(4)</sub> )/ °                   | 146.1       | 145.7               | 145.6                      | 145.8              | 145.7                |
| A(Cl <sub>7</sub> C <sub>3</sub> C <sub>1(2)</sub> H <sub>4(5)</sub> )/ °   | 70.9        | 70.5                | 70.3                       | 70.1               | 70.0                 |
| A(C <sub>3</sub> C <sub>2(1)</sub> C <sub>1(2)</sub> H <sub>4(5)</sub> )/ ° | 176.6       | 176.3               | 176.0                      | 175.9              | 175.7                |
| A(Cl <sub>7</sub> C <sub>3</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> )/ °         | 106.2       | 106.4               | 106.3                      | 106.3              | 106.3                |

Nota. Los números entre paréntesis se refiere a las distancias (Å) o enlaces (°) con esos átomos.

- Estudio comparativo.

En este apartado se van a comparar los diferentes valores de distancias y ángulos de enlace, obtenidos a nivel B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ, de la ciclopropenona y sus seis derivados. Todas las moléculas estudiadas en el presente Trabajo de Fin de Grado presentan un esqueleto cíclico C<sub>3</sub>H<sub>2</sub> de simetría Cs. En la *Figura 10* se representa la estructura con los átomos numerados del esqueleto común de las distintas moléculas.

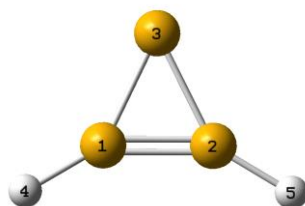


Figura 10. Estructura del esqueleto común para todas las moléculas estudiadas.

En la *Tabla 9*, se recogen las distancias y ángulos de enlace comunes en todas las moléculas estudiadas:

Tabla 9. Comparación de distancias y ángulos de las siete moléculas obtenidos a nivel B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ.

|  | C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O | C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> N | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N | C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> F | C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> Cl |
|--|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| d(C <sub>3</sub> C <sub>1(2)</sub> )/Å             | 1.4290                          | 1.4717 (1.4851)                 | 1.5188                          | 1.5099                          | 1.5015                          | 1.4683                          | 1.4623                           |
| d(C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> )/Å                | 1.3445                          | 1.3014                          | 1.2843                          | 1.2870                          | 1.3021                          | 1.3008                          | 1.3049                           |
| d(C <sub>1(2)</sub> H <sub>4(5)</sub> )/Å          | 1.0789                          | 1.0741                          | 1.0724                          | 1.0724                          | 1.0754                          | 1.0733                          | 1.0737                           |
| A(C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )/° | 153.9                           | 149.5                           | 143.3                           | 143.3                           | 147.9                           | 145.7                           | 146.9                            |
| A(C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> )/° | 61.9                            | 63.4                            | 65.0                            | 64.8                            | 64.8                            | 63.7                            | 63.5                             |

Nota. Los números entre paréntesis se refiere a las distancias (Å) y enlaces (°) con esos átomos.

Todas las moléculas estudiadas presentan una estructura en la que ciclo de tres miembros conforma un triángulo isósceles excepto en la molécula que contiene el grupo alcohol en la que se obtiene un triángulo escaleno. Se puede observar que, excepto en la distancia C-H, se produce una importante variación en los valores de los parámetros de enlace al modificar el grupo funcional. Así, se observa, que el menor valor para la distancia entre el carbono 3 que está unido a cada grupo funcional y los carbonos 1 y 2 corresponde a la molécula de ciclopropenona (1.4290 Å) donde el carbono 3 está unido al oxígeno mediante un doble enlace. El mayor valor para esta distancia se encuentra en la molécula que contiene el grupo aldehído (1.5188 Å). En lo que respecta a la distancia entre los carbonos 1 y 2, el mayor valor se obtiene para la molécula de ciclopropenona (1.4290 Å) y el menor para el aldehído cíclico (1.2843 Å). La mayor variación en los ángulos de enlace corresponde al ángulo formado entre los tres carbonos del ciclo (A(C<sub>3</sub>C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>)). El mayor valor para este ángulo de enlace se observa en la molécula de ciclopropenona (153.9 °) y el menor valor en las moléculas del aldehído y nitrilo cíclicos (143.3 °). Por otro lado, puede observarse que los parámetros geométricos son muy similares en las dos moléculas que contienen halógenos. Además, entre grupos funcionales similares (entre los que tienen oxígeno, los que tienen nitrógeno y los que tienen halógeno), se puede observar que esa variación es todavía menor. Por lo que, se puede concluir que, la estructura depende de los grupos funcionales que se añadan al C<sub>3</sub> de la ciclopropenona.

Por otro lado, si nos fijamos en la estructura de la ciclopropenona (*Figura 3*), se puede comprobar que es aromático. Se puede definir compuestos aromáticos, también llamados arenos, a aquellas moléculas orgánicas que forman anillos con electrones  $\pi$  deslocalizados, y son estables. Para que una molécula sea aromática tiene que cumplir las reglas de Hückel<sup>45</sup>:

- Tiene que ser plano.
- Contiene  $4n+2$  electrones  $\pi$ , siendo  $n=0,1,2,3\dots n$ .

- Tiene que tener los MO (orbitales moleculares) enlazantes y no enlazantes llenos.
- Tiene que tener los MO antienlazantes vacíos.

En el caso del sistema de la ciclopropenona, sí que es una estructura plana, los MO enlazantes están llenos y los antienlazantes vacíos, tiene 2 electrones  $\pi$ , siendo  $n=0$  y hay posibilidad de un movimiento electrónico a través del ciclo, es decir, no hay conjugación porque el  $C_3$  tiene hibridación  $sp^2$ . Por lo que, se considera aromático. Si se consideran las estructuras de los derivados de la ciclopropenona, esto cambia, ya que no cumple las reglas de Hückel, por ejemplo, el  $C_3$  es  $sp^3$  y no es una estructura plana.

Por otro lado, en el caso de la  $C_3H_2O$ , que es el único caso donde se ha podido comparar con datos experimentales, cuando se comparan los resultados obtenidos con el funcional B3LYP para las bases doble-Z (6-31G) y triple-Z (6-311++G(d,p)), se observa una mejor concordancia con los datos experimentales cuando se emplea la base de mayor calidad. De esta forma, podemos concluir que es necesario la inclusión de funciones de polarización y funciones difusas para describir correctamente la estructura de este sistema.

Se observa además, cómo el empleo de la dispersión empírica en el funcional prácticamente no modifica los parámetros geométricos. Las variaciones en las distancias de enlace se producen en la cuarta cifra decimal.

Por último, comparando los valores obtenidos a partir de los cinco niveles de cálculo con los valores experimentales, se puede concluir que los valores obtenidos a nivel B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ son los más cercanos a los valores experimentales, por lo que se utilizarán para derivar los parámetros espectroscópicos de todos los sistemas de estudio y simular los espectros de rotación y vibración.

En el caso del  $C_3H_4O$ ,  $C_4H_4O$ ,  $C_4H_3N$ ,  $C_3H_5N$ ,  $C_3H_3F$  y  $C_3H_3Cl$  se observa que los resultados obtenidos con la base doble-z del funcional B3LYP (6-31G) difieren mucho del resto de resultados de dicho funcional. Cosa que no ocurre entre la base triple-z del funcional B3LYP con y sin dispersión (B3LYPGD3BJ/6-311++(d,p) y B3LYP/6-311++(d,p), respectivamente). Lo mismo ocurre con el funcional B2PLYP entre la base triple-z con y sin dispersión (B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ y B2PLYP/ aug-cc-pVTZ, respectivamente).

Por lo que, creemos que, dados los resultados obtenidos para la ciclopropenona, es necesario incluir las funciones de polarización y difusas para describir correctamente la estructura de esta molécula. Además, se puede observar que el uso de la dispersión empírica en los funcionales (B3LYP y B2PLYP) prácticamente no modifica los parámetros geométricos, como era de esperar, puesto que los sistemas de estudio no presentan interacciones de largo alcance (inter o intramoleculares).

## 4.2. Espectros de rotación y vibración.

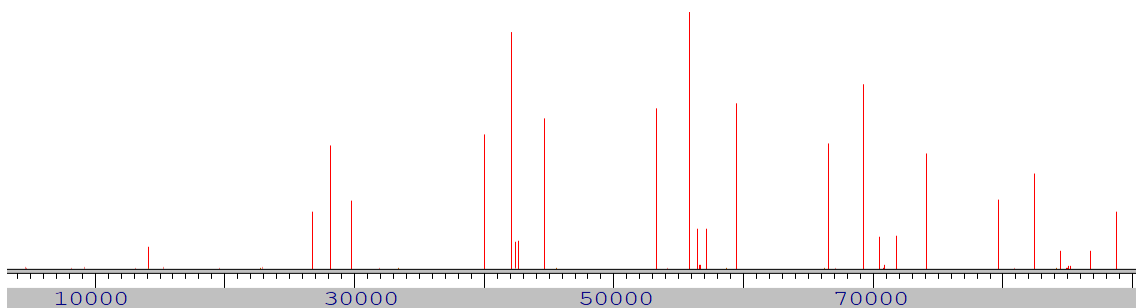
En este apartado se van a analizar los diferentes espectros de rotación y vibración que se han obtenido para la ciclopropenona y sus seis derivados, a partir de los parámetros espectroscópicos predichos a nivel B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ.

### 4.2.1. Espectros de rotación.

La predicción teórica se ha realizado con los programas SPCAT<sup>46</sup> y *ascp\_l*<sup>46</sup> y se han podido obtener los espectros de rotación para la ciclopropenona y sus seis derivados. Para ello, se parte de las constantes de rotación (A, B y C) obtenidas en el cálculo de optimización a nivel B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ y se determinan las componentes del momento dipolar ( $\mu_a$ ,  $\mu_b$  y  $\mu_c$ ) asociadas a los ejes principales de inercia. El programa requiere fijar una temperatura de partida que, en este caso, se considera de 3K (similar a la encontrada en zonas frías del medio interestelar como nubes moleculares oscuras, por ejemplo TMC-1), así como se debe indicar un valor máximo para el número cuántico de rotación  $J$ , en nuestro caso,  $J_{máx}$  es de 20 y se debe incluir un intervalo de frecuencias lo suficientemente elevado. En estas predicciones, se consideró un intervalo entre 35-150 GHz, porque el espaciado entre niveles es bastante grande. Este espaciado depende de lo grandes que sean las constantes de rotación. Cuanto más pequeña sea la molécula, más grandes van a ser las constantes de rotación y más separadas están las transiciones. A continuación, se muestran los espectros de rotación, obtenidos a nivel B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ, de cada una de las moléculas estudiadas, así como una tabla con los parámetros usados para la predicción de dichos espectros.

- Ciclopropenona ( $C_3H_2O$ ).

En la *Figura 12* se muestra el espectro de rotación de la ciclopropenona. En la *Tabla 10* se presentan las constantes de rotación y momentos dipolares que se han usado en la predicción de dicho espectro.



*Figura 11. Espectro de rotación del  $C_3H_2O$  (en MHz).*

*Tabla 10. Parámetros utilizados para la predicción del espectro de rotación.*

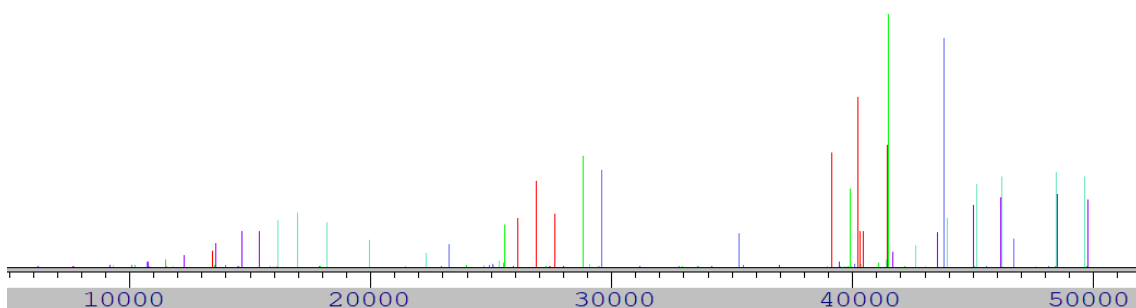
| Molécula  | A (MHz) | B (MHz) | C (MHz) | $\mu_a$ (D) | $\mu_b$ (D) | $\mu_c$ (D) |
|-----------|---------|---------|---------|-------------|-------------|-------------|
| $C_3H_2O$ | 32233   | 7827.6  | 6298.1  | 4.3         | 0.0         | 0.0         |

Nota. A,B y C son las constantes de rotación de la molécula, en MHz,  $\mu_a$ ,  $\mu_b$  y  $\mu_c$  son las componentes del momento dipolar, en Debyes.

Las diferentes progresiones de transiciones son de tipo *a* y tienen una separación entre ellas de 13918 MHz.

- Cicloprop-2-en-1-ol ( $C_3H_4O$ ).

En la *Figura 13* se muestra el espectro de rotación de la cicloprop-2-en-1-ol, y en la *Tabla 11*, los parámetros que se han usado en la predicción de dicho espectro.



*Figura 12. Espectro de rotación del  $C_3H_4O$  (en MHz).*

Tabla 11. Parámetros utilizados para la predicción del espectro de rotación.

| Molécula  | A (MHz) | B (MHz) | C (MHz) | $\mu_a$ (D) | $\mu_b$ (D) | $\mu_c$ (D) |
|-----------|---------|---------|---------|-------------|-------------|-------------|
| $C_3H_4O$ | 22488   | 7105.6  | 6335.2  | 0.8         | 1.0         | 0.9         |

Nota. A, B y C son las constantes de rotación de la molécula, en MHz,  $\mu_a$ ,  $\mu_b$  y  $\mu_c$  son las componentes del momento dipolar, en Debyes.

Las transiciones tienen una separación entre ellas de 11958 MHz, y son de tipo b.

- Cicloprop-2-eno-1-carbaldehído ( $C_4H_4O$ ).

En la *Figura 14* se observa el espectro de rotación de la cicloprop-2-eno-1-carbaldehído, y en la *Tabla 12*, los parámetros usados en la predicción de dicho espectro.

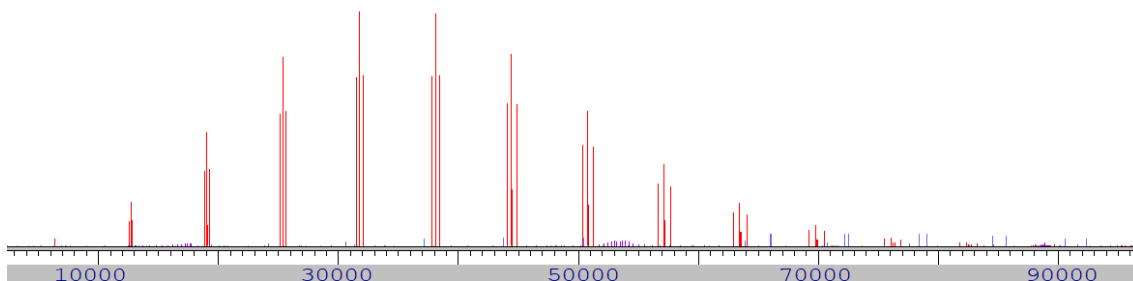


Figura 13. Espectro de rotación del  $C_4H_4O$  (en MHz).

Tabla 12. Parámetros utilizados para la predicción del espectro de rotación.

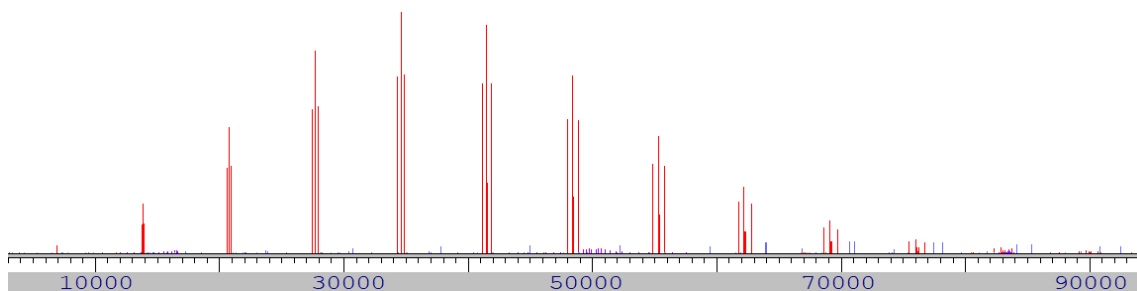
| Molécula  | A (MHz) | B (MHz) | C (MHz) | $\mu_a$ (D) | $\mu_b$ (D) | $\mu_c$ (D) |
|-----------|---------|---------|---------|-------------|-------------|-------------|
| $C_4H_4O$ | 20950   | 3233.3  | 3117.4  | 3.8         | 0.0         | 0.6         |

Nota. A, B y C son las constantes de rotación de la molécula, en MHz,  $\mu_a$ ,  $\mu_b$  y  $\mu_c$  son las componentes del momento dipolar, en Debyes.

La separación entre transiciones, que son de tipo a, es de 6334.97 MHz.

- Cicloprop-2-en-1-carbonitrilo ( $C_4H_3N$ ).

En la *Figura 15* se puede observar el espectro de rotación de la cicloprop-2-en-1-carbonitrilo, y, en la *Tabla 13*, los parámetros que se han usado en la predicción de dicho espectro.



*Figura 14. Espectro de rotación del  $C_4H_3N$  (en MHz).*

*Tabla 13. Parámetros utilizados para la predicción del espectro de rotación.*

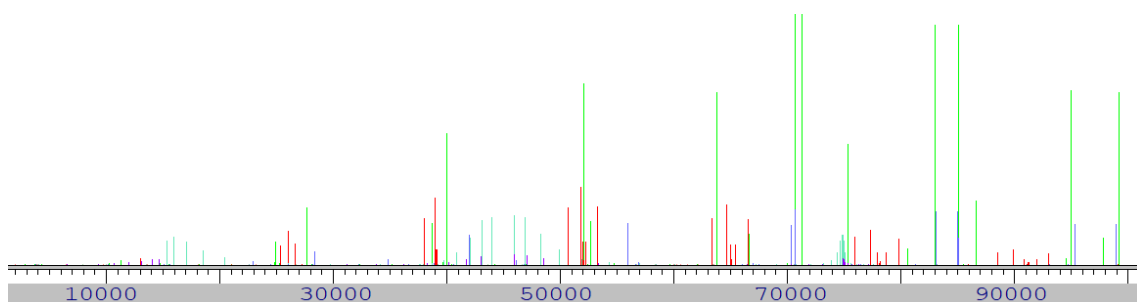
| Molécula  | A (MHz) | B (MHz) | C (MHz) | $\mu_a$ (D) | $\mu_b$ (D) | $\mu_c$ (D) |
|-----------|---------|---------|---------|-------------|-------------|-------------|
| $C_4H_3N$ | 20162   | 3518.6  | 3400.3  | 4.5         | 0.0         | 0.7         |

Nota. A, B y C son las constantes de rotación de la molécula, en MHz,  $\mu_a$ ,  $\mu_b$  y  $\mu_c$  son las componentes del momento dipolar, en Debyes.

Las transiciones tienen una separación entre ellas de  $0.69 \cdot 10^4$  MHz, siendo estas transiciones de tipo a.

- Cicloprop-2-en-1-amina ( $C_3H_5N$ ).

En la *Figura 16* se puede observar el espectro de rotación de la cicloprop-2-en-1-amina, así como, en la *Tabla 14*, los parámetros que se han usado en la predicción de dicho espectro.



*Figura 15. Espectro de rotación del  $C_3H_5N$ .*



Tabla 14. Parámetros utilizados para la predicción del espectro de rotación.

| Molécula  | A (MHz) | B (MHz) | C (MHz) | $\mu_a$ (D) | $\mu_b$ (D) | $\mu_c$ (D) |
|-----------|---------|---------|---------|-------------|-------------|-------------|
| $C_3H_5N$ | 21488   | 6829.0  | 6178.6  | 0.7         | 1.1         | 0.5         |

Nota. A, B y C son las constantes de rotación de la molécula, en MHz,  $\mu_a$ ,  $\mu_b$  y  $\mu_c$  son las componentes del momento dipolar, en Debyes.

Las transiciones tienen una separación entre ellas de  $1.29 \cdot 10^4$  MHz, y son de tipo b.

- 3-fluorocicloprop-1-eno ( $C_3H_3F$ ).

En la *Figura 17* se observa el espectro de rotación de la 3-fluorocicloprop-1-eno, así como, en la *Tabla 15*, los parámetros que se han usado en la predicción de dicho espectro.

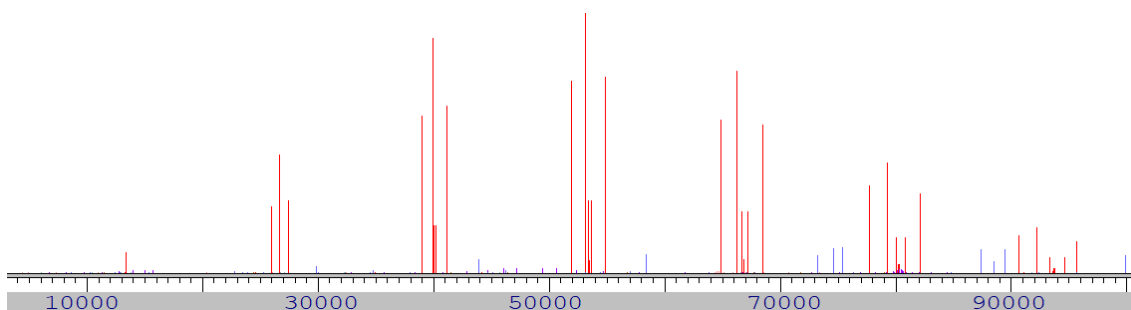


Figura 16. Espectro de rotación del  $C_3H_3F$ .

Tabla 15. Parámetros utilizados para la predicción del espectro de rotación.

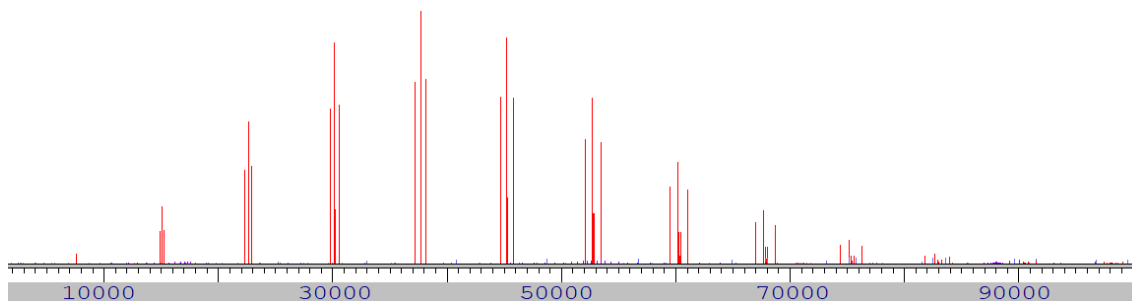
| Molécula  | A (MHz) | B (MHz) | C (MHz) | $\mu_a$ (D) | $\mu_b$ (D) | $\mu_c$ (D) |
|-----------|---------|---------|---------|-------------|-------------|-------------|
| $C_3H_2O$ | 22767   | 7042.8  | 6311.4  | 2.4         | 0.0         | 0.6         |

Nota. A, B y C son las constantes de rotación de la molécula, en MHz,  $\mu_a$ ,  $\mu_b$  y  $\mu_c$  son las componentes del momento dipolar, en Debyes.

Las transiciones, que son de tipo a, tienen una separación entre ellas de  $1.32 \cdot 10^4$  MHz.

- 3-clorocicloprop-1-eno ( $C_3H_3Cl$ ).

En la *Figura 18* se observa el espectro de rotación de la 3-clorocicloprop-1-eno, así como, en la *Tabla 16*, los parámetros que se han usado en la predicción de dicho espectro.



*Figura 17. Espectro de rotación del  $C_3H_3Cl$ .*

*Tabla 16. Parámetros utilizados para la predicción del espectro de rotación.*

| Molécula  | A (MHz) | B (MHz) | C (MHz) | $\mu_a$ (D) | $\mu_b$ (D) | $\mu_c$ (D) |
|-----------|---------|---------|---------|-------------|-------------|-------------|
| $C_3H_2O$ | 21387   | 3866.5  | 3673.9  | 2.8         | 0.0         | 0.3         |

Nota. A, B y C son las constantes de rotación de la molécula, en MHz,  $\mu_a$ ,  $\mu_b$  y  $\mu_c$  son las componentes del momento dipolar, en Debyes.

Las transiciones tienen una separación entre ellas de  $0.75 \cdot 10^4$  MHz, correspondientes a transiciones tipo a.

Para el caso de  $C_3H_2O$ ,  $C_4H_4O$ ,  $C_4H_3N$ ,  $C_3H_3F$  y  $C_3H_3Cl$  que tienen transiciones tipo a, la distancia entre ellas se aproxima a la suma de las constantes de rotación B+C, por lo que se observan patrones relativamente equiespaciados en el espectro, lo que facilitará su posterior asignación en el laboratorio. En el caso de  $C_3H_4O$  y  $C_3H_5N$ , tienen transiciones tipo b y la distancia entre transiciones es de 2C. Por otro lado, en el caso de  $C_4H_4O$ ,  $C_4H_3N$  y  $C_3H_3Cl$  observamos como a la temperatura de 3K el máximo de población aparece aproximadamente a 30 GHz, es decir, observaciones radioastronómicas en la banda Q serán idóneas para detectar eventualmente esta molécula en el ISM. Para  $C_3H_5N$  la molécula es más ligera, lo que hace que el máximo de población esté desplazado a frecuencias más altas. El  $C_4H_3N$  presenta un momento dipolar de 4.5 D, apareciendo como una de las moléculas candidatas más claras a detectarse en el ISM entre los diversos sistemas de estudio. Además, en todos los casos se puede observar que se cumple que  $A > B \approx C$ , por lo que se considera un trompo cuasiprolate.

Estos resultados permitirán guiarnos en futuras búsquedas espectrales de determinados sistemas de estudio mediante el uso de la espectroscopía de rotación de alta resolución, incluso permitirá posibles búsquedas de diversos sistemas en el ISM mediante el uso de *line surveys* astronómicos.

#### 4.2.2. Espectros de vibración.

Para el caso de los espectros de vibración, se ha utilizado el programa de visualización gráfica GaussView, teniendo en cuenta las frecuencias obtenidas con el programa Gaussian 16.

A continuación, se muestran los respectivos espectros de vibración para cada una de las moléculas estudiadas, así como la caracterización del modo de vibración de mayor intensidad:

- En la *Figura 18* se muestra el espectro de vibración de la ciclopropenona ( $C_3H_2O$ ) obtenido a nivel B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ. Como se puede observar el espectro está dominado por una intensa banda situada a  $1909\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al stretching C-O.

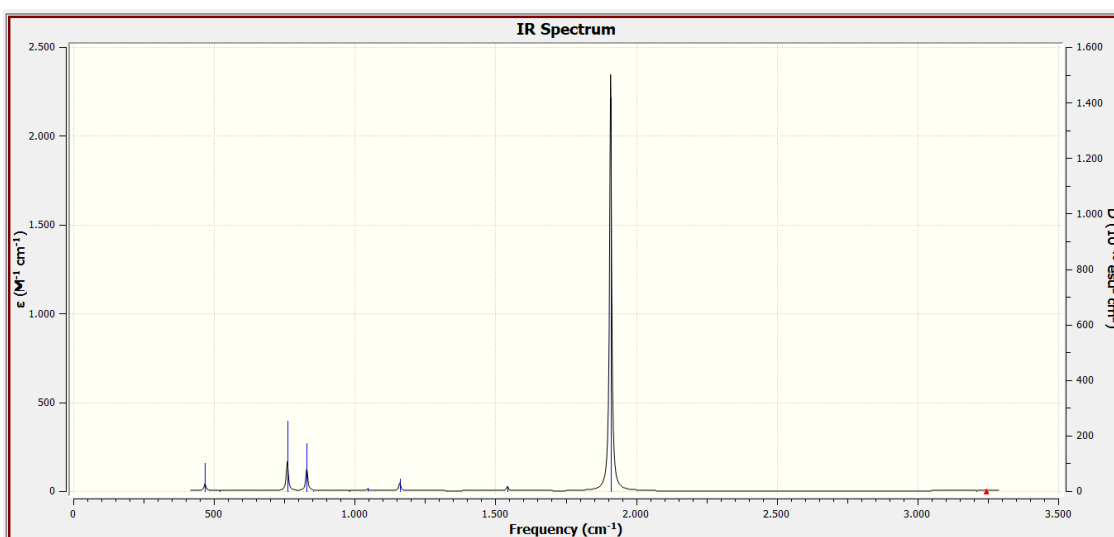
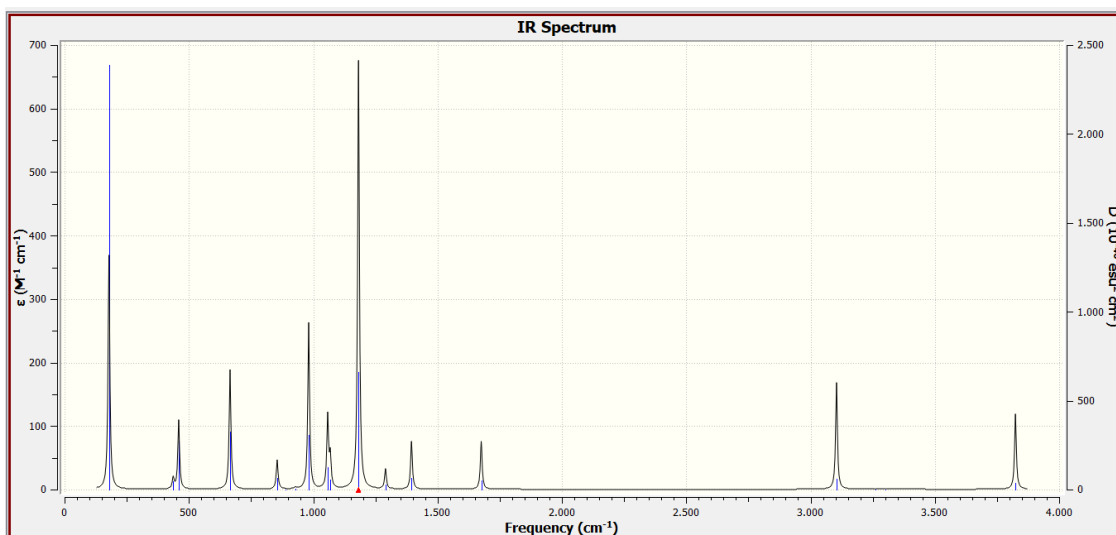


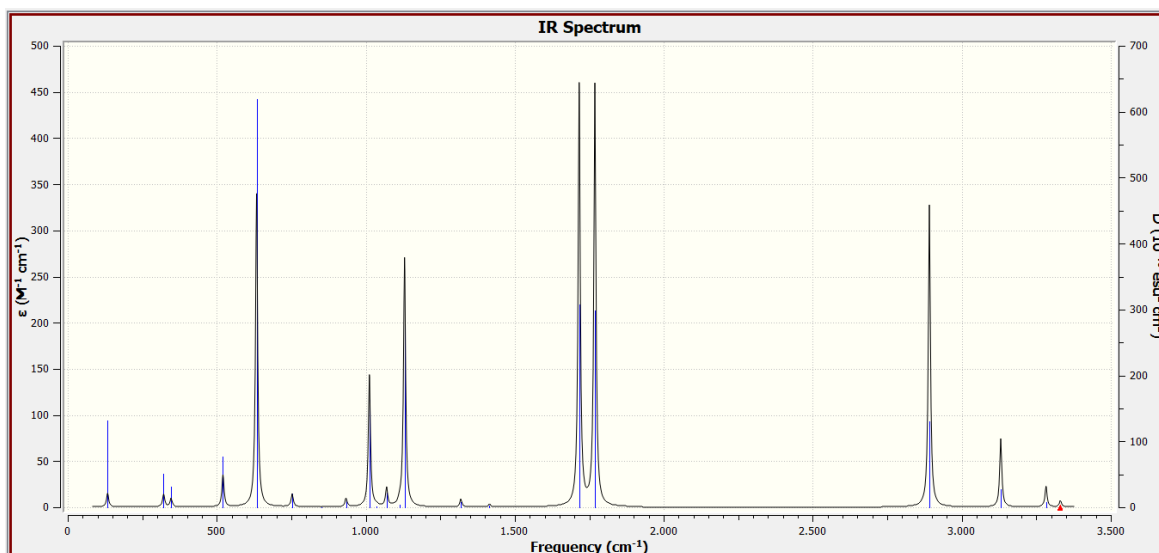
Figura 18. Espectro de vibración del  $C_3H_2O$ .

- En el caso del cicloprop-2-en-1-ol ( $C_3H_4O$ ), en la *Figura 19* se puede observar su espectro de vibración, obtenido a nivel B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ. Este espectro se encuentra dominado por una banda muy intensa situada a  $1182.19\text{ cm}^{-1}$ , correspondiendo a una tensión simétrica.



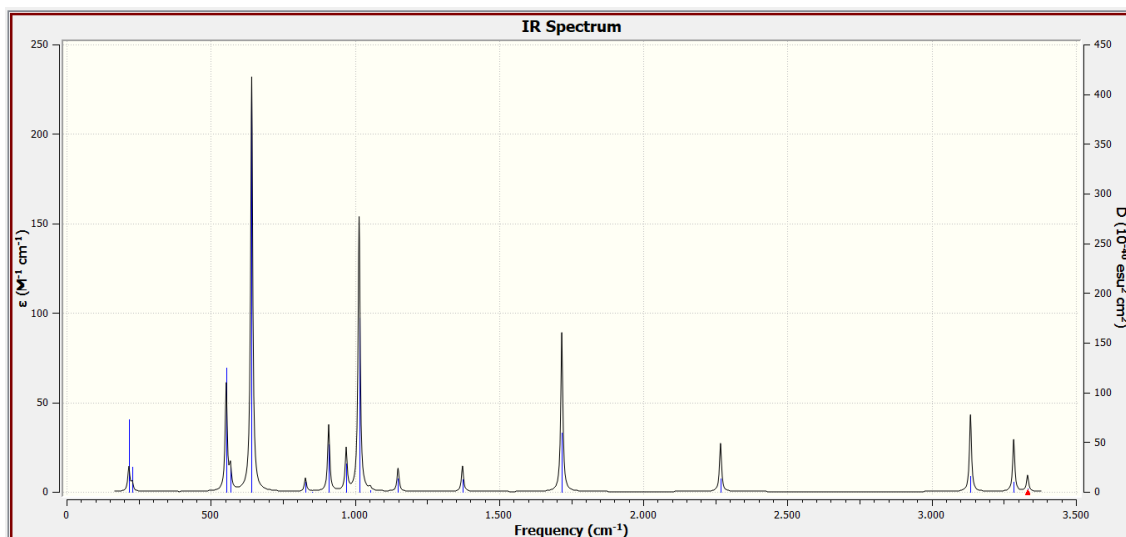
*Figura 19. Espectro de vibración del  $C_3H_4O$ .*

- Para el cicloprop-2-eno-1-carbaldehído ( $C_4H_4O$ ), se observa, en la *Figura 20*, su espectro de vibración, obtenido a nivel B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ, el cual se encuentra dominado por una banda muy intensa situada a  $1768.83\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a una tensión simétrica.



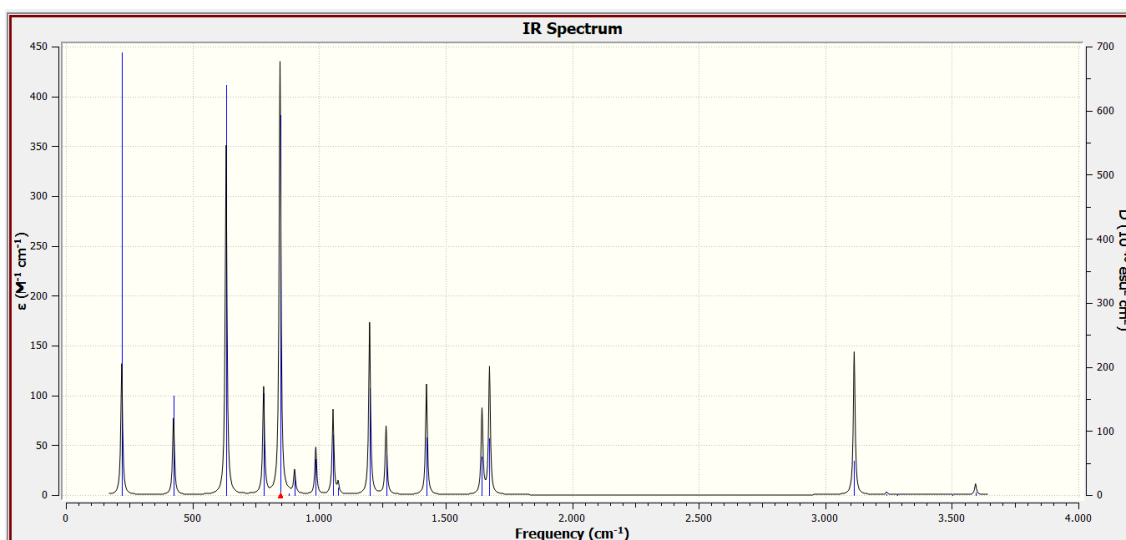
*Figura 20. Espectro de vibración del  $C_4H_4O$ .*

- En el caso del cicloprop-2-en-1-carbonitrilo ( $C_4H_3N$ ), la frecuencia máxima es de 641.87 MHz, correspondiendo al modo de vibración número 5 y a una tensión simétrica. El espectro de vibración, obtenido a nivel B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ, se encuentra en la *Figura 21*:



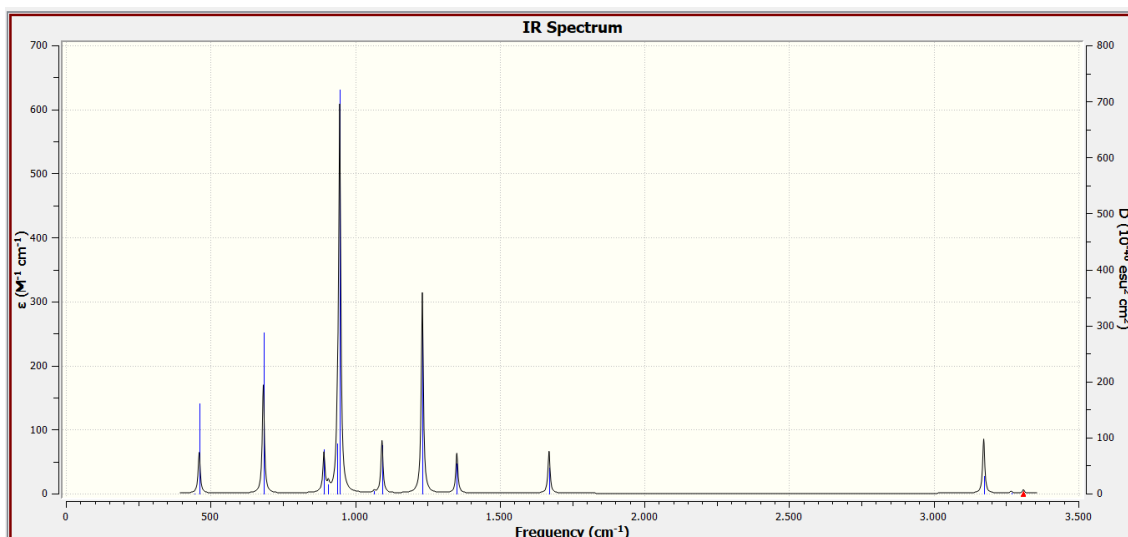
*Figura 21. Espectro de vibración del  $C_4H_3N$ .*

- En la *Figura 22* se muestra el espectro de vibración del cicloprop-2-en-1-amina ( $C_3H_5N$ ), obtenido a nivel B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ y se encuentra dominado por una banda intensa situada a 845.86 cm<sup>-1</sup>, correspondiente a un bending de torsión.



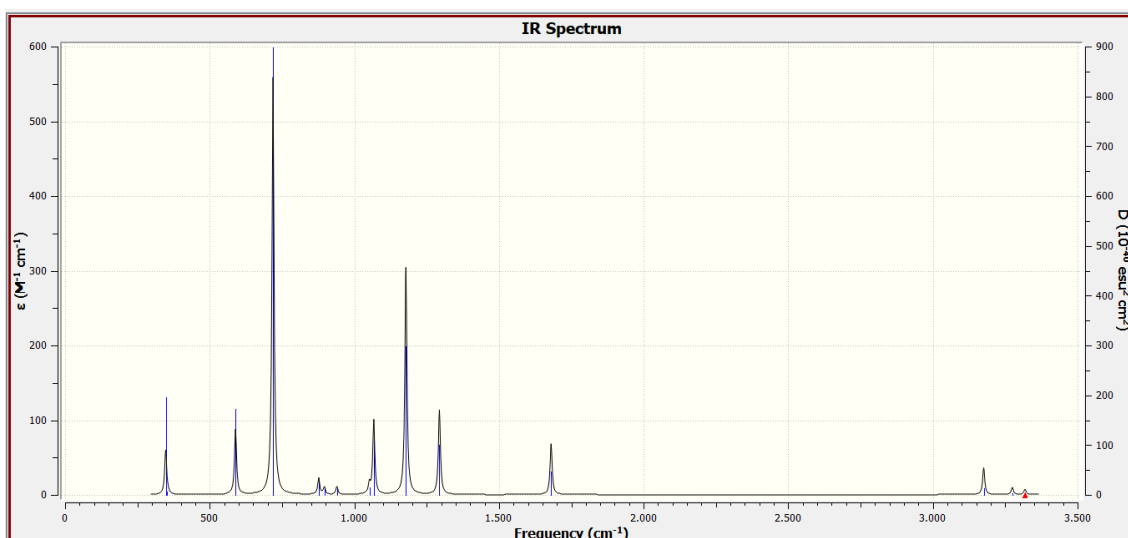
*Figura 22. Espectro de vibración del  $C_3H_5N$ .*

- En el caso del 3-fluorocicloprop-1-eno ( $C_3H_3F$ ) la frecuencia de vibración máxima es para el modo número 7 con un valor de 946.44 MHz, correspondiente a una tensión simétrica. El espectro de vibración, obtenido a nivel B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ, se puede ver en la *Figura 23*:



*Figura 23. Espectro de vibración del  $C_3H_3F$ .*

- Para el 3-clorocicloprop-1-eno ( $C_3H_3Cl$ ) la frecuencia de vibración máxima es para el modo número 4 con un valor de 718.72 MHz, correspondiente a una tensión simétrica. El espectro de vibración, obtenido a nivel B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ, se puede ver en la *Figura 24*:



*Figura 24. Espectro de vibración del  $C_3H_3Cl$ .*

Se puede observar que para casi todas las moléculas, excepto  $C_3H_5N$ , el modo normal de mayor intensidad corresponde a modos de tensión que involucran los distintos grupos funcionales y, para  $C_3H_5N$ , es un bending de torsión. Esto, puede ayudar a la hora de realizar una caracterización posterior de las moléculas en el laboratorio, mediante el uso de la espectroscopia de vibración, además de permitir posibles búsquedas de estos sistemas, o similares, en el ISM.

#### 4.3. Análisis del enlace mediante la Teoría de Bader.

Para el análisis topológico molecular se ha utilizado el programa AIMAll con el cual se han determinado los puntos críticos y el tipo de enlaces que tienen cada una de las moléculas.

Tabla 17. Tipo de enlace en función de los parámetros de los puntos.

| Tipo de enlace | $\rho(r)$ | $\nabla^2\rho(r)$ | H(r) | $ V(r) /G(r)$ |
|----------------|-----------|-------------------|------|---------------|
| Iónico         | Baja      | $>0$              | $<1$ | $>0$          |
| Covalente      | Alta      | $<0$              | $>2$ | $<0$          |

Para el análisis de las estructuras de las siete moléculas estudiadas, hay que tener en cuenta que:

- El punto rojo, en el centro de un ciclo, corresponde con un punto crítico de anillo. En el caso de las moléculas estudiadas, corresponde al ciclo de tres carbonos.
- En los enlaces de la molécula, se pueden observar puntos verdes en el centro de estos, correspondientes a los puntos críticos de enlace.
- Las líneas rojas discontinuas que hay alrededor de las diferentes moléculas corresponde a enlaces covalentes, a zonas de elevada concentración de densidad electrónica. Estas se pueden ver en los mapas de contorno de las Laplacianas de cada molécula estudiada.
- Las líneas continuas azules corresponden con las zonas de baja concentración de densidad electrónica. Esto se puede ver en los mapas de contorno de las Laplacianas de cada molécula estudiada.

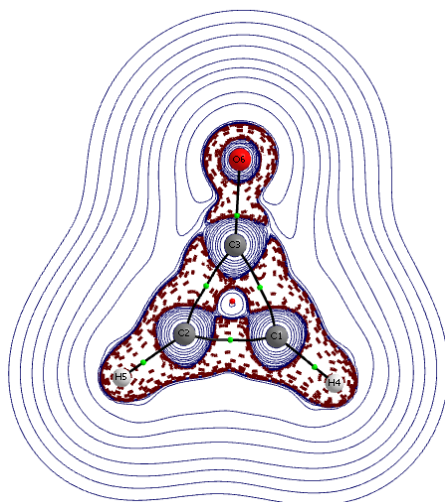
Para el análisis de los enlaces presentes en la ciclopropanona y sus seis derivados se estudia la topología de la densidad electrónica para el  $C_3H_2O$ ,  $C_3H_4O$  y  $C_3H_3F$  a nivel

B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ, mientras que para el  $C_4H_4O$ ,  $C_3H_5N$ ,  $C_4H_3N$  y  $C_3H_3Cl$  se ha hecho a nivel B3LYP-6-31G.

#### 4.3.1. Estudio del mapa de contorno y las propiedades topológicas del enlace.

A continuación, se muestra cada mapa de contorno de la Laplaciana correspondiente al ciclo y, en los casos donde la molécula no es plana (en todos menos en la ciclopropanona), también la Laplaciana entre dos carbonos del ciclo y un átomo del grupo funcional correspondiente. Además, se incluye una tabla sobre sus propiedades topológicas locales (en au) de su densidad de carga electrónica.

- $C_3H_2O$ . En la *Figura 25* se observa el mapa de contorno de la Laplaciana de la ciclopropanona, donde se pueden observar las líneas rojas discontinuas que rodean a la molécula, lo que indica que hay enlaces covalentes. Esto se puede confirmar con la *Tabla 18*, donde sus propiedades topológicas confirman que son enlaces covalentes.



*Figura 25. Mapas de contorno de la distribución Laplaciana de la densidad electrónica para el  $C_3H_2O$ . Las líneas discontinuas rojas indican regiones de concentración de carga electrónica ( $\nabla^2\rho(r)<0$ ), y las líneas continuas azules denotan regiones de agotamiento de carga electrónica. ( $\nabla^2\rho(r)>0$ ).*



Tabla 18. Propiedades topológicas locales (en au) de su densidad de carga electrónica. Distribución calculada en la posición de los puntos críticos de enlace.

| Enlace (A,B) | Tipo enlace | $\rho(r)$ | $\nabla^2 \rho(r)$ | $ V /G$ | $H(r)$ | DI(A,B) |
|--------------|-------------|-----------|--------------------|---------|--------|---------|
| C1 C2        | Covalente   | 0.34      | -1.03              | 3.56    | -0.42  | 1.69    |
| C1 C3        | Covalente   | 0.28      | -0.64              | 3.22    | -0.29  | 1.10    |
| C1 H4        | Covalente   | 0.29      | -1.17              | 10.21   | -0.33  | 0.94    |
| C3 O6        | Covalente   | 0.43      | -0.28              | 2.10    | -0.75  | 1.38    |

Nota. Las propiedades topológicas locales están en au. Las columnas son la densidad de carga electrónica [ $\rho(r)$ ], la Laplaciana [ $\nabla^2\rho(r)$ ], la relación entre la densidad de energía cinética local [G(r)] y la densidad de energía potencial[V(r)], la densidad de energía total [H(r)] y el orden de enlace DI(A,B).

- $C_3H_4O$ . En la *Figura 26* se puede observar el mapa de contorno de la Laplaciana para la molécula, teniendo en cuenta el ciclo (izquierda) y dos átomos de carbono del ciclo y el oxígeno del grupo alcohol (derecha). Las líneas discontinuas rojas indican que existen enlaces covalentes. Esto, se puede confirmar por la *Tabla 19*, donde se encuentran las propiedades topológicas de la densidad de carga.

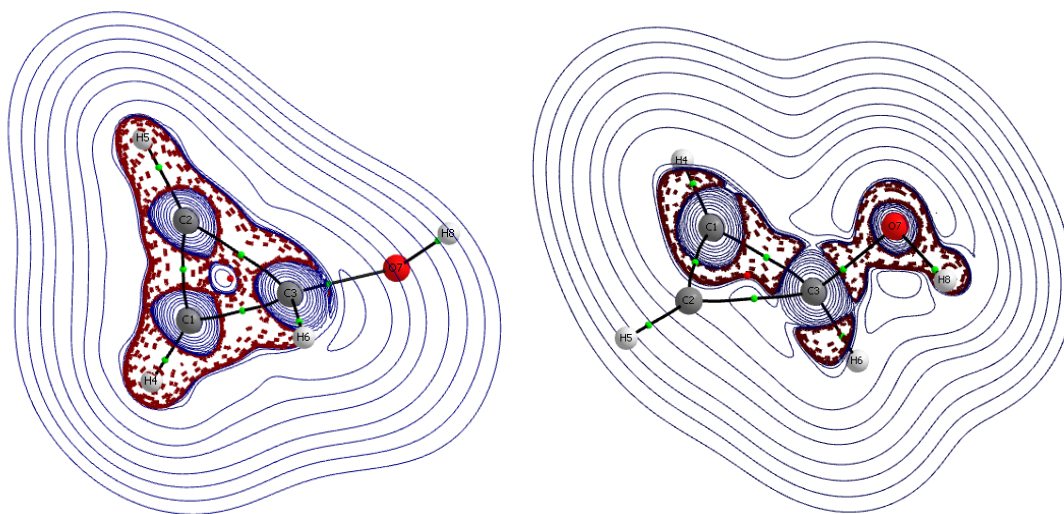


Figura 26. Mapas de contorno de la distribución Laplaciana de la densidad electrónica para el  $C_3H_4O$ . Las líneas discontinuas rojas indican regiones de concentración de carga electrónica ( $\nabla^2\rho(r)<0$ ), y las líneas continuas azules denotan regiones de agotamiento de carga electrónica. ( $\nabla^2\rho(r)>0$ ).

Tabla 19. Propiedades topológicas locales (en au) de su densidad de carga electrónica. Distribución calculada en la posición de los puntos críticos de enlace.

| Enlace (A,B) | Tipo enlace | $\rho(r)$ | $\nabla^2 \rho(r)$ | $ V /G$ | $H(r)$ | DI(A,B) |
|--------------|-------------|-----------|--------------------|---------|--------|---------|
| C1 C2        | Covalente   | 0.36      | -1.15              | 3.47    | -0.48  | 1.86    |
| C1 C3        | Covalente   | 0.26      | -0.52              | 3.16    | -0.24  | 1.00    |
| C2 C3        | Covalente   | 0.25      | -0.45              | 2.98    | -0.23  | 0.99    |
| C1 H4        | Covalente   | 0.29      | -1.17              | 9.57    | -0.33  | 0.95    |
| C2 H5        | Covalente   | 0.29      | -1.17              | 9.45    | -0.33  | 0.95    |
| C3 H6        | Covalente   | 0.29      | -1.15              | 9.28    | -0.33  | 0.92    |
| C3 O7        | Covalente   | 0.26      | -0.59              | 2.72    | -0.35  | 0.88    |
| O7 H8        | Covalente   | 0.37      | -2.63              | 10.27   | -0.74  | 0.68    |

Nota. Las propiedades topológicas locales están en au. Las columnas son la densidad de carga electrónica [ $\rho(r)$ ], la Laplaciana [ $\nabla^2\rho(r)$ ], la relación entre la densidad de energía cinética local [G(r)] y la densidad de energía potencial[V(r)], la densidad de energía total [H(r)] y el orden de enlace DI(A,B).

- $C_4H_4O$ . En la *Figura 27* se puede observar el mapa de contorno de la Laplaciana para la molécula, teniendo en cuenta el ciclo (izquierda) y un átomo de carbono del ciclo, el carbono y el oxígeno del grupo aldehído (derecha). Las líneas discontinuas rojas indican que existen enlaces covalentes. Esto, se puede confirmar por la *Tabla 20*, donde se encuentran las propiedades topológicas de la densidad de carga.

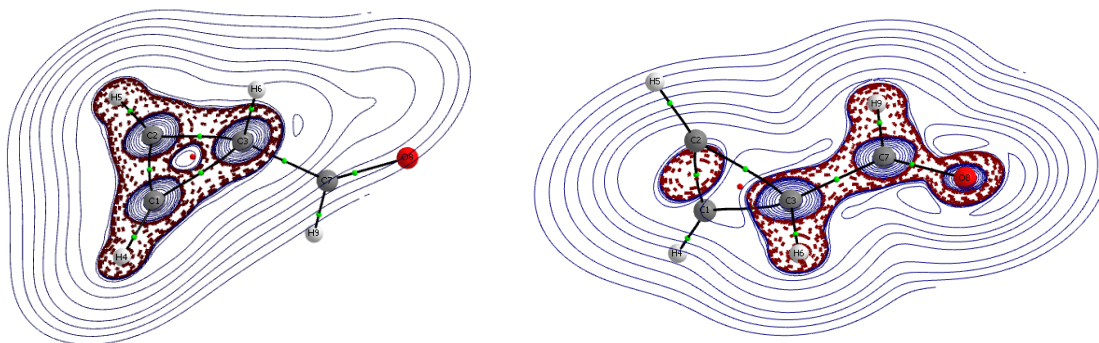


Figura 27. Mapas de contorno de la distribución Laplaciana de la densidad electrónica para el  $C_4H_4O$ . Las líneas discontinuas rojas indican regiones de concentración de carga electrónica ( $\nabla^2\rho(r)<0$ ), y las líneas continuas azules denotan regiones de agotamiento de carga electrónica. ( $\nabla^2\rho(r)>0$ ).

Tabla 20. Propiedades topológicas locales (en au) de su densidad de carga electrónica. Distribución calculada en la posición de los puntos críticos de enlace.

| Enlace (A,B) | Tipo enlace | $\rho(r)$ | $\nabla^2 \rho(r)$ | $ V /G$ | $H(r)$ | DI(A,B) |
|--------------|-------------|-----------|--------------------|---------|--------|---------|
| C1 C2        | Covalente   | 0.34      | -0.88              | 3.38    | -0.38  | 1.93    |
| C1 C3        | Covalente   | 0.20      | -0.17              | 2.49    | -0.13  | 0.94    |
| C2 C3        | Covalente   | 0.20      | -0.17              | 2.48    | -0.13  | 0.94    |
| C1 H4        | Covalente   | 0.27      | -0.85              | 7.14    | -0.25  | 0.94    |
| C2 H5        | Covalente   | 0.27      | -0.85              | 7.14    | -0.25  | 0.94    |
| C3 H6        | Covalente   | 0.26      | -0.50              | 3.71    | -0.20  | 0.93    |
| C3 C7        | Covalente   | 0.27      | -0.79              | 6.41    | -0.24  | 1.01    |
| C7 O8        | Covalente   | 0.37      | -0.29              | 2.14    | -0.59  | 1.60    |
| C1 C2        | Covalente   | 0.26      | -0.73              | 6.48    | -0.22  | 0.88    |

Nota. Las propiedades topológicas locales están en au. Las columnas son la densidad de carga electrónica [ $\rho(r)$ ], la Laplaciana [ $\nabla^2\rho(r)$ ], la relación entre la densidad de energía cinética local [ $G(r)$ ] y la densidad de energía potencial [ $V(r)$ ], la densidad de energía total [ $H(r)$ ] y la y el orden de enlace DI(A,B).

- $C_4H_3N$ . En la Figura 28 se puede observar el mapa de contorno de la Laplaciana para la molécula, teniendo en cuenta el ciclo (figura de la izquierda) y dos átomos de carbono del ciclo y el carbono del grupo nitrilo (figura de la derecha). Las líneas discontinuas rojas indican que existen enlaces covalentes. Esto, se puede confirmar por la Tabla 21, donde se encuentran las propiedades topológicas de la densidad de carga.

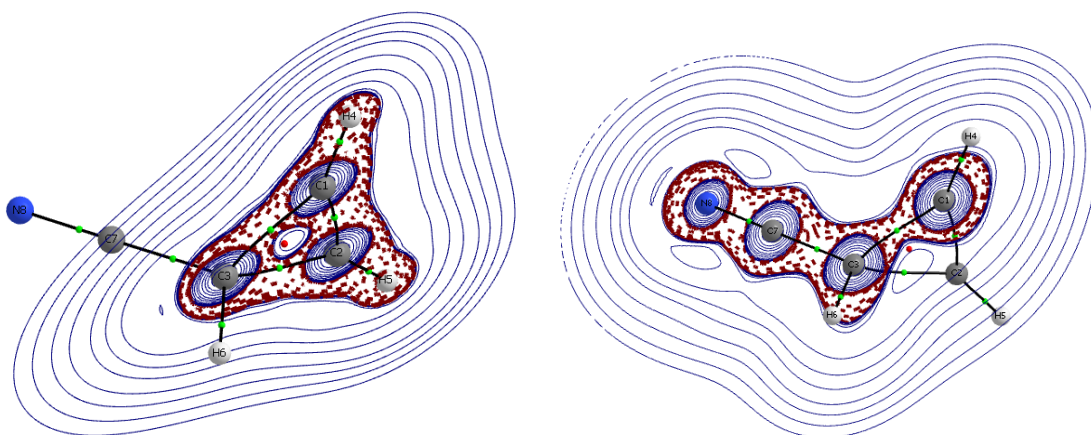


Figura 28. Mapas de contorno de la distribución Laplaciana de la densidad electrónica para el  $C_4H_3N$ . Las líneas discontinuas rojas indican regiones de concentración de carga electrónica ( $\nabla^2\rho(r)<0$ ), y las líneas continuas azules denotan regiones de agotamiento de carga electrónica. ( $\nabla^2\rho(r)>0$ ).

Tabla 21. Propiedades topológicas locales (en au) de su densidad de carga electrónica. Distribución calculada en la posición de los puntos críticos de enlace.

| Enlace (A,B) | Tipo enlace | $\rho(r)$ | $\nabla^2 \rho(r)$ | $ V /G$ | H(r)  | DI(A,B) |
|--------------|-------------|-----------|--------------------|---------|-------|---------|
| C1 C2        | Covalente   | 0.34      | -0.87              | 3.38    | -0.37 | 1.92    |
| C1 C3        | Covalente   | 0.21      | -0.19              | 2.54    | -0.14 | 0.95    |
| C2 C3        | Covalente   | 0.21      | -0.19              | 2.53    | 0.14  | 0.95    |
| C1 H4        | Covalente   | 0.27      | -0.85              | 7.27    | -0.25 | 0.93    |
| C2 H5        | Covalente   | 0.27      | -0.86              | 7.27    | -0.25 | 0.93    |
| C3 H6        | Covalente   | 0.26      | -0.54              | 3.69    | -0.22 | 0.92    |
| C3 C7        | Covalente   | 0.27      | -0.79              | 6.43    | -0.24 | 1.05    |
| C7 N8        | Covalente   | 0.44      | -0.41              | 2.15    | -0.78 | 2.50    |

Nota. Las propiedades topológicas locales están en au. Las columnas son la densidad de carga electrónica [ $\rho(r)$ ], la Laplaciana [ $\nabla^2\rho(r)$ ], la relación entre la densidad de energía cinética local [ $G(r)$ ] y la densidad de energía potencial [ $V(r)$ ], la densidad de energía total [ $H(r)$ ] y el orden de enlace DI(A,B).

- $C_3H_5N$ . En la *Figura 29* se puede observar el mapa de contorno de la Laplaciana para la molécula, teniendo en cuenta el ciclo (figura de la izquierda) y dos átomos de carbono del ciclo y el nitrógeno del grupo amina (figura de la derecha). Las líneas discontinuas rojas indican que existen enlaces covalentes. Esto, se puede confirmar por la *Tabla 22*, donde se encuentran las propiedades topológicas de la densidad de carga.

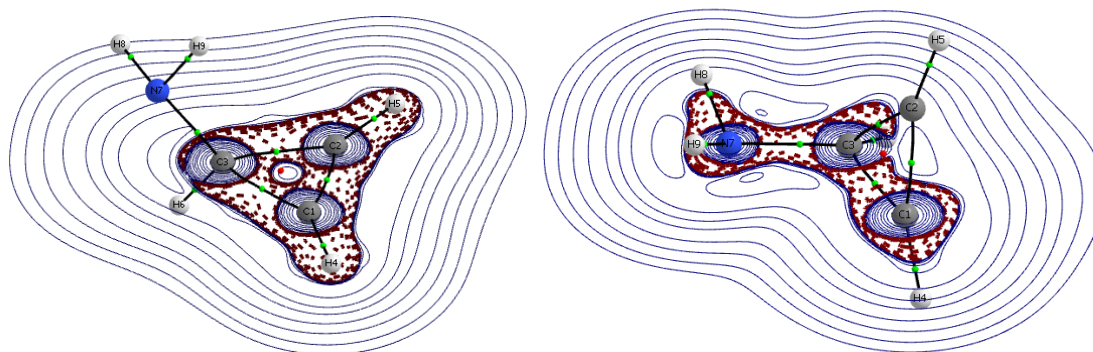


Figura 29. Mapas de contorno de la distribución Laplaciana de la densidad electrónica para el  $C_3H_5N$ . Las líneas discontinuas rojas indican regiones de concentración de carga electrónica ( $\nabla^2\rho(r)<0$ ), y las líneas continuas azules denotan regiones de agotamiento de carga electrónica. ( $\nabla^2\rho(r)>0$ ).

Tabla 22. Propiedades topológicas locales (en au) de su densidad de carga electrónica. Distribución calculada en la posición de los puntos críticos de enlace.

| Enlace (A,B) | Tipo enlace | $\rho(r)$ | $\nabla^2 \rho(r)$ | $ V /G$ | $H(r)$ | DI(A,B) |
|--------------|-------------|-----------|--------------------|---------|--------|---------|
| C1 C2        | Covalente   | 0.34      | -0.91              | 3.24    | -0.41  | 1.88    |
| C1 C3        | Covalente   | 0.25      | -0.40              | 2.93    | -0.21  | 0.98    |
| C2 C3        | Covalente   | 0.24      | -0.33              | 2.75    | -0.19  | 0.97    |
| C1 H4        | Covalente   | 0.28      | -0.97              | 8.52    | -0.28  | 0.95    |
| C2 H5        | Covalente   | 0.28      | -0.96              | 8.39    | -0.28  | 0.96    |
| C3 H6        | Covalente   | 0.28      | -0.98              | 8.10    | -0.28  | 0.92    |
| C3 N7        | Covalente   | 0.27      | -0.73              | 3.60    | 0.30   | 1.00    |
| N7 H8        | Covalente   | 0.34      | -1.47              | 7.82    | -0.43  | 0.89    |
| N7 H9        | Covalente   | 0.34      | -1.48              | 7.92    | 0.43   | 0.88    |

Nota. Las propiedades topológicas locales están en au. Las columnas son la densidad de carga electrónica [ $\rho(r)$ ], la Laplaciana [ $\nabla^2\rho(r)$ ], la relación entre la densidad de energía cinética local [ $G(r)$ ] y la densidad de energía potencial [ $V(r)$ ], la densidad de energía total [ $H(r)$ ] y el orden de enlace DI(A,B).

- $C_3H_3F$ . En la *Figura 30* se puede observar el mapa de contorno de la Laplaciana para la molécula, teniendo en cuenta el ciclo (figura de la izquierda) y dos átomos de carbono del ciclo y el fluoruro (figura de la derecha). Las líneas discontinuas rojas indican que existen enlaces covalentes. Esto, se puede confirmar por la *Tabla 23*, donde se encuentran las propiedades topológicas de la densidad de carga.

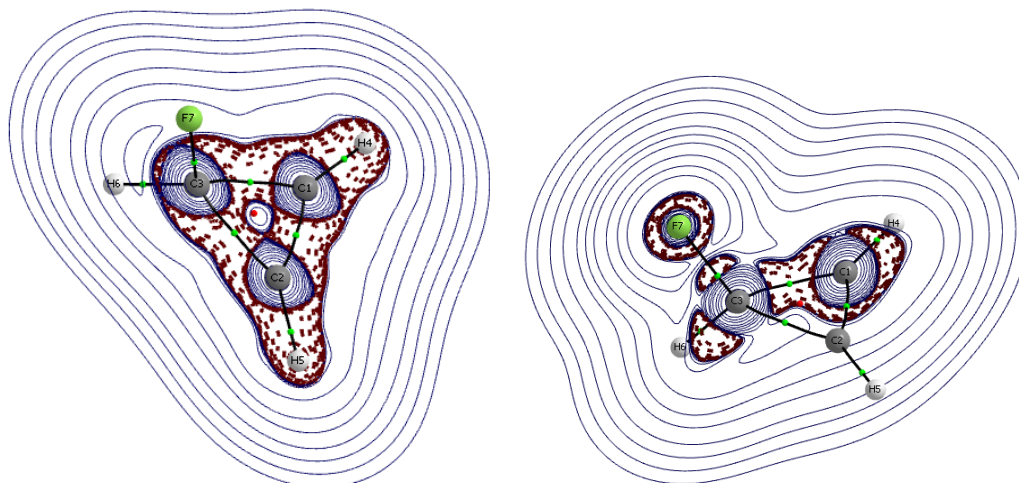


Figura 30. Mapas de contorno de la distribución Laplaciana de la densidad electrónica para el  $C_3H_3F$ . Las líneas discontinuas rojas indican regiones de concentración de carga electrónica ( $\nabla^2\rho(r)<0$ ), y las líneas continuas azules denotan regiones de agotamiento de carga electrónica. ( $\nabla^2\rho(r)>0$ ).

Tabla 23. Propiedades topológicas locales (en au) de su densidad de carga electrónica. Distribución calculada en la posición de los puntos críticos de enlace.

| Enlace (A,B) | Tipo enlace | $\rho(r)$ | $\nabla^2 \rho(r)$ | $ V /G$ | $H(r)$ | DI(A,B) |
|--------------|-------------|-----------|--------------------|---------|--------|---------|
| C1 C2        | Covalente   | 0.35      | -1.10              | 3.44    | -0.47  | 1.83    |
| C1 C3        | Covalente   | 0.26      | -0.54              | 3.14    | -0.25  | 1.02    |
| C2 C3        | Covalente   | 0.26      | -0.54              | 3.14    | -0.25  | 1.02    |
| C1 H4        | Covalente   | 0.29      | -1.17              | 9.87    | -0.33  | 0.94    |
| C2 H5        | Covalente   | 0.29      | -1.17              | 9.87    | -0.33  | 0.94    |
| C3 H6        | Covalente   | 0.30      | -1.1963            | 10.35   | -0.33  | 0.91    |
| C3 F7        | Covalente   | 0.23      | -0.18              | 2.17    | -0.31  | 0.76    |

Nota. Las propiedades topológicas locales están en au. Las columnas son la densidad de carga electrónica [ $\rho(r)$ ], la Laplaciana [ $\nabla^2\rho(r)$ ], la relación entre la densidad de energía cinética local [G(r)] y la densidad de energía potencial[V(r)], la densidad de energía total [H(r)] y el orden de enlace DI(A,B).

- $C_3H_3Cl$ . En la *Figura 31* se puede observar el mapa de contorno de la Laplaciana para la molécula, teniendo en cuenta el ciclo (figura de la izquierda) y dos átomos de carbono del ciclo y el cloruro (figura de la derecha). Las líneas discontinuas rojas indican que existen enlaces covalentes. Esto, se puede confirmar por la *Tabla 24*, donde se encuentran las propiedades topológicas de la densidad de carga.

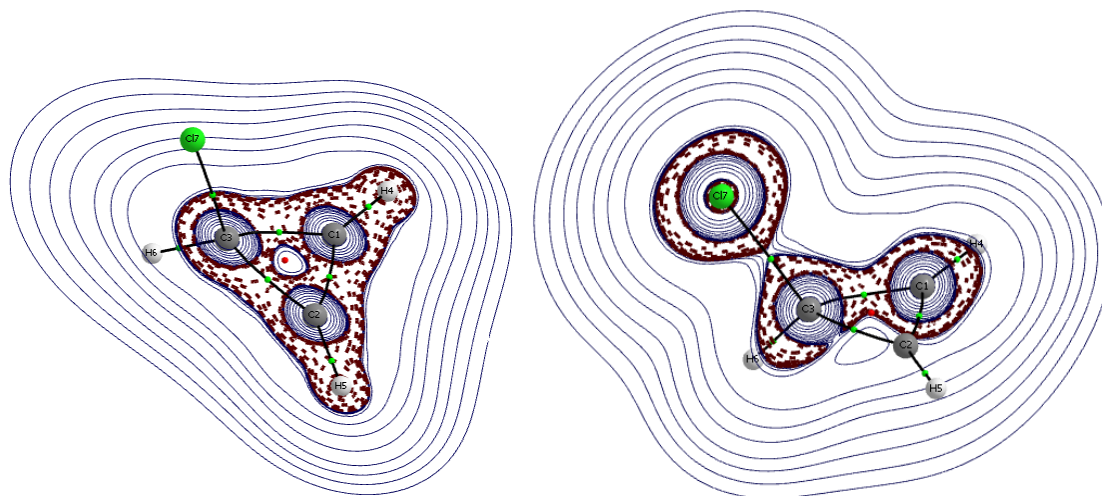


Figura 31. Mapas de contorno de la distribución Laplaciana de la densidad electrónica para el  $C_3H_3Cl$ . Las líneas discontinuas rojas indican regiones de concentración de carga electrónica ( $\nabla^2\rho(r)<0$ ), y las líneas continuas azules denotan regiones de agotamiento de carga electrónica. ( $\nabla^2\rho(r)>0$ ).



Tabla 24. Propiedades topológicas locales (en au) de su densidad de carga electrónica. Distribución calculada en la posición de los puntos críticos de enlace.

| Enlace (A,B) | Tipo enlace      | $\rho(r)$ | $\nabla^2 \rho(r)$ | $ V /G$ | $H(r)$ | DI(A,B) |
|--------------|------------------|-----------|--------------------|---------|--------|---------|
| C1 C2        | Covalente        | 0.32      | -0.78              | 3.30    | -0.34  | 1.81    |
| C1 C3        | Covalente        | 0.23      | -0.30              | 2.75    | -0.17  | 1.05    |
| C2 C3        | Covalente        | 0.23      | -0.30              | 2.75    | -0.17  | 1.05    |
| C1 H4        | Covalente        | 0.27      | -0.86              | 7.32    | -0.25  | 0.93    |
| C2 H5        | Covalente        | 0.27      | -0.86              | 7.32    | -0.25  | 0.93    |
| C3 H6        | Covalente/iónico | 0.12      | 0.0011             | 1.99    | -0.05  | 0.92    |
| C3 Cl7       | Covalente        | 0.27      | -0.85              | 6.98    | -0.25  | 0.93    |

Nota. Las propiedades topológicas locales están en au. Las columnas son la densidad de carga electrónica [ $\rho(r)$ ], la Laplaciana [ $\nabla^2\rho(r)$ ], la relación entre la densidad de energía cinética local [ $G(r)$ ] y la densidad de energía potencial [ $V(r)$ ], la densidad de energía total [ $H(r)$ ] y el orden de enlace DI(A,B).

Se puede observar que, tanto en la ciclopropenona como en sus seis derivados, todos los enlaces son covalentes. Excepto, en el  $C_3H_3Cl$ , que el enlace C3-H6 es ligeramente iónico, por lo que se puede considerar como un enlace covalente parcial.

- Estudio comparativo del orden de enlace (DI).

En este apartado se van a comparar los diferentes valores del orden de enlace de la ciclopropenona y sus seis derivados. Todas las moléculas estudiadas en el presente Trabajo de Fin de Grado presentan un esqueleto cíclico,  $C_3H_2$ , de simetría  $C_s$ . En la *Figura 32* se representa la estructura con los átomos numerados del esqueleto común de las distintas moléculas.

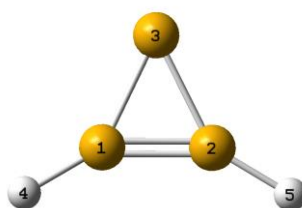


Figura 32. Estructura del esqueleto común para todas las moléculas estudiadas.

En la *Tabla 25*, se recogen los enlaces y sus distancias comunes en todas las moléculas estudiadas.

Tabla 25. Orden de enlace de todas las moléculas estudiadas.

| DI (A,B)/<br>Enlace(A,B) | C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O | C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O | C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> N | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N | C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> Cl | C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> F |
|--------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| C1 C2                    | 1.69                            | 1.86                            | 1.93                            | 1.92                            | 1.88                            | 1.83                             | 1.81                            |
| C1 C3                    | 1.10                            | 1.00                            | 0.94                            | 0.95                            | 0.98                            | 1.02                             | 1.05                            |
| C2 C3                    | 1.10                            | 0.99                            | 0.94                            | 0.95                            | 0.97                            | 1.02                             | 1.05                            |
| C1 H4                    | 0.94                            | 0.95                            | 0.94                            | 0.93                            | 0.95                            | 0.94                             | 0.93                            |
| C2 H5                    | 0.94                            | 0.95                            | 0.94                            | 0.93                            | 0.96                            | 0.94                             | 0.93                            |
| C3 H6                    | -                               | 0.92                            | 0.93                            | 0.92                            | 0.92                            | 0.91                             | 0.92                            |

Si se analiza cada molécula de forma individual, se puede ver que, para todas las moléculas, menos para el C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O, los valores de los enlaces C1-C3 y C2-C3 son iguales, al igual que el orden de enlace entre el C1-H4 y C2-H5. Esto es debido a que todas tienen una estructura de ciclo de tres miembros formando un triángulo isósceles, mientras que la molécula que tiene el grupo alcohol forma un triángulo escaleno.

Por otro lado, si se comparan las moléculas, se puede ver que, en cuanto al doble enlace del ciclo (C1-C2), el valor máximo es para el orden de enlace del que contiene el grupo aldehído, lo que hace que la distancia de los enlaces C1-C3 y C2-C3 se acorte, haciéndolos los valores más bajos. Por el contrario, la molécula cuyo doble enlace del ciclo (C1-C2) que es más pequeño es el de la ciclopropenona, así mismo, es el que tiene los enlaces C1-C3 y C2-C3 mayores.

Por lo que, se puede considerar que, dependiendo del grupo funcional que esté unido al C3 del ciclo, va a tener unos órdenes de enlace determinadas, así como su estructura será más o menos plana y el ciclo tendrá una estructura u otra.



## 5. Conclusiones.

En el presente Trabajo de Fin de Grado se ha realizado un estudio computacional, utilizando la metodología DFT, más concretamente los funcionales B3LYP y B2PLYP, para la ciclopropenona y seis derivados ( $C_3H_4O$ ,  $C_4H_4O$ ,  $(C_4H_3N)$ ,  $C_3H_5N$ ,  $C_3H_3F$  y  $C_3H_3Cl$ ). Se ha realizado un estudio estructural de las moléculas (distancias, ángulos de enlace y grupo puntual), así como se han determinado teóricamente los parámetros espectroscópicos más relevantes para su caracterización mediante espectroscopías de rotación y vibración. Así como, se han determinado los tipos de enlaces que tienen. A partir del estudio realizado, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. En el caso de la ciclopropenona, se ha podido comparar los valores de distancias y ángulos de enlace obtenidos con los experimentales, por lo que se puede ver que los valores con los cinco niveles de cálculo son muy similares y los que más se acercan son los del B2PLYPD3/ aug-cc-pVTZ. Además, se han obtenido los grupos puntuales de simetría de cada molécula, concluyendo que la ciclopropenona es  $C_{2v}$ , mientras que el resto de moléculas son  $C_1$ . dependiendo de los grupos funcionales unidos al C3 del ciclo, se van a obtener unas estructuras u otras. Por último, se ha podido concluir que todas las moléculas estudiadas tienen una estructura de ciclo de tres miembros formando un triángulo isósceles, excepto la  $C_3H_4O$  que forma un triángulo escaleno.
2. En el resto de moléculas no se pueden comparar sus valores de distancias y ángulos de enlace obtenidos con experimentales debido a que no se ha encontrado en bibliografía. Lo que sí se ha podido comprobar es que el uso de la dispersión empírica en los funcionales B3LYP y B2PLYP, prácticamente no modifica los parámetros geométricos.
3. En cuanto a los espectros de rotación se ha comprobado que todas las moléculas son trompos asimétricos cerca del límite simétrico prolata, en los que, si eran de tipo a, la distancia entre transiciones es aproximadamente  $B+C$ , mientras que, para las de tipo B es aproximadamente  $2C$ . Además, las transiciones más intensas para las moléculas estudiadas son las de la rama  $R$ , de tipo  $a$ , excepto en el caso del cicloprop-2-en-1-ol ( $C_3H_4O$ ) y del cicloprop-2-en-1-amina ( $C_3H_5N$ ), que son de tipo b. Por último, en los casos donde el máximo de población se encuentra a unos 30 GHz, se consideran idóneas las observaciones radioastronómicas en la banda  $Q$ .

4. Para los espectros de vibración, se han obtenido los modos normales de vibración máximos, llegando a la conclusión que para todas las moléculas son tensiones simétricas, excepto para el cicloprop-2-en-1-amina ( $C_3H_5N$ ), que se trata de un bending de torsión.
5. En cuanto al análisis topológico del enlace que se ha hecho a cada una de las moléculas, y teniendo en cuenta la tabla de propiedades topológicas de la densidad de carga en cada una de las moléculas, se puede concluir que son moléculas con enlaces covalentes entre sus átomos.
6. Todos estos datos estructurales y parámetros espectroscópicos se pueden usar para realizar futuras caracterizaciones experimentales o búsquedas en el ISM de estas u otras moléculas similares. También, se pueden usar como información de referencia para una futura comparación con los datos experimentales, cuando se pueda disponer de ellos, para poder mejorar los métodos teóricos que se vayan a aplicar.

## Bibliografía.

1. Hollis, J. M., Remijan, A. J., Jewell, P. R. & Lovas, F. J. Cyclopropenone ( $c\text{-H}_2\text{C}_3\text{O}$ ): A New interstellar ring molecule. *The Am Astroq Soc* **642**, 933-939 (2006).
2. Rivilla, V. M. *et al.* Discovery in space of ethanolamine, the simplest phospholipid head group. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **118** (22), (2021).
3. Molecules in Space. <https://cdms.astro.uni-koeln.de/classic/molecules>.
4. P Swings, L. R. Considerations Regarding Interstellar Molecules. *Astrophys J* **86**, 483–486 (1937).
5. Rottmann, M. *et al.* Spiroindolones, a potent compound class for the treatment of malaria. *Science (1979)* **329**, 1175–1180 (2010).
6. Breslow, Ronald. & Ryan, Gordon. Cyclopropenone. *J Am Chem Soc* **89**, 3073–3073 (1967).
7. Breslow, R. & Oda, M. Isolation and characterization of pure cyclopropenone. *J Am Chem Soc* **94**, 4787–4788 (1972).
8. Harshbarger, W. R., Kuebler, N. A. & Robin, M. B. Electronic structure and spectra of small rings. V Photoelectron and electron impact spectra of cyclopropenone. *J Chem Phys* **60**, 345–350 (1974).
9. Ando, R., Morinaka, Y., Tokuyama, H., Isaka, M. & Nakamura, E. A new class of proteinase inhibitor. Cyclopropenone-containing inhibitor of papain. *J Am Chem Soc* **115**, 1174–1175 (1993).
10. Elroby, S. A. K., Osman, O. I. & Aziz, S. G. Theoretical investigation of the photochemical reaction mechanism of cyclopropenone decarbonylation. *Mol Phys* **109**, 1785–1795 (2011).
11. Rubin, M., Rubina, M. & Gevorgyan, V. Recent Advances in Cyclopropene Chemistry. *Synthesis (Stuttg)* **2006**, 1221–1245 (2006).
12. Zhu, Z.-B., Wei, Y. & Shi, M. Recent developments of cyclopropene chemistry. *Chem Soc Rev* **40**, 5534 (2011).
13. Palomar De Lucas, B & Leyva Pérez, A. *Reacciones tipo click para la síntesis de ésteres y amidas de manera más sostenible a partir de derivados de la ciclopropenona*. CSIC, 1-70 (2021).
14. Comission, European. *Functional Molecular Systems by Template-Guided-Click Assembly*. European Union (2023). <https://cordis.europa.eu/article/id/85791-making-chemistry-click/es>.
15. Gaussian 16, Revision C.01, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.;

- Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016. (2021).
16. Richard, F. & Bader, R. *Atoms in molecules: a quantum theory*. (Oxford: Clarendon Press, 1990).
  17. Química teórica.  
[https://www.quimica.es/enciclopedia/Qu%C3%ADmica\\_te%C3%B3rica.html](https://www.quimica.es/enciclopedia/Qu%C3%ADmica_te%C3%B3rica.html).
  18. Atkins, P. & de Paula, J. *Atkins. Química Física*. (2008).
  19. Bertran, J. & Branchadell, V. *Química cuántica*. (Editorial, 2000).
  20. Born, M. & Oppenheimer, R. *On the quantum theory of molecules*. in 1–24 (2000). doi:10.1142/9789812795762\_0001.
  21. Sherril, D. *Basis sets in Quantum Chemistry*. School of Chemistry and Biochemistry. Georgia Institute of Technology.
  22. Labanowski, J. K. *Simplified introduction to ab initio basis sets. Terms and notation*. <http://www.ccl.net/cca/documents/basis-sets/basis.html>.
  23. San Fabián, E. *Cálculos Computacionales de Estructuras Moleculares*. Universidad de Alicante (2022).
  24. Hehre, W. J., Ditchfield, R. & Pople, J. A. Self—Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian—Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules. *J Chem Phys* **56**, 2257–2261 (1972).
  25. Kendall, R. A., Dunning, T. H. & Harrison, R. J. *Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions*. *J Chem Phys* **96**, 6796–6806 (1992).
  26. Valles-Sánchez, A., Rosales-Marines, L., Serrato-Villegas, L. E. & Farías-Cepeda, L. *Métodos y Usos de la Química Computacional*. 16–21 (2014).
  27. Levine, I. N. *Fisicoquímica*. vol. II.
  28. Hohenberg, P. & Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review* **136**, B864–B871 (1964).
  29. Lee, C., Yang, W. & Parr, R. G. *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*. *PhRvB* **37**, 785 (1988).
  30. Becke, A. D. *A multicenter numerical integration scheme for polyatomic molecules*. *J Chem Phys* **88**, 2547–2553 (1988).
  31. Grimme, S. *Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation*. *J Chem Phys* **124**, 034108 (2006).
  32. Zhang, I. Y., Wu, J. & Xu, X. *Extending the reliability and applicability of B3LYP*. *Chemical Communications* **46**, 3057 (2010).

33. Biczysko, M., Panek, P., Scalmani, G., Bloino, J. & Barone, V. Harmonic and Anharmonic Vibrational Frequency Calculations with the Double-Hybrid B2PLYP Method: Analytic Second Derivatives and Benchmark Studies. *J Chem Theory Comput* **6**, 2115–2125 (2010).
34. Funcional híbrido. [https://hmong.es/wiki/Hybrid\\_functional](https://hmong.es/wiki/Hybrid_functional).
35. Valenzuela Duarte, J. A. Criterios de Sincronía/Asincronía en Mecanismos de Reacciones de Diels-Alder: Geometría, Transferencia de Carga y Constante de Fuerza de Reacción. (Universidad Nacional Andrés Bello, 2015).
36. Grimme, S., Ehrlich, S. & Goerigk, L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *J Comput Chem* **32**, 1456–1465 (2011).
37. Bauder, A. Fundamentals of Rotational Spectroscopy. in *Handbook of High-resolution Spectroscopy* (John Wiley & Sons, Ltd, 2011). doi:10.1002/9780470749593.hrs002.
38. Ministerio de Ciencia e innovación. Observatorio de Yebes (OY). <https://www.ciencia.gob.es/Organismos-y-Centros/ICTS/AstronomiaAstrofisica/YEBES.html>.
39. Observatorio ALMA. Interferometría. <https://almaobservatory.org/es/sobre-alma/observando-con-alma/tecnologias/interferometria/>.
40. Olmo, M & Nave, R. Cálculo de la Energía en las Moléculas de Rotor Rígido. *HyperPhysics*. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/molecule/rotqm.html>
41. Teitelboim, C. *Nonmeasurability of the Quantum Numbers of a Black Hole*. *Phys. Rev. D* vol. 186 (1972).
42. Jaimes Arriaga, J. A. & Fortin, S. *La teoría cuántica de átomos en moléculas y su rol en la reducción de la química a la física*. (2019).
43. Benson, R. C., Flygare, W. H., Oda, " M & Breslowlb, R. *Microwave Spectrum, Substitutional Structure, and Stark and Zeeman Effects in Cyclopropanone*.
44. Bergman & Pullman. 1974, 39, 373. (b) Skancke, A. *J. Mol. Struct.* 1976, 30, 95. (15) Tobey, S. W. *The Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry and Biochemistry. III. Aromaticity, Pseudoaromaticity, and Antiaromaticity*. *J. A. Theor. Chim. Acta* vol. 109 (1987).
45. Randic, M. Aromaticity and conjugation. *J Am Chem Soc* **99**, 444–450 (1977).
46. Pickett, H. M. SPFIT/SCAT. *J. Mol. Spectrosc.* **148**, 371–377 (1991).

## Índice de tablas y figuras.

### Índice de figuras.

|  |    |
|--|----|
| Figura 1. Estructuras en 2D de las siete moléculas estudiadas.....                 | 8  |
| Figura 2. Estructuras en 3D de las siete moléculas estudiadas.....                 | 18 |
| Figura 3. Estructura optimizada de $C_3H_2O$ .....                                 | 19 |
| Figura 4. Estructura optimizada de $C_3H_4O$ .....                                 | 20 |
| Figura 5. Estructura optimizada de $C_4H_4O$ .....                                 | 21 |
| Figura 6. Estructura optimizada de $C_4H_3N$ .....                                 | 22 |
| Figura 7. Estructura optimizada de $C_3H_5N$ .....                                 | 23 |
| Figura 8. Estructura optimizada de $C_3H_3F$ . ....                                | 24 |
| Figura 9. Estructura optimizada de $C_3H_3Cl$ .....                                | 25 |
| Figura 10. Estructura del esqueleto común para todas las moléculas estudiadas..... | 26 |
| Figura 11. Espectro de rotación del $C_3H_2O$ (en MHz). ....                       | 30 |
| Figura 12. Espectro de rotación del $C_3H_4O$ (en MHz). ....                       | 30 |
| Figura 13. Espectro de rotación del $C_4H_4O$ (en MHz). ....                       | 31 |
| Figura 14. Espectro de rotación del $C_4H_3N$ (en MHz). ....                       | 32 |
| Figura 15. Espectro de rotación del $C_3H_5N$ .....                                | 32 |
| Figura 16. Espectro de rotación del $C_3H_3F$ . ....                               | 33 |
| Figura 17. Espectro de rotación del $C_3H_3Cl$ .....                               | 34 |
| Figura 18. Espectro de vibración del $C_3H_2O$ .....                               | 35 |
| Figura 19. Espectro de vibración del $C_3H_4O$ .....                               | 36 |
| Figura 20. Espectro de vibración del $C_4H_4O$ .....                               | 36 |
| Figura 21. Espectro de vibración del $C_4H_3N$ .....                               | 37 |
| Figura 22. Espectro de vibración del $C_3H_5N$ .....                               | 37 |
| Figura 23. Espectro de vibración del $C_3H_3F$ .....                               | 38 |
| Figura 24. Espectro de vibración del $C_3H_3Cl$ .....                              | 38 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 25. Mapas de contorno de la distribución Laplaciana de la densidad electrónica para el $C_3H_2O$ . Las líneas discontinuas rojas indican regiones de concentración de carga electrónica ( $\nabla^2\rho(r)<0$ ), y las líneas continuas azules denotan regiones de agotamiento de carga electrónica. ( $\nabla^2\rho(r)>0$ ). .....  | 40 |
| Figura 26. Mapas de contorno de la distribución Laplaciana de la densidad electrónica para el $C_3H_4O$ . Las líneas discontinuas rojas indican regiones de concentración de carga electrónica ( $\nabla^2\rho(r)<0$ ), y las líneas continuas azules denotan regiones de agotamiento de carga electrónica. ( $\nabla^2\rho(r)>0$ ). .....  | 41 |
| Figura 27. Mapas de contorno de la distribución Laplaciana de la densidad electrónica para el $C_4H_4O$ . Las líneas discontinuas rojas indican regiones de concentración de carga electrónica ( $\nabla^2\rho(r)<0$ ), y las líneas continuas azules denotan regiones de agotamiento de carga electrónica. ( $\nabla^2\rho(r)>0$ ). .....  | 42 |
| Figura 28. Mapas de contorno de la distribución Laplaciana de la densidad electrónica para el $C_4H_3N$ . Las líneas discontinuas rojas indican regiones de concentración de carga electrónica ( $\nabla^2\rho(r)<0$ ), y las líneas continuas azules denotan regiones de agotamiento de carga electrónica. ( $\nabla^2\rho(r)>0$ ). .....  | 43 |
| Figura 29. Mapas de contorno de la distribución Laplaciana de la densidad electrónica para el $C_3H_5N$ . Las líneas discontinuas rojas indican regiones de concentración de carga electrónica ( $\nabla^2\rho(r)<0$ ), y las líneas continuas azules denotan regiones de agotamiento de carga electrónica. ( $\nabla^2\rho(r)>0$ ). .....  | 44 |
| Figura 30. Mapas de contorno de la distribución Laplaciana de la densidad electrónica para el $C_3H_3F$ . Las líneas discontinuas rojas indican regiones de concentración de carga electrónica ( $\nabla^2\rho(r)<0$ ), y las líneas continuas azules denotan regiones de agotamiento de carga electrónica. ( $\nabla^2\rho(r)>0$ ). .....  | 45 |
| Figura 31. Mapas de contorno de la distribución Laplaciana de la densidad electrónica para el $C_3H_3Cl$ . Las líneas discontinuas rojas indican regiones de concentración de carga electrónica ( $\nabla^2\rho(r)<0$ ), y las líneas continuas azules denotan regiones de agotamiento de carga electrónica. ( $\nabla^2\rho(r)>0$ ). ..... | 46 |
| Figura 32. Estructura del esqueleto común para todas las moléculas estudiadas. ....   | 47 |

## Índice de tablas.

|  |    |
|--|----|
| Tabla 1. Tipo de enlace en función de los parámetros de los puntos. .... | 17 |
|--|----|

|  |    |
|--|----|
| Tabla 2. Distancias y ángulos de enlace del $C_3H_2O$ .  | 20 |
| Tabla 3. Distancias y ángulos de enlace del $C_3H_4O$ .  | 21 |
| Tabla 4. Distancias y ángulos de enlace del $C_4H_4O$ .  | 22 |
| Tabla 5. Distancias y ángulos de enlace de $C_4H_3N$ .   | 23 |
| Tabla 6. Distancias y ángulos de enlace del $C_3H_5N$ .  | 24 |
| Tabla 7. Distancias y ángulos de enlace del $C_3H_3F$ .  | 25 |
| Tabla 8. Distancias y ángulos de enlace del $C_3H_3Cl$ .   | 26 |
| Tabla 9. Comparación de distancias y ángulos de las siete moléculas obtenidos a nivel B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ.  | 27 |
| Tabla 10. Parámetros utilizados para la predicción del espectro de rotación.   | 30 |
| Tabla 11. Parámetros utilizados para la predicción del espectro de rotación.   | 31 |
| Tabla 12. Parámetros utilizados para la predicción del espectro de rotación.   | 31 |
| Tabla 13. Parámetros utilizados para la predicción del espectro de rotación.   | 32 |
| Tabla 14. Parámetros utilizados para la predicción del espectro de rotación.   | 33 |
| Tabla 15. Parámetros utilizados para la predicción del espectro de rotación.   | 33 |
| Tabla 16. Parámetros utilizados para la predicción del espectro de rotación.   | 34 |
| Tabla 17. Tipo de enlace en función de los parámetros de los puntos.   | 39 |
| Tabla 18. Propiedades topológicas locales (en au) de su densidad de carga electrónica. Distribución calculada en la posición de los puntos críticos de enlace. | 41 |
| Tabla 19. Propiedades topológicas locales (en au) de su densidad de carga electrónica. Distribución calculada en la posición de los puntos críticos de enlace. | 42 |
| Tabla 20. Propiedades topológicas locales (en au) de su densidad de carga electrónica. Distribución calculada en la posición de los puntos críticos de enlace. | 43 |
| Tabla 21. Propiedades topológicas locales (en au) de su densidad de carga electrónica. Distribución calculada en la posición de los puntos críticos de enlace. | 44 |
| Tabla 22. Propiedades topológicas locales (en au) de su densidad de carga electrónica. Distribución calculada en la posición de los puntos críticos de enlace. | 45 |



|  |    |
|--|----|
| Tabla 23. Propiedades topológicas locales (en au) de su densidad de carga electrónica.<br>Distribución calculada en la posición de los puntos críticos de enlace. .... | 46 |
| Tabla 24. Propiedades topológicas locales (en au) de su densidad de carga electrónica.<br>Distribución calculada en la posición de los puntos críticos de enlace. .... | 47 |
| Tabla 25. Orden de enlace de todas las moléculas estudiadas.....   | 48 |