



---

**Universidad de Valladolid**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**TRABAJO FIN DE MASTER**

**Máster en Técnicas Avanzadas en Química.**

**Análisis y Control de Calidad Químicos.**

**ESTUDIO COMPUTACIONAL DE ISÓMEROS Y  
TIODERIVADOS DEL PROPINAL: ESTRUCTURA  
Y PROPIEDADES ESPECTROSCÓPICAS.**

**Autor/a: Diego Herreras Silva.**

**Tutor/es/as: María Carmen Barrientos Benito;**

**Miguel Sanz Novo.**

**Año: 2022/2023.**

## **Indice.**

<b>Abstract.....</b>	<b>3</b>
<b>Resumen.....</b>	<b>3</b>
<b>1.- Introducción.....</b>	<b>4</b>
<b>2.- Objetivos.....</b>	<b>7</b>
<b>3.- Metodología.....</b>	<b>8</b>
<b>3. 1.- Teoría del funcional de la densidad (DFT).....</b>	<b>8</b>
<b>3. 2.- Método de agregados acoplados (CCSD).....</b>	<b>10</b>
<b>3. 3.- Funciones de base.....</b>	<b>10</b>
<b>3. 4.- Niveles de cálculo: nomenclatura.....</b>	<b>11</b>
<b>3. 5.- Software.....</b>	<b>12</b>
<b>4.- Resultados y discusión.....</b>	<b>13</b>
<b>4. 1.- Energías.....</b>	<b>14</b>
<b>4. 2.- Parámetros estructurales.....</b>	<b>16</b>
<b>4. 3.- Espectros de vibración.....</b>	<b>28</b>
<b>4. 4.- Espectros de rotación.....</b>	<b>44</b>
<b>5.- Conclusiones.....</b>	<b>62</b>
<b>6.- Bibliografía.....</b>	<b>64</b>
<b>7.- Índice de Figuras.....</b>	<b>68</b>
<b>8.- Índice de Tablas.....</b>	<b>70</b>

## **Resumen.**

En este Trabajo de Fin de Máster, se han estudiado computacionalmente siete isómeros cuya fórmula molecular es  $C_3H_2O$  empleando cuatro niveles de cálculo: B3LYP-D3BJ/6-311++G(d,p), B3LYP-D3BJ/aug-cc-pVTZ, B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ y CCSD/aug-cc-pVTZ. Se han obtenido sus energías (tanto absolutas como relativas), parámetros estructurales (distancias y ángulos de enlace) y simulado tanto sus espectros de rotación como sus espectros de vibración. Además, se ha llevado a cabo el mismo estudio sustituyendo el átomo de oxígeno por un átomo de azufre en cada uno de los sistemas. Estos datos serán esenciales para guiar una posible caracterización experimental empleando espectroscopía de rotación o vibración, así como para ayudar a buscar dichas moléculas en el medio interestelar.

## **Abstract.**

In this work we present a computational study of seven isomers which molecular formula is  $C_3H_2O$ . Our calculations have been performed in four different levels: B3LYP-D3BJ/6-311++G(d,p), B3LYP-D3BJ/aug-cc-pVTZ, B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ and CCSD/aug-cc-pVTZ. Their energies and structural parameters have been predicted and their rotational and vibrational spectra have been also simulated. Furthermore, similar calculations have been carried out considering a sulfur atom instead of an oxygen one. These results will be essential to guide an eventual experimental characterization by means of rotational or vibrational spectroscopy, as well as to help in the search for these species in the interstellar medium.

## 1.- Introducción.

El medio interestelar (ISM) está compuesto por una mezcla diluida de iones, moléculas, partículas de polvo y radiación electromagnética que se encuentra entre las estrellas, en unas regiones denominadas nubes<sup>1</sup>. En su composición predomina la presencia del hidrógeno, seguida en mucha menor medida por helio, carbono, nitrógeno y oxígeno. Así, la materia en este medio se encuentra a una temperatura relativamente baja comparada con la terrestre, pudiendo variar, desde unos pocos Kelvin (5-10 K) en las nubes moleculares frías como TMC-1, hasta los 200-250 K en las zonas más calientes denominadas *hot cores* y corinos.



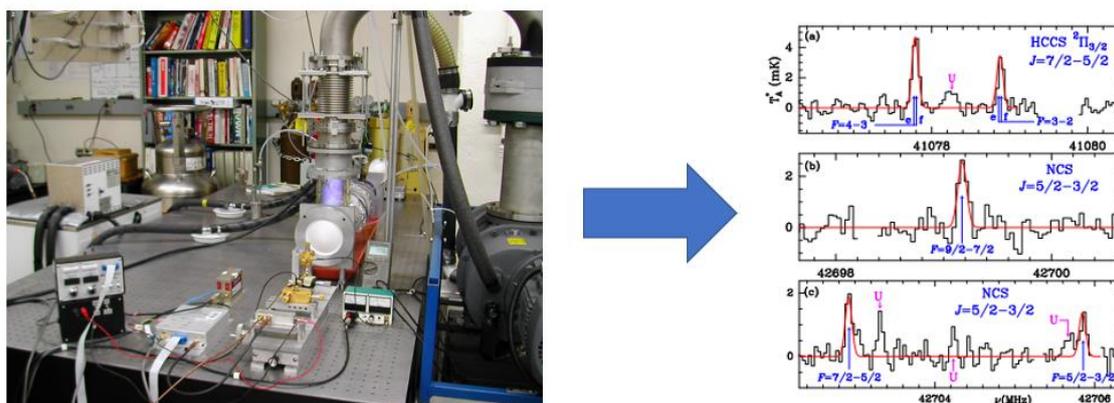
**Figura 1.-** Nube NGC 6357, localizada en la constelación de Escorpio<sup>2</sup>.

Los astrónomos han centrado su atención en diversos objetos astronómicos, desde las regiones de formación estelar, destacando los núcleos calientes (*hot cores*) de Sagitario B2 hasta nubes grandes y densas localizadas en el centro de nuestra galaxia (por ejemplo, la nube molecular G+0.693-0.027)<sup>3</sup>.

Una de las técnicas más empleadas para la detección e identificación de las moléculas en el medio interestelar es la espectroscopía de rotación en el rango de milimétricas y

submilimétricas<sup>4</sup>, aunque en la actualidad cada vez se están haciendo más observaciones en el rango centimétrico (destacando la banda Q)<sup>5, 6</sup>. Además, la espectroscopía del infrarrojo ha cobrado especial relevancia<sup>7</sup>. En ocasiones las regiones más frías de estas nubes no emiten en el infrarrojo por lo que se recurre a la espectroscopía de absorción óptica.

Como punto de aproximación a la labor de los astrónomos es posible el estudio de sistemas moleculares candidatos a ser detectados en el medio interestelar en el laboratorio empleando instrumentos de rotación que trabajen en la región de centimétricas, milimétricas y submilimétricas, pudiéndose sintetizar a partir de precursores más sencillos y de mayor estabilidad o bien pudiéndose adquirir directamente de diversas casas comerciales de productos sintéticos. La asignación de estos espectros comprende el preámbulo a la detección final de las especies en el medio interestelar<sup>8</sup>.



**Figura 2.-** El estudio de los sistemas moleculares en espectrómetros de rotación en la región de milimétricas<sup>9</sup> proporciona información esencial para la asignación y detección de los mismos en el espacio.

No obstante, la asignación espectroscópica se fundamenta en una modelización teórica o computacional del sistema, la cual proporciona una aproximación, más o menos fiable en función del nivel de cálculo empleado, de todos los parámetros necesarios para llegar al fin perseguido.

Hasta la fecha se han detectado alrededor de 300 moléculas en el espacio interestelar, de las cuales muchas han sido simuladas previamente<sup>10</sup>. Un ejemplo de estos estudios es el

del propinal,  $\text{HCCCHO}^{11}$ . También se han detectado moléculas de igual fórmula molecular pero diferente estructura, tales como la ciclopropenona,  $c\text{-H}_2\text{C}_3\text{O}^{12}$ . Además, se han descubierto una serie de tioderivados análogos, por ejemplo, el  $\text{H}_2\text{CCCS}^{13}$  o el  $\text{HCSCCH}^{14}$ . Incluso se han llegado a detectar moléculas que poseen centros metálicos, como magnesio<sup>15</sup> y otras moléculas de gran tamaño (fullerenos)<sup>16</sup>.

Tras la detección de un sistema molecular surge la pregunta de cómo ha podido formarse en el espacio. Existen una gran variedad de mecanismos y aproximaciones tanto en fase sólida como en fase gaseosa, en función del tipo de sistema que se esté tratando<sup>17</sup>. Por ejemplo, el ión  $\text{H}_3^+$ , generado a partir de hidrógeno en estado gaseoso y rayos cósmicos, es fundamental para generar otros iones reactivos de carbono. También existen reacciones de inserción de carbono, condensación, asociación radiativa e incluso recombinaciones disociativas.

Por tanto, debido al auge de la investigación astronómica enfocada en la detección de nuevos sistemas moleculares en el espacio interestelar, la química teórica computacional ha ganado una gran importancia y relevancia.

Así, en este Trabajo de Fin de Máster se estudiarán utilizando metodologías mecanocuánticas una serie de siete isómeros de fórmula molecular  $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}$  y sus respectivos análogos  $\text{C}_3\text{H}_2\text{S}$ . De esta manera se proporcionarán datos que pueden ser relevantes para la caracterización experimental, así como para una posible futura detección de algunas de estas moléculas todavía no descubiertas en el espacio interestelar. También se revisitarán los datos obtenidos de algunos de los sistemas ya detectados para corroborar el grado de fiabilidad de los niveles de cálculo empleados.

## 2.- Objetivos.

Este Trabajo se fundamenta en el estudio teórico-computacional de una serie de sistemas derivados del propinal de fórmulas moleculares  $C_3H_2O$  y  $C_3H_2S$ .

En primer lugar, se tiene como objetivo el estudio de la energía que poseen estas especies, las cuales están relacionadas directamente con su estabilidad (asumiendo el Principio de Mínima Energía, MEP). Por tanto, así será posible en primera aproximación llevar a cabo una discriminación entre los posibles candidatos a ser detectados en el medio interestelar. También servirá para corroborar la estabilidad de las moléculas ya detectadas.

Seguidamente, se describirán todas sus estructuras, es decir, distancias y ángulos de enlace. De esta manera, comparando con los datos que se puede encontrar en la bibliografía, se podrá comprobar la fiabilidad de cada uno de los niveles de cálculo empleados para moléculas ya descubiertas y dar fe de en qué nivel basarse más para descubrir aquellas que no lo están.

Finalmente, teniendo en cuenta todos sus parámetros estructurales y cálculos de frecuencias, se simularán tanto sus espectros de rotación, así como sus espectros de vibración. Estos datos servirán como primer paso en el posible descubrimiento tanto en el laboratorio como por parte de los astrofísicos de estos sistemas.

### 3.- Metodología.

Los cálculos computacionales que comprende este Trabajo se pueden diferenciar en cuatro niveles de cálculo, los cuales se enmarcan en dos metodologías mecanocuánticas que abordan la resolución de la ecuación de Schrödinger de formas claramente diferenciadas: la teoría del funcional de la densidad (DFT) y el método de agregados acoplados (CCSD).

#### 3. 1.- Teoría del funcional de la densidad (DFT).

Como es bien sabido, la función de onda de un sistema químico contiene toda la información y propiedades del mismo. Por tanto, para conocerla, se ha de resolver la ecuación de Schrödinger:

$$H\Psi(r) = E\Psi(R) \quad (1)$$

siendo H el operador Hamiltoniano, E la energía del sistema y  $\Psi$  su función de onda. Esta expresión no tiene solución exacta (únicamente la tiene para el átomo de hidrógeno y los átomos hidrogenoides), por lo que se recurre a aproximaciones para abordar su tratamiento.

Así, la teoría del funcional de la densidad (DFT) se fundamenta en el teorema de Hohenberg-Kohn, que afirma que la energía del estado fundamental del sistema es un funcional de la densidad electrónica<sup>18</sup>:

$$E = E[\rho] \quad (2)$$

Por tanto, esta metodología sustituye la función de onda del sistema por una función de densidad electrónica, disminuyendo los grados de libertad del problema de  $3N$  a 3 coordenadas, y, simplificando, por tanto, notablemente el problema.

El inconveniente que se presenta es que la forma de este funcional es desconocida. Como primera aproximación, se puede recurrir al teorema de Kohn-Sam, tratando la densidad electrónica a través del método variacional. De esta manera se busca minimizar la energía

funcional de forma iterativa partiendo de una densidad inicial, a partir de la expresión:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (3)$$

donde  $T[\rho]$  es el sumatorio de las energías cinéticas de cada uno de los electrones que forman parte del sistema y  $V_{ee}[\rho]$  su energía de interacción<sup>19</sup>.

No obstante, adicionalmente existen varios tipos de funcionales. Los empleados en este Trabajo son el funcional híbrido B3LYP<sup>20,21</sup> y el funcional doble híbrido B2PLYP<sup>22</sup>, a los que se les introduce una dispersión empírica: D3BJ<sup>23</sup> y D3<sup>24</sup>, respectivamente.

El funcional B3LYP (funcional Becke de 3 parámetros corregido por el gradiente Lee-Yang-Parr) es uno de los más utilizados para describir el comportamiento electrónico de los sistemas. Consta de una función de corrección de tres parámetros, combinando funciones para la correlación y el intercambio. No obstante, con el paso del tiempo se han ido desarrollando nuevos funcionales, como el funcional B2PLYP. Este combina dos funcionales: el funcional BLYP (Becke-Lee-Yang-Parr) y el funcional PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof). De esta manera, se tiene en cuenta la densidad electrónica local, la correlación de intercambio y su gradiente. Por tanto, se trata de un funcional más completo, que debería describir en mejor medida el comportamiento electrónico de los sistemas que el funcional B3LYP.

No obstante, la metodología DFT no tiene en cuenta explícitamente las fuerzas de dispersión, las cuales son esenciales para describir correctamente las fuerzas de atracción débiles entre átomos y moléculas. Por tanto, para obtener mejores resultados se usan dispersiones empíricas, que constan de la parte atractiva del potencial de van der Waals entre átomos y moléculas no unidos entre sí. De esta manera se mejora la precisión de los cálculos de interacciones no covalentes. En este Trabajo de Fin de Máster se ha empleado las dispersiones de Grimme D3BJ y D3. Se trata de la misma dispersión, pero diferente nomenclatura. En ella, tanto los radios de corte como los coeficientes de dispersión (independientes de la conectividad de los átomos, pero dependientes de la geometría) se obtienen a través de primeros principios. Además, la corrección realizada es dependiente de la estructura electrónica.

Así, empleando esta metodología, se ha llevado a cabo un cálculo de optimización de cada una de las estructuras de los isómeros y tioderivados del propinal, así como un cálculo de frecuencias.

### **3. 2.- Método de agregados acoplados (CCSD).**

Esta forma de afrontar el problema de la resolución de la ecuación de Schrödinger radica en los métodos conocidos como Post-Hartree Fock enmarcados en la metodología ab initio, los cuales no tienen en cuenta parámetros externos para realizar el cálculo: únicamente emplean constantes universales.

En el caso de los métodos de agregados acoplados (Coupled Clusters, CC) se define un operador o generador de excitaciones (simples, dobles, ...) el cual da cuenta de la correlación electrónica:

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 \dots \quad (4)$$

De esta manera, el nivel de aproximación CCSD (Coupled Clusters with Single and Double excitations) vendría dado por el operador  $\hat{T}_1/\hat{T}_2$ , teniéndose así en cuenta excitaciones simples y excitaciones dobles<sup>25, 26</sup>.

Así, de las metodologías empleadas en este Trabajo, es de esperar que los resultados CCSD proporcionen la información más precisa y fiable de los sistemas estudiados. Es de importancia mencionar que únicamente se ha llevado a cabo un cálculo de optimización geométrica de los mismos, debido al gran coste computacional que conlleva realizar un cálculo de frecuencias.

### **3. 3.- Funciones de base.**

Todas estas metodologías precisan de un conjunto de funciones de base para efectuar los cálculos, las cuales describen, como combinación lineal, a los orbitales moleculares que caracterizan al sistema. Constan de tres partes bien diferenciadas:

$$\chi = N Y(\theta, \gamma) R(r) \quad (5)$$

siendo N la constante de normalización;  $Y(\theta, \gamma)$  la parte angular y  $R(r)$  la parte radial. La parte radial suele estar constituida, en la mayoría de los casos, por funciones gaussianas del tipo:

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

donde n es el número cuántico principal, l el número cuántico de momento angular y  $\zeta$  (dseta o zeta) es el coeficiente exponencial.

En este Trabajo de Fin de Máster se han empleado dos tipos de funciones de base. Por una parte, el conjunto 6-311++G(d,p)<sup>27</sup>. Se trata de funciones gaussianas de valencia desdoblada (*split-valence*), las cuales describen en mayor medida a los electrones de valencia (descritos por una función triple-zeta, esto es, una función gaussiana contracción de tres gaussianas primitivas, además de dos funciones gaussianas primitivas) que a los electrones del core (descritos por una única función, la cual es contracción de seis gaussianas primitivas), ya que, al fin y al cabo, los primeros tendrán un mayor peso en las interacciones que pueda establecer la molécula. Además, a estas funciones se las añade funciones difusas que se extienden a regiones espaciales más alejadas de los núcleos y funciones de polarización, que describen en una mayor medida los cambios de densidad electrónica que ocurren en el sistema, siendo de especial importancia en enlaces polares y en métodos que implican correlación electrónica.

Por otra parte, se han empleado las bases de Dunning aug-cc-pVTZ<sup>28</sup>, donde aug significa que se han añadido funciones difusas, cc quiere decir que hay consistencia en las correlaciones y pVTZ indica que se han añadido funciones de polarización a la capa de valencia triple zeta.

### 3. 4.- Niveles de cálculo: nomenclatura.

Un nivel de cálculo comprende la elección de un método de cálculo (por ejemplo, la teoría del funcional de la densidad o el método de agregados acoplados) y un conjunto de funciones de base (como funciones gaussianas o el conjunto de funciones de Dunning).

Así, para realizar los cálculos que comprende este Trabajo de Fin de Máster, se han empleado cuatro niveles de cálculo.

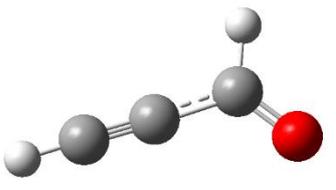
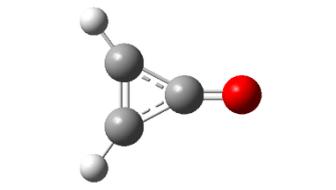
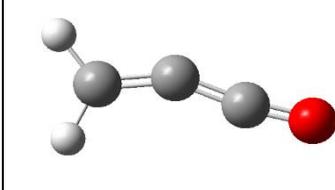
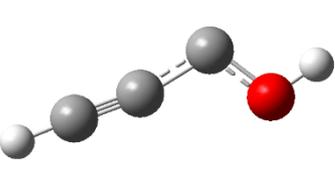
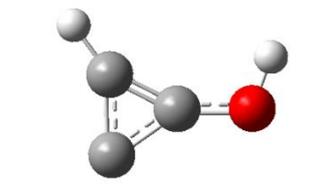
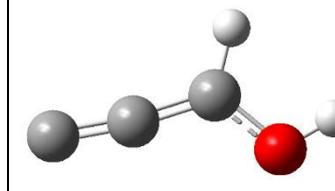
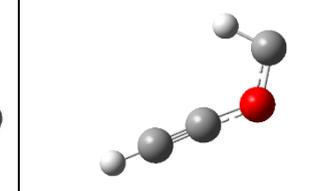
La nomenclatura empleada es la escogida mayoritariamente en este tipo de estudios: en primer lugar, se menciona el método y, a continuación, el conjunto de funciones de base escogido, separados por una barra. Por ejemplo, en el nivel de cálculo B3LYP-D3BJ/aug-cc-pVTZ, B3LYP-D3BJ quiere significar el funcional B3LYP al que se le aplica la dispersión D3BJ (método: teoría del funcional de la densidad) y aug-cc-pVTZ se trata del conjunto de funciones de base de Dunning.

### **3. 5.- Software.**

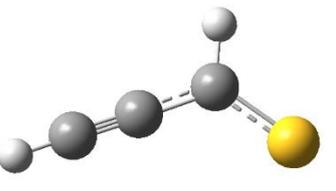
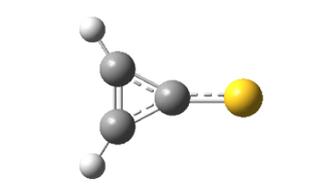
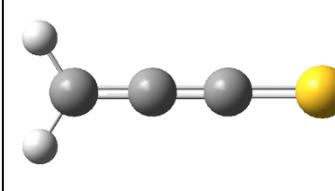
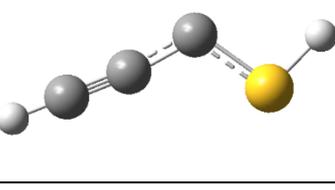
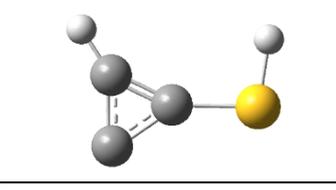
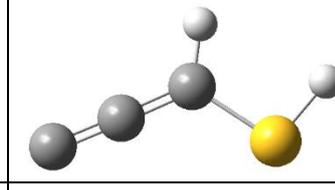
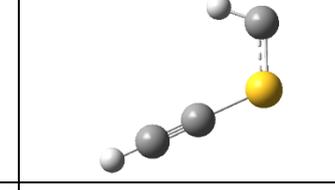
Los cálculos se han llevado a cabo empleando el paquete de programas “Gaussian 16”<sup>29</sup>, implementado en el cluster del Grupo de Química Teórica y Computacional de la Universidad de la Valladolid. Además, se han usado otros programas de apoyo para simular los espectros de rotación y vibración y para el tratamiento de datos, tales como la interfaz gráfica “Gaussview”, el programa SPCAT incluido en el paquete de programas “AABS” (“Assignment and Analysis of Broadband Spectra”)<sup>30</sup> y “Chemcraft”<sup>31</sup>.

#### 4.- Resultados y discusión.

Los isómeros del propinal estudiados en este Trabajo de Fin de Máster se muestran en la Figura 3. Por otra parte, sus tioderivados se exponen en la Figura 4. En ellos, las esferas de color gris son átomos de carbono, mientras que las esferas blancas se tratan de átomos de hidrógeno. Además, las esferas rojas significan átomos de oxígeno y, las esferas amarillas, átomos de azufre.

Isómeros del propinal de fórmula molecular $C_3H_2O$ .			
	Propinal, HCCCHO, O1	Ciclopropenona, c-H <sub>2</sub> C <sub>3</sub> O, O2	Propadienona, H <sub>2</sub> C <sub>3</sub> O, O3
			
	2-propin-1-ol, HCCCOH, O4	Ciclopropenol, c-HC <sub>3</sub> OH, O5	Propadienol, C <sub>3</sub> HOH, O6

**Figura 3.-** Estructura de los isómeros estudiados de fórmula  $C_3H_2O$ .

Tioderivados del propinal de fórmula molecular $C_3H_2S$ .			
	Propinotial, HCCCHS, S1	Ciclopropenotia, c-H <sub>2</sub> C <sub>3</sub> S, S2	Propadienotia, H <sub>2</sub> C <sub>3</sub> S, S3
			
	2-propino-1-tiol, HCCCSH, S4	Ciclopropenotiol, c-HC <sub>3</sub> SH, S5	Propadienotiol, C <sub>3</sub> HSH, S6

**Figura 4.-** Estructura de los isómeros estudiados de fórmula  $C_3H_2S$ .

Los sistemas muestran diversas estructuras y grupos funcionales, pero igual carga y multiplicidad. De todos ellos se ha calculado, empleando diversos niveles de cálculo, su energía y parámetros estructurales y simulado sus espectros de rotación y de vibración.

#### 4. 1.- Energías.

Las energías relativas (tanto energía electrónica como su corrección con la energía del punto cero en kcal/mol) correspondientes a los isómeros de fórmula molecular  $C_3H_2O$  estudiados en este Trabajo de Fin de Máster se muestran en la Tabla 1.

**Tabla 1.- Energías relativas de los isómeros de fórmula  $C_3H_2O$  en kcal/mol.**

Isómero	B3LYP-D3BJ/6-311++G(d,p)		B3LYP-D3BJ/aug-cc-pVTZ		B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ		CCSD/aug-cc-pVTZ	
	$\Delta E E$	$\Delta E E + ZPE$	$\Delta E E$	$\Delta E E + ZPE$	$\Delta E E$	$\Delta E E + ZPE$	$\Delta E E$	$\Delta E E + ZPE^a$
<b>O1</b>	5.39	5.33	5.44	5.29	3.30	3.01	0.00	0.00
<b>O2</b>	10.32	10.52	10.28	10.44	9.41	9.53	6.78	7.19
<b>O3</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.01	1.31
<b>O4</b>	50.74	50.57	50.61	50.29	49.95	49.55	45.82	45.71
<b>O5</b>	45.96	46.56	45.23	45.76	44.32	44.85	38.51	39.34
<b>O6</b>	53.24	53.57	52.77	53.04	53.02	53.27	50.97	51.51
<b>O7</b>	90.10	88.69	88.93	87.40	88.52	86.92	82.04	80.73

<sup>a</sup>: ZPE tomado a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ.

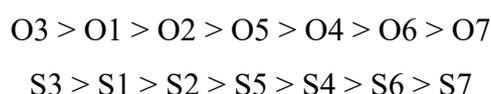
Las energías relativas (tanto energía electrónica como su corrección con la energía del punto cero en kcal/mol) correspondientes a los tioderivados del propinal estudiados en este Trabajo de Fin de Máster se muestran en la Tabla 2.

**Tabla 2.- Energías relativas de los tioderivados de fórmula  $C_3H_2S$  en kcal/mol.**

Tioderivado	B3LYP-D3BJ/6-311++G(d,p)		B3LYP-D3BJ/aug-cc-pVTZ		B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ		CCSD/aug-cc-pVTZ	
	$\Delta E E$	$\Delta E E + ZPE$	$\Delta E E$	$\Delta E E + ZPE$	$\Delta E E$	$\Delta E E + ZPE$	$\Delta E E$	$\Delta E E + ZPE^a$
<b>S1</b>	6.12	6.38	6.48	6.66	4.25	4.36	0.53	0.64
<b>S2</b>	11.36	11.91	11.46	11.97	10.27	10.85	6.45	7.03
<b>S3</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>S4</b>	45.14	43.28	44.05	42.06	43.68	41.77	40.97	39.06
<b>S5</b>	41.14	39.94	40.33	39.10	39.23	38.11	32.62	31.49
<b>S6</b>	50.96	49.41	50.71	49.18	51.12	49.66	48.14	46.68
<b>S7</b>	64.35	62.69	61.33	59.84	59.50	57.96	54.77	53.23

<sup>a</sup>: ZPE tomado a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ.

Como se puede observar, excepto para el caso de los sistemas con oxígeno a nivel CCSD, el isómero más estable se corresponde con una estructura de cadena lineal (“cuasi lineal” en el caso del oxígeno), la cual presenta dos dobles enlaces y un grupo CO o CS, propadienona, (isómero O3) y propadienotona, (isómero S3). Seguidamente, en orden decreciente de estabilidad, se encuentran aquellos sistemas que poseen un grupo CO o CS en su estructura. De las tres moléculas que cumplen esta característica (isómeros O1-O3 y S1-S3), el isómero número dos (isómeros O2 y S2) es el menos estable, debido a su tensión anular. Por otra parte, se diferencian aquellos isómeros con un grupo OH o SH. En este caso, el isómero cíclico es el más estable (O5 y S5), seguido del que posee un triple enlace (O4 y S4) y dos dobles enlaces sucesivos (O6 y S6), respectivamente. Finalmente, se encuentra el isómero con un grupo COC (isómero O7) o CSC (isómero S7). Este orden energético se cumple para los tres niveles de cálculo de menor coste computacional (> significa más estable que):



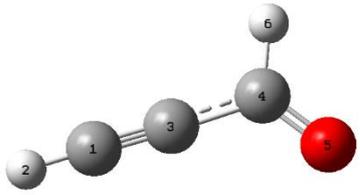
mientras que, en el caso del nivel CCSD/aug-cc-pVTZ, el propinal (isómero O1) es el isómero más estable de fórmula C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O. Es de importancia comentar que la ventana energética en la que se enmarcan estos isómeros es más amplia que para estudios conformacionales. Los resultados están en concordancia con estudios previos<sup>32,33</sup>, además de ser coherentes con las moléculas ya detectadas en el espacio interestelar: propinal<sup>11</sup>, ciclopropenona<sup>12</sup>, propadienotona<sup>13</sup> y propinotial<sup>14</sup>.

#### 4. 2.- Parámetros estructurales.

En las Tablas 3-9 se detalla la estructura molecular (distancias y ángulos de enlace) de todos los isómeros de fórmula C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O mencionados anteriormente en la Tabla 1 en los cuatros niveles de cálculo empleados.

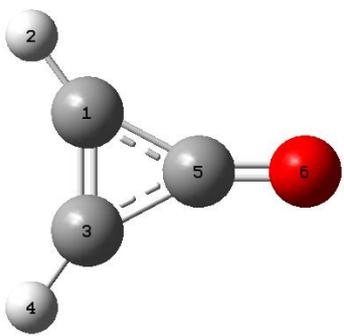
En la Tabla 3 se muestran los parámetros geométricos correspondientes al propinal, HCCCHO.

**Tabla 3.-** Estructura molecular del propinal, HCCCHO, O1 (*r* en Å y *a* en °).

Isómero	Parámetro	B3LYP-D3BJ/6-311++G(d,p)	B3LYP-D3BJ/aug-cc-pVTZ	B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ	CCSD/aug-cc-pVTZ	Exp. <sup>32</sup>
	<i>r</i> (C <sub>1</sub> -H <sub>2</sub> )	1.0638	1.0624	1.0616	1.0629	1.0552
	<i>r</i> (C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> )	1.2040	1.2009	1.2071	1.2057	1.2091
	<i>r</i> (C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> )	1.4457	1.4436	1.4454	1.4569	1.4444
	<i>r</i> (C <sub>4</sub> -H <sub>6</sub> )	1.1054	1.1033	1.1002	1.0983	1.1057
	<i>r</i> (C <sub>4</sub> -O <sub>5</sub> )	1.2093	1.2078	1.2120	1.2067	1.2144
	<i>a</i> (H <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> )	179.0	178.9	178.9	178.8	180.00
	<i>a</i> (C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> )	177.8	177.5	177.7	177.2	178.24
	<i>a</i> (C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -H <sub>6</sub> )	114.6	114.6	114.8	114.9	
	<i>a</i> (C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -O <sub>5</sub> )	123.9	123.9	123.7	123.5	123.54
	<i>a</i> (H <sub>6</sub> -C <sub>4</sub> -O <sub>5</sub> )	121.5	121.5	121.5	121.6	

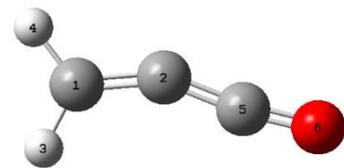
En la Tabla 4 se muestran los parámetros geométricos obtenidos a distintos niveles de cálculo para la ciclopropenona,  $c\text{-H}_2\text{C}_3\text{O}$ .

**Tabla 4.-** Estructura molecular de la ciclopropenona,  $c\text{-H}_2\text{C}_3\text{O}$ ,  $O_2$  ( $r$  en Å y  $a$  en °).

Isómero	Parámetro	B3LYP-D3BJ/6-311++G(d,p)	B3LYP-D3BJ/aug-cc-pVTZ	B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ	CCSD/aug-cc-pVTZ	Exp. <sup>32</sup>
	$r(\text{C}_1\text{-C}_3)$	1.3439	1.3395	1.3444	1.3450	1.302
	$r(\text{C}_{1(3)}\text{-C}_5)$	1.4306	1.4265	1.4289	1.4290	1.412
	$r(\text{C}_{1(3)}\text{-H}_{2(4)})$	1.0825	1.0803	1.0790	1.0787	1.097
	$r(\text{C}_5\text{-O}_6)$	1.2025	1.2013	1.2045	1.2012	1.212
	$a(\text{C}_1\text{-C}_5\text{-C}_3)$	56.0	56.0	56.1	56.1	
	$a(\text{C}_{5(3)}\text{-C}_{3(1)}\text{-C}_{1(5)})$	62.0	62.0	61.9	61.9	62.33
	$a(\text{H}_{2(4)}\text{-C}_{1(3)}\text{-C}_5)$	153.8	153.8	153.9	153.5	
	$a(\text{H}_{2(4)}\text{-C}_{1(3)}\text{-C}_3)$	144.2	144.2	144.2	144.5	144.55
$a(\text{C}_{1(3)}\text{-C}_5\text{-O}_6)$	152.0	152.0	151.9	151.9		

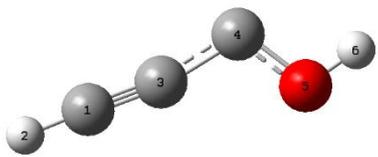
En la Tabla 5 se muestran los parámetros geométricos correspondientes al isómero propadienona,  $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}$ .

**Tabla 5.-** Estructura molecular de la propadienona,  $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}$ ,  $O_3$  ( $r$  en Å y  $a$  en °).

Isómero	Parámetro	B3LYP-D3BJ/6-311++G(d,p)	B3LYP-D3BJ/aug-cc-pVTZ	B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ	CCSD/aug-cc-pVTZ	Exp. <sup>32</sup>
	$r(\text{C}_1\text{-C}_2)$	1.3215	1.3197	1.3262	1.3262	1.318
	$r(\text{C}_1\text{-H}_{3(4)})$	1.0893	1.0866	1.0849	1.0846	1.089/1.107
	$r(\text{C}_2\text{-C}_5)$	1.2879	1.2904	1.2997	1.3040	1.332
	$r(\text{C}_5\text{-O}_6)$	1.1698	1.1676	1.1705	1.1645	1.158
	$a(\text{C}_1\text{-C}_2\text{-C}_5)$	153.2	149.9	144.9	145.7	143.3
	$a(\text{H}_3\text{-C}_1\text{-H}_4)$	115.9	115.9	116.1	116.5	
	$a(\text{H}_{3(4)}\text{-C}_1\text{-C}_2)$	122.1	122.1	121.9	121.7	117.7/120.7
	$a(\text{C}_2\text{-C}_5\text{-O}_6)$	171.7	170.5	169.3	168.9	165.9

En la Tabla 6 se muestran los parámetros geométricos obtenidos a distintos niveles de cálculo para el 2-propin-1-ol, HCCCOH.

**Tabla 6.-** Estructura molecular del 2-propin-1-ol, HCCCOH, O4 (*r* en Å y *a* en °).

Isómero	Parámetro	B3LYP-D3BJ/6-311++G(d,p)	B3LYP-D3BJ/aug-cc-pVTZ	B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ	CCSD/aug-cc-pVTZ
	$r(\text{C}_1\text{-H}_2)$	1.0633	1.0617	1.0612	1.0626
	$r(\text{C}_1\text{-C}_3)$	1.2134	1.2100	1.2150	1.2114
	$r(\text{C}_3\text{-C}_4)$	1.4095	1.4067	1.4142	1.4367
	$r(\text{C}_4\text{-O}_5)$	1.3219	1.3201	1.3220	1.3169
	$r(\text{O}_5\text{-H}_6)$	0.9666	0.9660	0.9656	0.9632
	$a(\text{H}_2\text{-C}_1\text{-C}_3)$	178.3	178.6	178.4	178.2
	$a(\text{C}_1\text{-C}_3\text{-C}_4)$	168.6	168.8	168.9	170.2
	$a(\text{C}_3\text{-C}_4\text{-O}_5)$	111.4	111.6	110.7	109.1
	$a(\text{C}_4\text{-O}_5\text{-H}_6)$	107.7	107.8	107.3	107.1

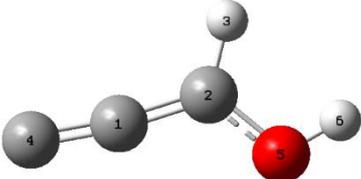
En la Tabla 7 se muestran los parámetros geométricos correspondientes al isómero ciclopropenol, *c*-HC<sub>3</sub>OH.

**Tabla 7.-** Estructura molecular del ciclopropenol, *c*-HC<sub>3</sub>OH, O5 (*r* en Å y *a* en °).

Isómero	Parámetro	B3LYP-D3BJ/6-311++G(d,p)	B3LYP-D3BJ/aug-cc-pVTZ	B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ	CCSD/aug-cc-pVTZ
	<i>r</i> (C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> )	1.3287	1.3248	1.3281	1.3267
	<i>r</i> (C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> )	1.4202	1.4143	1.4190	1.4224
	<i>r</i> (C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> )	1.4055	1.4004	1.4021	1.4051
	<i>r</i> (C <sub>1</sub> -H <sub>2</sub> )	1.0796	1.0775	1.0761	1.0761
	<i>r</i> (C <sub>3</sub> -O <sub>5</sub> )	1.3177	1.3172	1.3183	1.3182
	<i>r</i> (O <sub>5</sub> -H <sub>6</sub> )	0.9671	0.9665	0.9657	0.9627
	<i>a</i> (C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> )	62.5	62.5	62.6	62.7
	<i>a</i> (C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>1</sub> )	56.1	56.2	56.2	56.0
	<i>a</i> (C <sub>4</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> )	61.4	61.4	61.3	61.4
	<i>a</i> (H <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> )	153.2	153.1	153.2	152.9
	<i>a</i> (H <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> )	145.4	145.5	145.5	145.8
	<i>a</i> (C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> -O <sub>5</sub> )	152.5	152.6	152.6	152.2
	<i>a</i> (C <sub>4</sub> -C <sub>3</sub> -O <sub>5</sub> )	144.9	144.9	144.8	145.1
<i>a</i> (C <sub>3</sub> -O <sub>5</sub> -H <sub>6</sub> )	110.3	110.5	110.1	109.6	

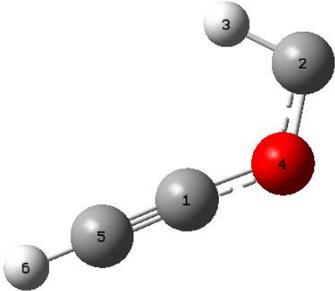
En la Tabla 8 se muestran los parámetros geométricos obtenidos a distintos niveles de cálculo para el propadienol, C<sub>3</sub>HOH.

**Tabla 8.-** Estructura molecular del propadienol, C<sub>3</sub>HOH, O6 (r en Å y a en °).

Isómero	Parámetro	B3LYP-D3BJ/6-311++G(d,p)	B3LYP-D3BJ/aug-cc-pVTZ	B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ	CCSD/aug-cc-pVTZ
	r(C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> )	1.2691	1.2654	1.2698	1.2740
	r(C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> )	1.3347	1.3324	1.3361	1.3343
	r(C <sub>2</sub> -H <sub>3</sub> )	1.0913	1.0887	1.0874	1.0866
	r(C <sub>2</sub> -O <sub>5</sub> )	1.3301	1.3290	1.3288	1.3284
	r(O <sub>5</sub> -H <sub>6</sub> )	0.9665	0.9660	0.9657	0.9620
	a(C <sub>4</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> )	174.6	173.4	172.6	172.7
	a(C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -H <sub>3</sub> )	121.6	121.6	121.8	121.1
	a(C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -O <sub>5</sub> )	122.7	122.7	122.6	122.7
	a(H <sub>3</sub> -C <sub>2</sub> -O <sub>5</sub> )	115.7	115.7	115.7	116.1
	a(C <sub>2</sub> -O <sub>5</sub> -H <sub>6</sub> )	110.8	110.9	110.6	110.2

En la Tabla 9 se muestran los parámetros geométricos correspondientes al isómero propin metilen éter, HCCOCH.

**Tabla 9.-** Estructura molecular del propin metilen éter, HCCOCH, O7 (r en Å y a en °).

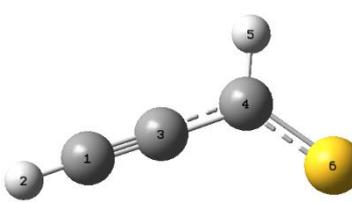
Isómero	Parámetro	B3LYP-D3BJ/6-311++G(d,p)	B3LYP-D3BJ/aug-cc-pVTZ	B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ	CCSD/aug-cc-pVTZ
	r(H <sub>6</sub> -C <sub>5</sub> )	1.0619	1.0606	1.0597	1.0611
	r(C <sub>5</sub> -C <sub>1</sub> )	1.1966	1.1941	1.1995	1.1986
	r(C <sub>1</sub> -O <sub>4</sub> )	1.3249	1.3249	1.3287	1.3324
	r(O <sub>4</sub> -C <sub>2</sub> )	1.3362	1.3333	1.3341	1.3327
	r(C <sub>2</sub> -H <sub>3</sub> )	1.1174	1.1137	1.1112	1.1139
	a(H <sub>6</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>1</sub> )	179.3	179.4	179.4	179.6
	a(C <sub>5</sub> -C <sub>1</sub> -O <sub>4</sub> )	177.4	177.4	177.4	177.9
	a(C <sub>1</sub> -O <sub>4</sub> -C <sub>2</sub> )	122.8	122.9	122.0	120.7
	a(O <sub>4</sub> -C <sub>2</sub> -H <sub>3</sub> )	105.4	105.6	105.5	105.5

Como es notable, todos los isómeros de fórmula  $C_3H_2O$  poseen simetría  $C_s$ , a excepción de la ciclopropenona, de simetría  $C_{2v}$ . Además, se observa que, en entornos donde prevalecen enlaces múltiples la geometría tiende a la linealidad (salvo en el caso de la propadienona, que es “cuasi lineal”), mientras que al centrarse en el grupo funcional que posee cada sistema se forma una disposición angular, variando este ángulo notablemente en cada caso (por ejemplo  $123.5^\circ$  en el ángulo CCO del O1 frente a  $109.1^\circ$  en el caso del ángulo CCO del O4). Así, las distancias obtenidas en los cálculos varían, como es natural, al emplear un nivel de cálculo u otro. No obstante, estos resultados están dentro de lo que cabría esperar: distancias C-H de en torno a  $1.1 \text{ \AA}$ ; distancias C-C de aproximadamente  $1.2 \text{ \AA}$  y distancias C-O del orden de  $1.3 \text{ \AA}$ . Por otra parte, se poseen datos experimentales de los isómeros O1 y O2, que son los más estables en energía (ver Tabla 1), además de ser las moléculas detectadas en el espacio. Además, se han encontrado datos experimentales del isómero O3, aún no detectado en el ISM. Estos datos, como se puede observar atendiendo a las Tablas 3-5, se correlacionan con los resultados obtenidos en este Trabajo. No existen datos experimentales de aquellos isómeros con un grupo OH ni COC, lo que corrobora su elevada inestabilidad observada en la Tabla 1.

En las Tablas 10-16 se detalla la estructura molecular (distancias y ángulos de enlace) de todos los tioderivados de fórmula  $C_3H_2S$  mencionados anteriormente en la Tabla 2 en los cuatros niveles de cálculo empleados.

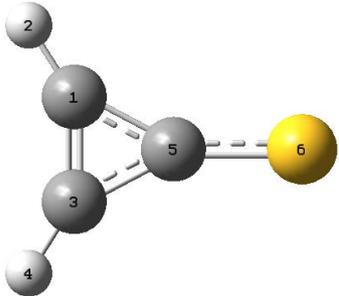
En la Tabla 10 se muestran los parámetros geométricos obtenidos a distintos niveles de cálculo para el propinotial, HCCCHS.

**Tabla 10.-** Estructura molecular del propinotial, HCCCHS, SI ( $r$  en Å y  $a$  en °).

Tioderivado	Parámetro	B3LYP-D3BJ/6-311++G(d,p)	B3LYP-D3BJ/aug-cc-pVTZ	B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ	CCSD/aug-cc-pVTZ	CCSD(T) /6-311++G(d,p). <sup>33</sup>
	$r(C_1-H_2)$	1.0632	1.0618	1.0612	1.0626	1.0639
	$r(C_1-C_3)$	1.2071	1.2042	1.2100	1.2076	1.2158
	$r(C_3-C_4)$	1.4096	1.4069	1.4115	1.4264	1.4288
	$r(C_4-H_5)$	1.0914	1.0888	1.0874	1.0864	1.0869
	$r(C_4-S_6)$	1.6346	1.6307	1.6317	1.6243	1.6377
	$a(H_2-C_1-C_3)$	179.0	179.0	179.0	179.0	178.505
	$a(C_1-C_3-C_4)$	178.8	178.8	178.8	178.5	177.977
	$a(C_3-C_4-H_5)$	115.1	115.1	115.3	115.2	115.2492
	$a(C_3-C_4-S_6)$	125.0	124.9	124.7	124.6	124.3870
	$a(H_5-C_4-S_6)$	119.9	120.0	120.0	120.2	

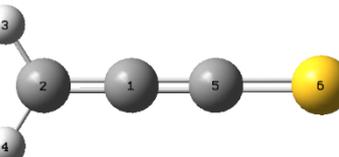
En la Tabla 11 se muestran los parámetros geométricos correspondientes al tioderivado ciclopropenotona,  $c\text{-H}_2\text{C}_3\text{S}$ .

**Tabla 11.-** Estructura molecular de la ciclopropenotona,  $c\text{-H}_2\text{C}_3\text{S}$ , S2 ( $r$  en Å y  $a$  en °).

Tioderivado	Parámetro	B3LYP-D3BJ/6-311++G(d,p)	B3LYP-D3BJ/aug-cc-pVTZ	B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ	CCSD/aug-cc-pVTZ	CCSD(T) /6-311++G(d,p). <sup>33</sup>
	$r(\text{C}_1\text{-C}_3)$	1.3318	1.3272	1.3312	1.3326	1.3403
	$r(\text{C}_{1(3)}\text{-C}_5)$	1.4221	1.4172	1.4196	1.4195	1.4321
	$r(\text{C}_{1(3)}\text{-H}_{2(4)})$	1.0798	1.0776	1.0765	1.0765	1.0778
	$r(\text{C}_5\text{-S}_6)$	1.6275	1.6245	1.6245	1.6260	1.6314
	$a(\text{C}_1\text{-C}_5\text{-C}_3)$	55.8	55.8	55.9	56.0	
	$a(\text{C}_{5(3)}\text{-C}_{3(1)}\text{-C}_{1(5)})$	62.1	62.1	62.0	62.0	
	$a(\text{H}_{2(4)}\text{-C}_{1(3)}\text{-C}_5)$	150.2	150.2	150.2	150.0	150.2565
	$a(\text{H}_{2(4)}\text{-C}_{1(3)}\text{-C}_{3(1)})$	147.7	147.7	147.7	148.0	147.6460
$a(\text{C}_{1(3)}\text{-C}_5\text{-S}_6)$	152.1	152.1	152.0	152.0	152.0975	

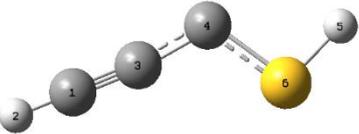
En la Tabla 12 se muestran los parámetros geométricos obtenidos a distintos niveles de cálculo para la propadienotona,  $\text{H}_2\text{C}_3\text{S}$ .

**Tabla 12.-** Estructura molecular de la propadienotona,  $\text{H}_2\text{C}_3\text{S}$ , S3 ( $r$  en Å y  $a$  en °).

Tioderivado	Parámetro	B3LYP-D3BJ/6-311++G(d,p)	B3LYP-D3BJ/aug-cc-pVTZ	B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ	CCSD/aug-cc-pVTZ	Exp. <sup>33</sup>
	$r(\text{C}_1\text{-C}_2)$	1.3179	1.3149	1.3191	1.3198	1.319
	$r(\text{C}_2\text{-H}_{3(4)})$	1.0886	1.0860	1.0849	1.0841	1.095
	$r(\text{C}_1\text{-C}_5)$	1.2679	1.2651	1.2688	1.2731	1.274
	$r(\text{C}_5\text{-S}_6)$	1.5782	1.5752	1.5775	1.5766	1.572
	$a(\text{C}_2\text{-C}_1\text{-C}_5)$	180.0	180.0	180.0	180.0	
	$a(\text{H}_3\text{-C}_2\text{-H}_4)$	116.4	116.5	116.7	117.3	117.9
	$a(\text{H}_{3(4)}\text{-C}_2\text{-C}_1)$	121.8	121.8	121.6	121.3	
	$a(\text{C}_1\text{-C}_5\text{-S}_6)$	180.0	180.0	180.0	180.0	

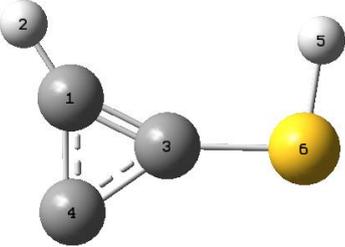
En la Tabla 13 se muestran los parámetros geométricos correspondientes al tioderivado 2-propino-1-tiol, HCCCSH.

**Tabla 13.-** Estructura molecular del 2-propino-1-tiol, HCCCSH, S4 (*r* en Å y *a* en °).

Tioderivado	Parámetro	B3LYP-D3BJ/6-311++G(d,p)	B3LYP-D3BJ/aug-cc-pVTZ	B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ	CCSD/aug-cc-pVTZ
	$r(\text{C}_1\text{-H}_2)$	1.0627	1.0612	1.0608	1.0623
	$r(\text{C}_1\text{-C}_3)$	1.2201	1.2172	1.2212	1.2162
	$r(\text{C}_3\text{-C}_4)$	1.3745	1.3704	1.3798	1.4027
	$r(\text{C}_4\text{-S}_6)$	1.6787	1.6686	1.6693	1.6737
	$r(\text{S}_6\text{-H}_5)$	1.3563	1.3537	1.3483	1.3456
	$a(\text{H}_2\text{-C}_1\text{-C}_3)$	178.5	179.6	179.9	179.6
	$a(\text{C}_1\text{-C}_3\text{-C}_4)$	171.7	173.1	172.8	173.3
	$a(\text{C}_3\text{-C}_4\text{-S}_6)$	115.5	116.4	114.9	112.6
	$a(\text{C}_4\text{-S}_6\text{-H}_5)$	98.8	98.9	98.7	98.2

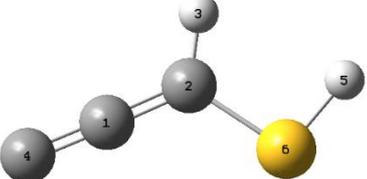
En la Tabla 14 se muestran los parámetros geométricos obtenidos a distintos niveles de cálculo para el ciclopropenotiol, *c*-HC<sub>3</sub>SH.

**Tabla 14.-** Estructura molecular del ciclopropenotiol, *c*-HC<sub>3</sub>SH, S5 (*r* en Å y *a* en °).

Tienderivado	Parámetro	B3LYP-D3BJ/6-311++G(d,p)	B3LYP-D3BJ/aug-cc-pVTZ	B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ	CCSD/aug-cc-pVTZ
	<i>r</i> (C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> )	1.3353	1.3311	1.3345	1.3319
	<i>r</i> (C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> )	1.4015	1.3954	1.4001	1.4054
	<i>r</i> (C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> )	1.4317	1.4261	1.4286	1.4282
	<i>r</i> (C <sub>1</sub> -H <sub>2</sub> )	1.0790	1.0768	1.0756	1.0757
	<i>r</i> (C <sub>3</sub> -S <sub>6</sub> )	1.7043	1.6999	1.6992	1.7060
	<i>r</i> (S <sub>6</sub> -H <sub>5</sub> )	1.3531	1.3496	1.3448	1.3428
	<i>a</i> (C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> )	60.7	60.7	60.8	61.1
	<i>a</i> (C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>1</sub> )	56.2	56.3	56.3	56.1
	<i>a</i> (C <sub>4</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> )	63.0	63.0	62.9	62.8
	<i>a</i> (H <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> )	149.0	148.9	149.0	149.0
	<i>a</i> (H <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> )	147.9	148.0	148.1	148.2
	<i>a</i> (C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> -S <sub>6</sub> )	155.1	155.1	155.1	154.6
	<i>a</i> (C <sub>4</sub> -C <sub>3</sub> -S <sub>6</sub> )	144.2	144.2	144.1	144.3
<i>a</i> (C <sub>3</sub> -S <sub>6</sub> -H <sub>5</sub> )	97.8	98.0	97.9	97.3	

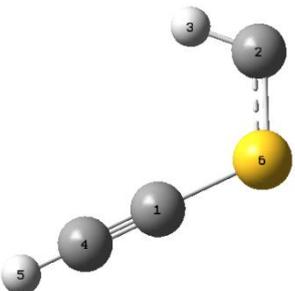
En la Tabla 15 se muestran los parámetros geométricos correspondientes al tioderivado propadienotiol, C<sub>3</sub>HSH.

**Tabla 15.-** Estructura molecular del propadienotiol, C<sub>3</sub>HSH, S6 (r en Å y a en °).

Tioderivado	Parámetro	B3LYP-D3BJ/6-311++G(d,p)	B3LYP-D3BJ/aug-cc-pVTZ	B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ	CCSD/aug-cc-pVTZ
	r(C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> )	1.2726	1.2687	1.2733	1.2791
	r(C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> )	1.3348	1.3320	1.3374	1.3338
	r(C <sub>2</sub> -H <sub>3</sub> )	1.0884	1.0856	1.0849	1.0843
	r(C <sub>2</sub> -S <sub>6</sub> )	1.7330	1.7274	1.7231	1.7304
	r(H <sub>5</sub> -S <sub>6</sub> )	1.3507	1.3472	1.3433	1.3409
	a(C <sub>4</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> )	178.5	178.7	178.6	178.7
	a(C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -H <sub>3</sub> )	121.5	121.6	121.7	120.9
	a(C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -S <sub>6</sub> )	122.9	122.8	122.6	122.9
	a(H <sub>3</sub> -C <sub>2</sub> -S <sub>6</sub> )	115.6	115.6	115.7	116.2
	a(C <sub>2</sub> -S <sub>6</sub> -H <sub>5</sub> )	96.7	97.0	96.8	96.3

En la Tabla 16 se muestran los parámetros geométricos obtenidos a distintos niveles de cálculo para el propin metilen tioéter, HCCSCH.

**Tabla 16.-** Estructura molecular del propin metilen tioéter, HCCSCH, S7 (r en Å y a en °).

Tioderivado	Parámetro	B3LYP-D3BJ/6-311++G(d,p)	B3LYP-D3BJ/aug-cc-pVTZ	B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ	CCSD/aug-cc-pVTZ
	r(H <sub>5</sub> -C <sub>4</sub> )	1.0636	1.0621	1.0616	1.0627
	r(C <sub>4</sub> -C <sub>1</sub> )	1.2064	1.2032	1.2099	1.2079
	r(C <sub>1</sub> -S <sub>6</sub> )	1.7415	1.7353	1.7347	1.7375
	r(S <sub>6</sub> -C <sub>2</sub> )	1.6399	1.6328	1.6304	1.6394
	r(C <sub>2</sub> -H <sub>3</sub> )	1.0985	1.0945	1.0939	1.0961
	a(H <sub>5</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>1</sub> )	179.8	179.6	179.6	179.4
	a(C <sub>4</sub> -C <sub>1</sub> -S <sub>6</sub> )	179.9	179.5	179.5	178.8
	a(C <sub>1</sub> -S <sub>6</sub> -C <sub>2</sub> )	112.6	112.9	113.0	111.6
	a(S <sub>6</sub> -C <sub>2</sub> -H <sub>3</sub> )	111.9	112.1	112.0	110.7

Los tioderivados estudiados poseen simetría  $C_s$  a excepción de la ciclopropenotiona (simetría  $C_{2v}$ ). Al igual que para sus derivados oxigenados, en entornos donde existen enlaces múltiples se tiende a la linealidad, mientras que al aproximarse al grupo funcional de cada sistema se genera un entorno angular. Por otra parte, se observa que las distancias C-S son mayores que las distancias C-O análogas (del orden de 1.6 Å vs. del orden de 1.3 Å), debido al mayor tamaño que presenta el átomo de azufre. Además, debido a este hecho, las distancias C-C disminuyen ligeramente. Por otra parte, de forma similar a los sistemas de fórmula  $C_3H_2O$ , es posible encontrar datos bibliográficos para los sistemas más estables, es decir, para los sistemas S1 (propinotial), S2 (ciclopropenotiona) y S3 (propadienotiona). Se observa un gran grado de acuerdo entre ellos y los obtenidos en los cálculos efectuados en este Trabajo. Cabe resaltar también que de estos sistemas se han detectado hasta la fecha el S1 y S3, lo cual se corrobora con el orden energético observado en la Tabla 2. Además, el tioderivado S3 es totalmente lineal (lo que no ocurre con su análogo oxigenado).

#### 4. 3.- Espectros de vibración.

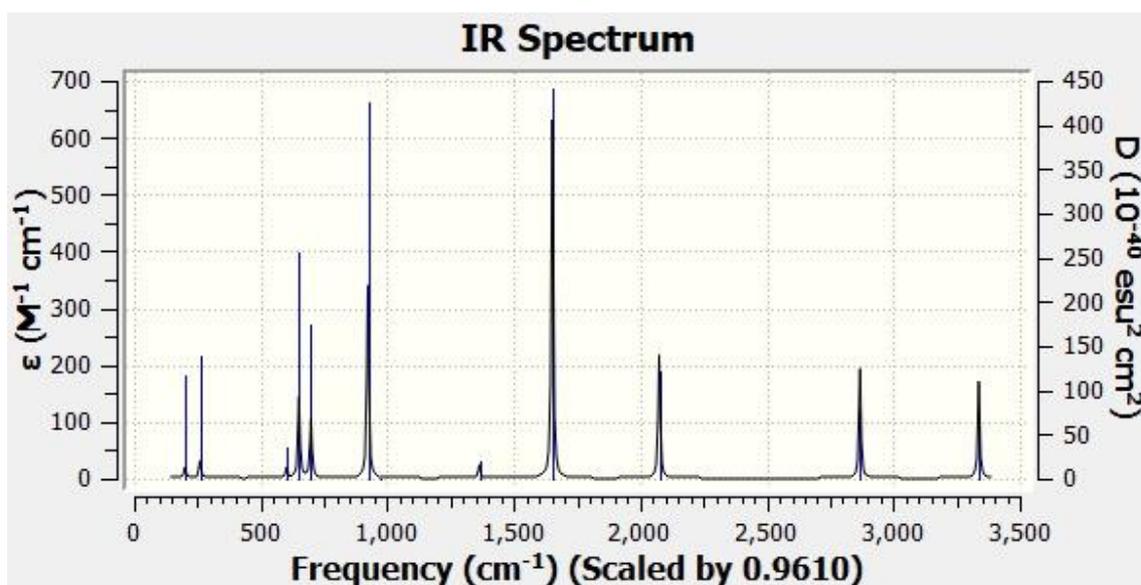
Para simular el espectro de vibración de un sistema molecular, se ha de llevar a cabo su estudio de frecuencias. Así, se ha optado por tomar los resultados obtenidos del cálculo del nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ, que es el segundo nivel de mayor coste computacional (tras el nivel CCSD/aug-cc-pVTZ) y el que, a priori, proporciona una predicción lo suficientemente adecuada con relación al tiempo de cálculo empleado. También es preciso comentar que, para obtener un mejor grado de acuerdo con los resultados experimentales, es conveniente escalar las frecuencias obtenidas de cada uno de sus modos normales multiplicándolas por un factor que dependerá del nivel de cálculo empleado. En el caso del nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ este factor es de 0.961<sup>34</sup>.

A continuación, se muestran los espectros predichos escalados de los sistemas de fórmula molecular C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O (Figuras 5-11), además de una serie de Tablas (17-23) que recogen los valores numéricos de las frecuencias de vibración de cada especie, caracterizándose también los modos más intensos.

En la Tabla 17 se indican las frecuencias de vibración (con sus correspondientes intensidades) para el propinal, HCCCHO. La simulación de su espectro de vibración se presenta en la Figura 5.

**Tabla 17.-** Frecuencias de vibración del propinal, HCCCHO, O1 a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ.

Modo	$\omega / \text{cm}^{-1}$	$\omega_{\text{esc}} / \text{cm}^{-1}$	$\omega_{\text{ex.}}^{32} / \text{cm}^{-1}$	I / km mol <sup>-1</sup>	Tipo de vibración
1	209	201	205	6	
2	270	259	261	9	
3	626	602	614	6	
4	678	651	650	43	
5	727	699	693	32	
6	961	923	944	102	Stretch C-C
7	1010	971	981	0	
8	1419	1364	1389	7	
9	1719	1652	1697	190	Stretch C=O
10	2159	2075	2106	66	Stretch C≡C
11	2985	2869	2858	58	Stretch C-H
12	3473	3338	3326	51	Stretch H-C≡C

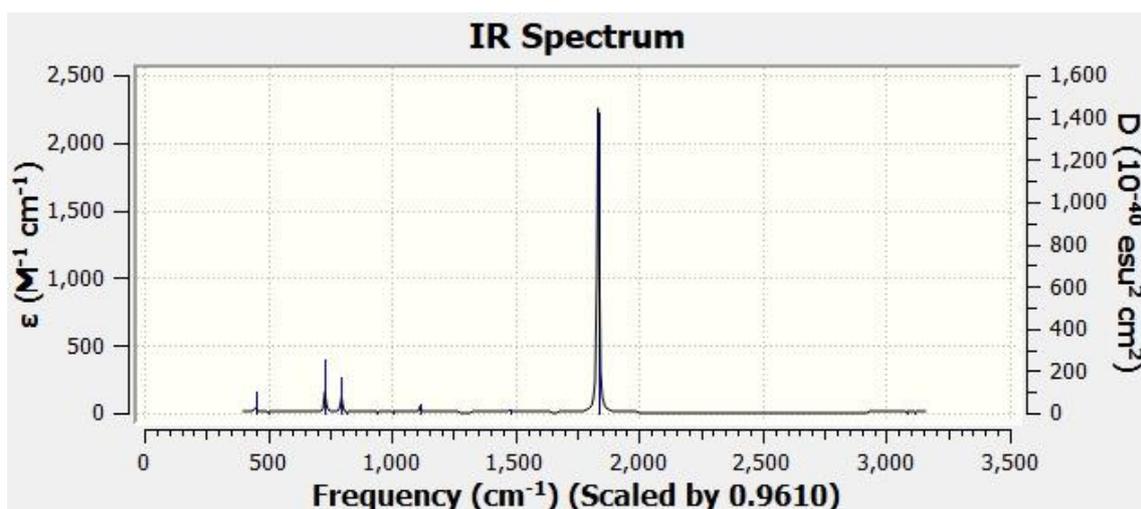


**Figura 5.-** Espectro de vibración del propinal,  $HCCCHO$ , O1 a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ.

En la Tabla 18 se indican las frecuencias de vibración (con sus correspondientes intensidades) para el isómero ciclopropenona,  $c-H_2C_3O$ . La simulación de su espectro de vibración se presenta en la Figura 6.

**Tabla 18.-** Frecuencias de vibración de la ciclopropenona,  $c-H_2C_3O$ , O2 a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ.

Modo	$\omega / \text{cm}^{-1}$	$\omega_{\text{esc}} / \text{cm}^{-1}$	$\omega_{\text{ex.}}^{32} / \text{cm}^{-1}$	$I / \text{km mol}^{-1}$	Tipo de vibración
1	468	450	493	12	
2	520	500	529	0	
3	761	731	788	48	
4	830	798	853	36	
5	854	820	892	0	
6	981	943		0	
7	1045	1005	1026	3	
8	1160	1115	1161	13	
9	1543	1483	1483	7	
10	1909	1835	1840	679	Stretch C=O
11	3209	3084	3068	1	
12	3242	3116	3098	2	

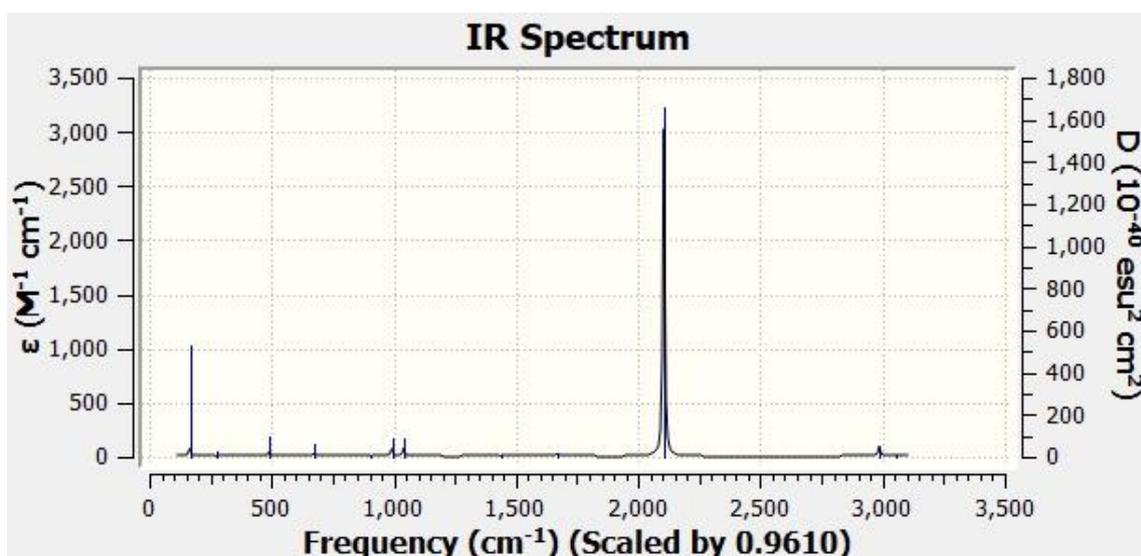


**Figura 6.-** Espectro de vibración de la ciclopropenona,  $c\text{-H}_2\text{C}_3\text{O}$ , O2 a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ.

En la Tabla 19 se indican las frecuencias de vibración (con sus correspondientes intensidades) para el isómero propadienona,  $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}$ . La simulación de su espectro de vibración se presenta en la Figura 7.

**Tabla 19.-** Frecuencias de vibración de la propadienona,  $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}$ , O3 a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ.

Modo	$\omega / \text{cm}^{-1}$	$\omega_{\text{esc}} / \text{cm}^{-1}$	$\omega_{\text{ex.}^{32}} / \text{cm}^{-1}$	$I / \text{km mol}^{-1}$	Tipo de vibración
1	172	165		23	
2	284	273		2	
3	509	489	479	12	
4	703	676	674	11	
5	944	907	910	3	
6	1032	992	988	23	
7	1084	1041	1047	23	
8	1495	1436	1457	2	
9	1738	1670	1685	8	
10	2190	2105	2124	911	Stretch C=C
11	3109	2987	2978	29	
12	3183	3059	3037	5	

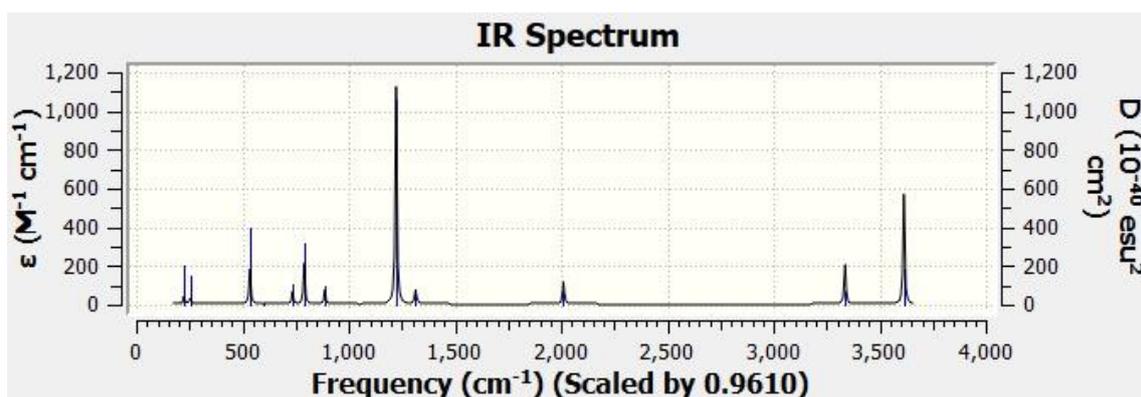


**Figura 7.-** Espectro de vibración de la propadienona,  $H_2C_3O$ , O3 a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ.

En la Tabla 20 se indican las frecuencias de vibración (con sus correspondientes intensidades) para el isómero 2-propin-1-ol,  $HCCCOH$ . La simulación de su espectro de vibración se presenta en la Figura 8.

**Tabla 20.-** Frecuencias de vibración del 2-propin-1-ol,  $HCCCOH$ , O4 a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ.

Modo	$\omega / \text{cm}^{-1}$	$\omega_{\text{esc}} / \text{cm}^{-1}$	$I / \text{km mol}^{-1}$	Tipo de vibración
1	234	224	12	
2	265	255	10	
3	557	535	55	<i>Bend H-C≡C en el plano</i>
4	624	600	1	
5	765	735	20	
6	823	791	65	<i>Bend O-H fuera del plano</i>
7	924	888	22	
8	1273	1223	339	<i>Stretch C-O</i>
9	1369	1316	23	
10	2093	2012	36	
11	3474	3338	63	<i>Stretch H-C≡C</i>
12	3761	3615	172	<i>Stretch O-H</i>

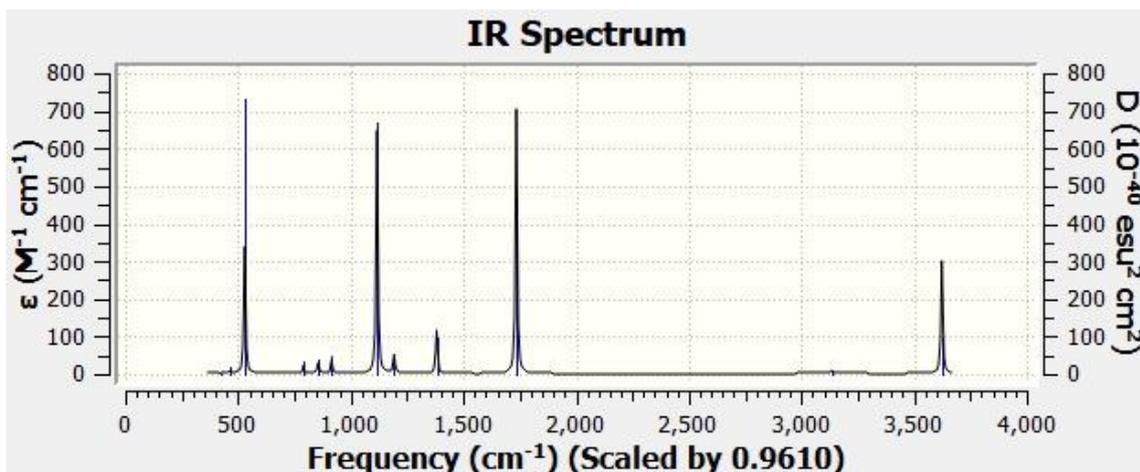


**Figura 8.-** Espectro de vibración del 2-propin-1-ol,  $\text{HCCCOH}$ , O4 a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ.

En la Tabla 21 se indican las frecuencias de vibración (con sus correspondientes intensidades) para el isómero ciclopropenol,  $c\text{-HC}_3\text{OH}$ . La simulación de su espectro de vibración se presenta en la Figura 9.

**Tabla 21.-** Frecuencias de vibración del ciclopropenol,  $c\text{-HC}_3\text{OH}$ , O5 a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ.

Modo	$\omega / \text{cm}^{-1}$	$\omega_{\text{esc}} / \text{cm}^{-1}$	$I / \text{km mol}^{-1}$	Tipo de vibración
1	439	422	0	
2	486	467	2	
3	551	529	101	<i>Bend O-H fuera del plano</i>
4	822	790	7	
5	891	857	9	
6	952	915	11	
7	1162	1117	195	Combinación
8	1241	1192	15	
9	1437	1381	35	
10	1805	1735	212	<i>Stretch C-S, C=C</i>
11	3261	3134	3	
12	3770	3623	91	<i>Stretch C-O</i>

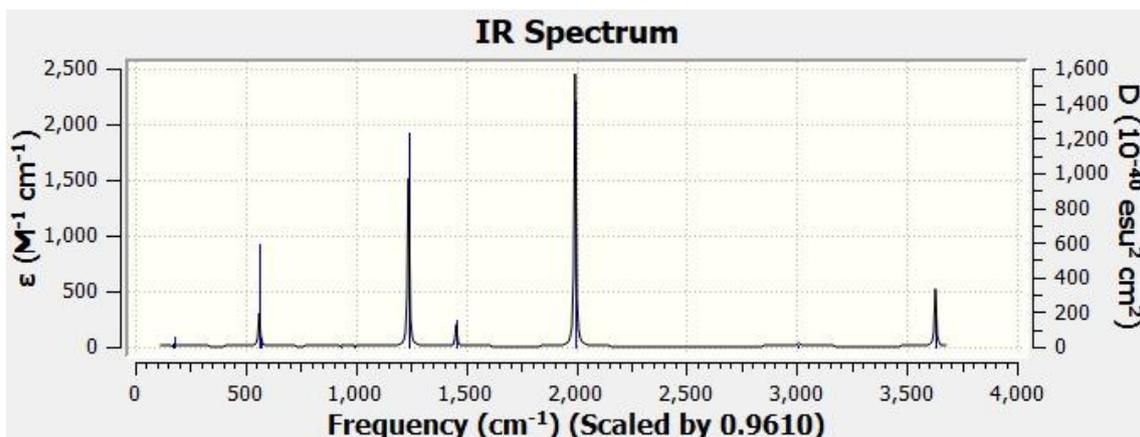


**Figura 9.-** Espectro de vibración del ciclopropenol,  $c\text{-HC}_3\text{OH}$ , O5 a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ.

En la Tabla 22 se indican las frecuencias de vibración (con sus correspondientes intensidades) para el isómero propadienol,  $\text{C}_3\text{HOH}$ . La simulación de su espectro de vibración se presenta en la Figura 10.

**Tabla 22.-** Frecuencias de vibración del propadienol,  $\text{C}_3\text{HOH}$ , O6 a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ.

Modo	$\omega / \text{cm}^{-1}$	$\omega_{\text{esc}} / \text{cm}^{-1}$	$I / \text{km mol}^{-1}$	Tipo de vibración
1	174	167	1	
2	183	176	3	
3	586	563	87	
4	592	569	7	
5	968	930	1	
6	1035	995	0	
7	1288	1238	64	<i>Bend C-H en el plano</i>
8	1290	1240	399	
9	1515	1456	60	
10	2076	1995	739	<i>Stretch C=C</i>
11	3131	3009	11	
12	3777	3629	157	

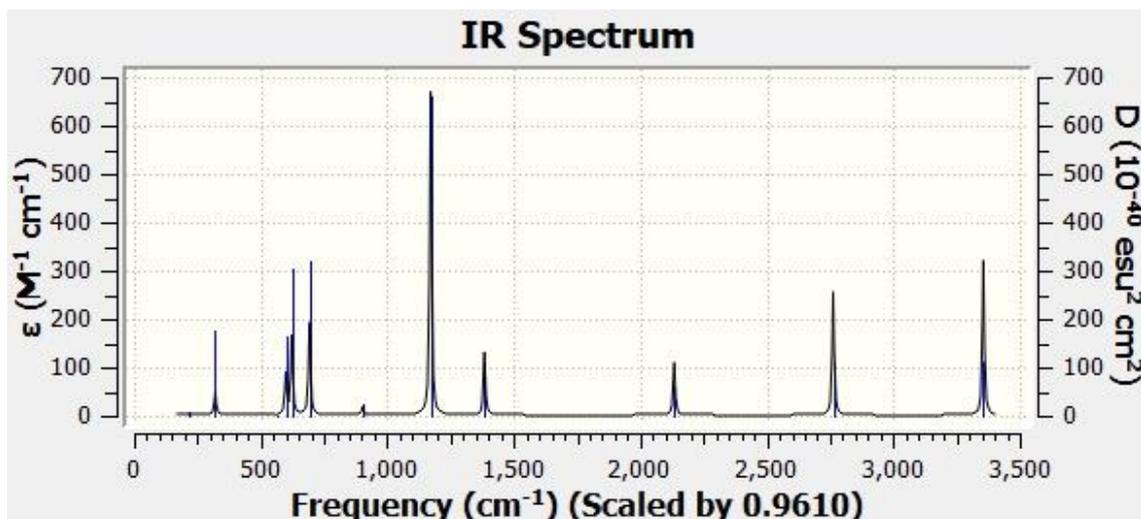


**Figura 10.-** Espectro de vibración del propadienol,  $C_3HOH$ , O6 a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ.

En la Tabla 23 se indican las frecuencias de vibración (con sus correspondientes intensidades) para el isómero propin metilen éter,  $HCCOCH$ . La simulación de su espectro de vibración se presenta en la Figura 11.

**Tabla 23.-** Frecuencias de vibración del propin metilen éter,  $HCCOCH$ , O7 a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ.

Modo	$\omega / \text{cm}^{-1}$	$\omega_{\text{esc}} / \text{cm}^{-1}$	$I / \text{km mol}^{-1}$	Tipo de vibración
1	227	219	0	
2	333	320	15	
3	584	561	0	
4	623	599	26	
5	648	622	49	<i>Bend H-C≡C en el plano</i>
6	721	693	58	
7	940	904	6	
8	1219	1172	202	<i>Stretch C-O</i>
9	1441	1384	40	
10	2221	2134	33	
11	2874	2762	77	<i>Stretch C-H</i>
12	3492	3356	97	<i>Stretch H-C≡C</i>



**Figura 11.-** Espectro de vibración del propin metilen éter,  $HCCOCH$ , O7 a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ.

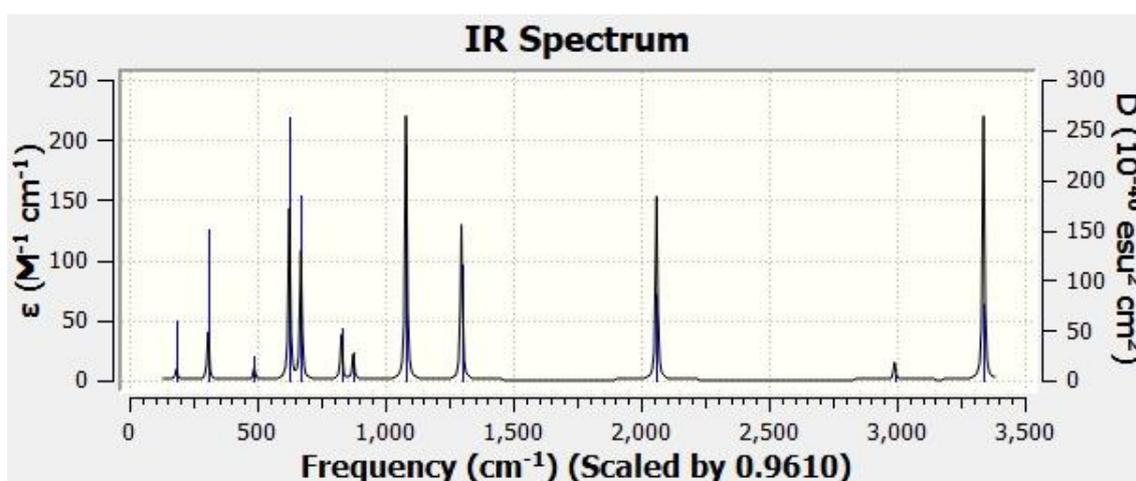
Atendiendo a los espectros obtenidos, estos manifiestan diversos modos normales. Los más intensos son los que involucran las vibraciones del enlace C-O (por ejemplo, en el caso del O2 con una intensidad de  $679 \text{ km mol}^{-1}$ ), además de las vibraciones del enlace C-C (por ejemplo, en el O3 posee una intensidad de  $911 \text{ km mol}^{-1}$ ). También en los isómeros con un grupo OH se manifiesta intensamente la vibración de este enlace en el espectro (por ejemplo, en el O4,  $172 \text{ km mol}^{-1}$ ). Por otra parte, es interesante comentar la correlación de los resultados de este Trabajo con los consultados en la bibliografía<sup>32</sup>. Como se observa, en todos los casos existe un muy buen grado de correlación, el cual mejora gracias al factor de escalado. Por tanto, es importante tener en cuenta este hecho para proporcionar datos que se adecuen al futuro trabajo experimental. Además, también se puede verificar que el nivel de cálculo B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ proporciona resultados lo suficientemente precisos. Para los sistemas aún no caracterizados experimentalmente empleando este tipo de espectroscopía, se espera que los datos proporcionados en este Trabajo de Fin de Máster sirvan de ayuda en tal propósito.

Seguidamente, se recogen los valores que toman cada una de las frecuencias de vibración de los tioderivados estudiados en las Tablas 24-30, asignándose los más significativos. Por otra parte, las Figuras 12-18 muestran sus espectros predichos escalados.

En la Tabla 24 se indican las frecuencias de vibración (con sus correspondientes intensidades) para el tioderivado propinotial, HCCCHS. La simulación de su espectro de vibración se presenta en la Figura 12.

**Tabla 24.-** Frecuencias de vibración del propinotial, HCCCHS, S1 a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ.

Modo	$\omega / \text{cm}^{-1}$	$\omega_{\text{esc}} / \text{cm}^{-1}$	$\omega_{\text{ex.}}^{33} / \text{cm}^{-1}$	$I / \text{km mol}^{-1}$	Tipo de vibración
1	192	185		3	
2	320	308		12	
3	508	488	492	3	
4	651	625	624	43	Bend H-C≡C fuera del plano
5	698	671	664	32	Bend H-C≡C fuera del plano
6	862	829	895	11	
7	911	875	895	7	
8	1125	1081	1107	66	Stretch C-S, C-C
9	1351	1298	1320	39	Bend C-H
10	2145	2061	2092	46	Stretch C≡C
11	3112	2991		5	
12	3475	3339	3315	66	Stretch H-C≡C

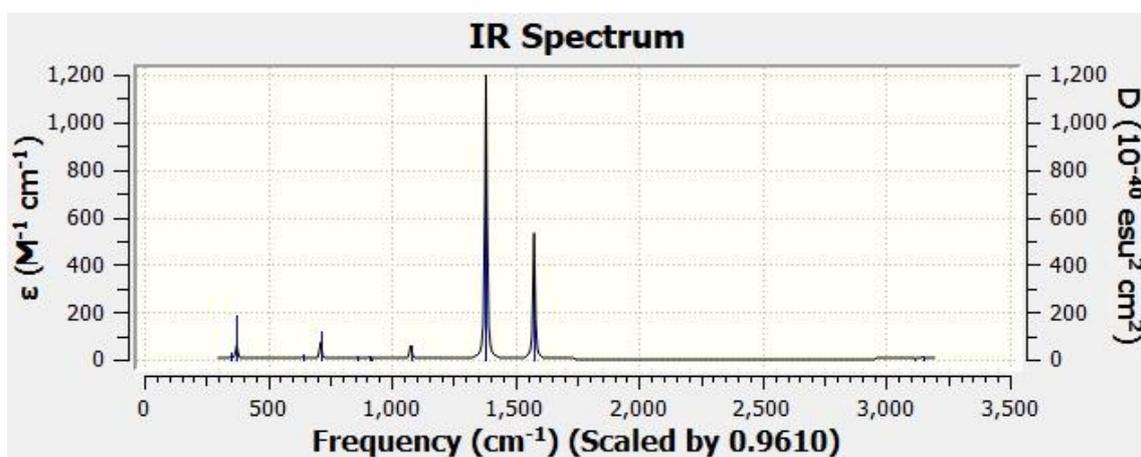


**Figura 12.-** Espectro de vibración del propinotial, HCCCHS, S1 a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ.

En la Tabla 25 se indican las frecuencias de vibración (con sus correspondientes intensidades) para el tioderivado ciclopropenotona,  $c\text{-H}_2\text{C}_3\text{S}$ . La simulación de su espectro de vibración se presenta en la Figura 13.

**Tabla 25.-** Frecuencias de vibración de la ciclopropenotona,  $c\text{-H}_2\text{C}_3\text{S}$ , S2 a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ.

Modo	$\omega / \text{cm}^{-1}$	$\omega_{\text{esc}} / \text{cm}^{-1}$	$\omega_{\text{th.}}^{33} / \text{cm}^{-1}$	$I / \text{km mol}^{-1}$	Tipo de vibración
1	362	348	358	3	
2	390	374	362	18	
3	665	639	645	3	
4	742	713	691	22	
5	898	863	880	3	
6	948	911	898	3	
7	956	918	941	0	
8	1121	1077	1107	18	
9	1438	1382	1405	361	Stretch simétrico anillo
10	1640	1576	1589	160	Stretch asimétrico anillo
11	3241	3114	3256	1	
12	3279	3151	3292	3	

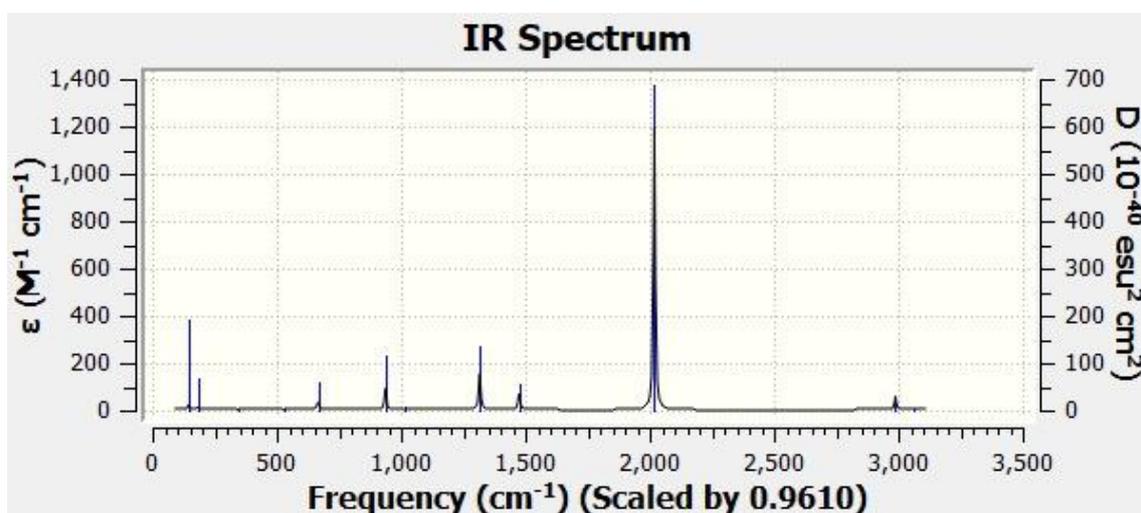


**Figura 13.-** Espectro de vibración de la ciclopropenotona,  $c\text{-H}_2\text{C}_3\text{S}$ , S2 a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ.

En la Tabla 26 se indican las frecuencias de vibración (con sus correspondientes intensidades) para el tioderivado propadienotona,  $H_2C_3S$ . La simulación de su espectro de vibración se presenta en la Figura 14.

**Tabla 26.-** Frecuencias de vibración de la propadienotona,  $H_2C_3S$ , S3 a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ.

Modo	$\omega / \text{cm}^{-1}$	$\omega_{\text{esc}} / \text{cm}^{-1}$	$\omega_{\text{ex.}^{33}} / \text{cm}^{-1}$	$I / \text{km mol}^{-1}$	Tipo de vibración
1	150	144		7	
2	194	187		3	
3	360	346		0	
4	549	528		0	
5	692	665	710	10	
6	975	937	927	28	
7	1053	1012		2	
8	1370	1317	1330	47	
9	1534	1474	1487	21	
10	2101	2019	1999	361	Stretch C=C
11	3110	2988		18	
12	3184	3060		2	

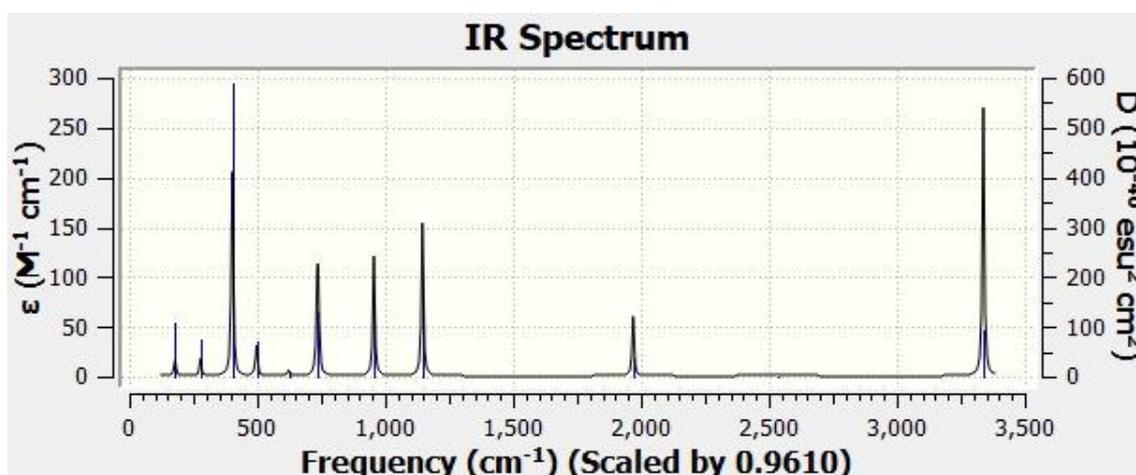


**Figura 14.-** Espectro de vibración de la propadienotona,  $H_2C_3S$ , isómero S3 a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ.

En la Tabla 27 se indican las frecuencias de vibración (con sus correspondientes intensidades) para el tioderivado 2-propino-1-tiol, HCCCSH. La simulación de su espectro de vibración se presenta en la Figura 15.

**Tabla 27.-** Frecuencias de vibración del 2-propino-1-tiol, HCCCSH, S4 a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ.

Modo	$\omega / \text{cm}^{-1}$	$\omega_{\text{esc}} / \text{cm}^{-1}$	$I / \text{km mol}^{-1}$	Tipo de vibración
1	186	179	5	
2	289	277	5	
3	418	402	62	<i>Bend H-C≡C fuera del plano</i>
4	517	497	9	
5	647	622	2	
6	764	734	20	<i>Bend H-C≡C fuera del plano</i>
7	768	738	25	<i>Stretch C-S, C-C</i>
8	994	956	36	<i>Bend S-H</i>
9	1192	1145	46	<i>Bend C-S, C-C</i>
10	2049	1969	18	
11	2637	2534	1	
12	3474	3338	81	<i>Stretch H-C≡C</i>

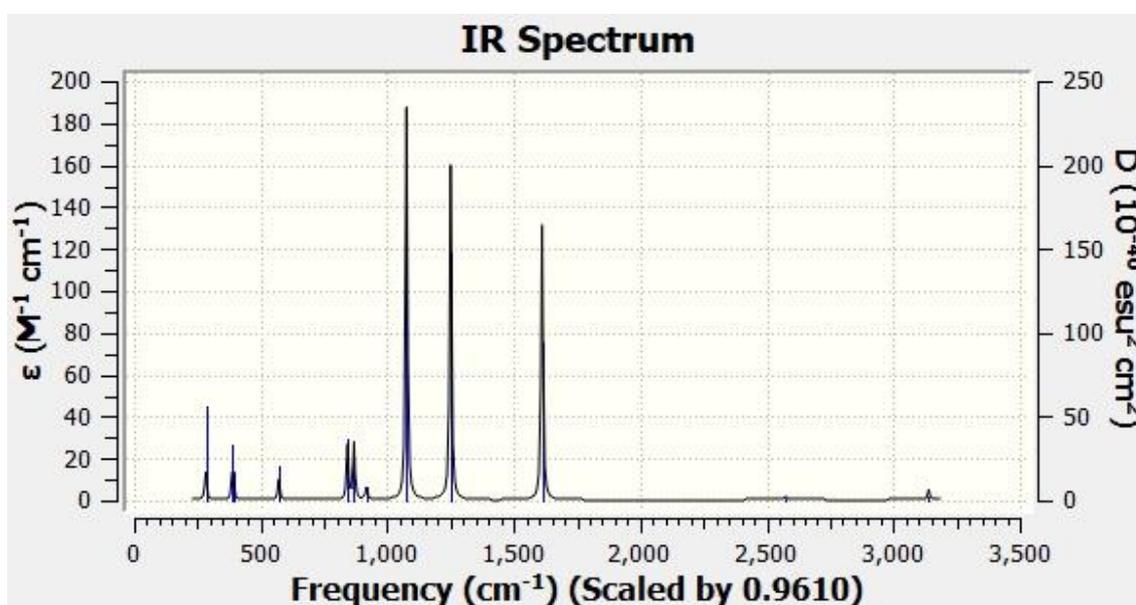


**Figura 15.-** Espectro de vibración del 2-propino-1-tiol, HCCCSH, S4 a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ.

En la Tabla 28 se indican las frecuencias de vibración (con sus correspondientes intensidades) para el tioderivado ciclopropenotiol,  $c\text{-HC}_3\text{SH}$ . La simulación de su espectro de vibración se presenta en la Figura 16.

**Tabla 28.-** Frecuencias de vibración del ciclopropenotiol,  $c\text{-HC}_3\text{SH}$ , S5 a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ.

Modo	$\omega / \text{cm}^{-1}$	$\omega_{\text{esc}} / \text{cm}^{-1}$	$I / \text{km mol}^{-1}$	Tipo de vibración
1	294	283	4	
2	403	388	3	
3	409	393	2	
4	594	571	3	
5	878	844	8	
6	904	869	8	
7	955	918	2	
8	1120	1076	56	Combinación
9	1301	1250	48	Combinación
10	1677	1612	40	Stretch C=C simétrico
11	2680	2575	1	
12	3268	3140	2	

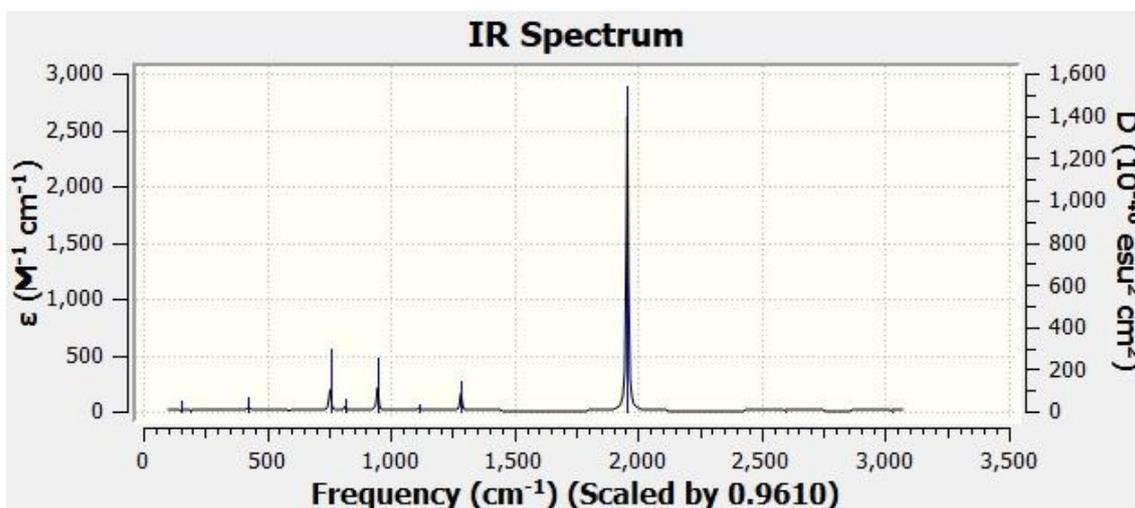


**Figura 16.-** Espectro de vibración del ciclopropenotiol,  $c\text{-HC}_3\text{SH}$ , S5 a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ.

En la Tabla 29 se indican las frecuencias de vibración (con sus correspondientes intensidades) para el tioderivado propadienotiol, C<sub>3</sub>HSH. La simulación de su espectro de vibración se presenta en la Figura 17.

**Tabla 29.-** Frecuencias de vibración del propadienotiol, C<sub>3</sub>HSH, S6 a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ.

Modo	$\omega / \text{cm}^{-1}$	$\omega_{\text{esc}} / \text{cm}^{-1}$	$I / \text{km mol}^{-1}$	Tipo de vibración
1	157	151	2	
2	201	193	0	
3	444	426	3	
4	444	426	8	
5	786	755	58	
6	850	817	13	
7	986	947	63	
8	1159	1114	10	
9	1337	1285	49	
10	2037	1957	788	Stretch C=C
11	2700	2595	2	
12	3148	3025	2	

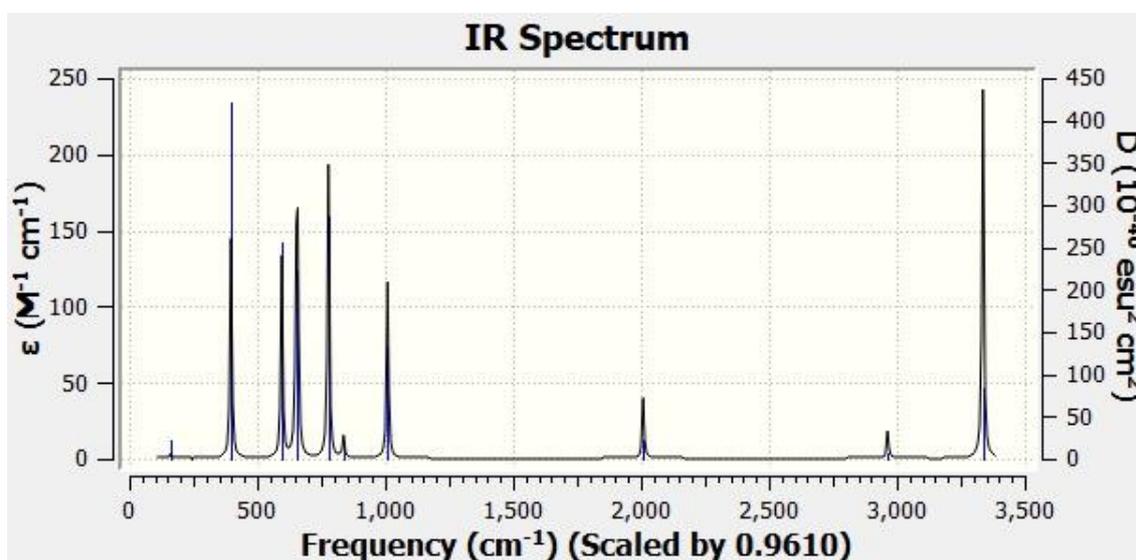


**Figura 17.-** Espectro de vibración del propadienotiol, C<sub>3</sub>HSH, S6 a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ.

En la Tabla 30 se indican las frecuencias de vibración (con sus correspondientes intensidades) para el tioderivado propin metilen tioéter, HCCSCH. La simulación de su espectro de vibración se presenta en la Figura 18.

**Tabla 30.-** Frecuencias de vibración del propin metilen tioéter, HCCSCH, S7 a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ.

Modo	$\omega / \text{cm}^{-1}$	$\omega_{\text{esc}} / \text{cm}^{-1}$	I / km mol <sup>-1</sup>	Tipo de vibración
1	169	163	1	
2	255	245	0	
3	413	397	44	Bend combinación
4	620	596	40	Stretch C-S
5	679	652	34	Bend C-H fuera del plano
6	685	658	38	Bend C-H fuera del plano
7	809	778	58	Bend C-H fuera del plano
8	871	837	4	
9	1050	1009	35	Bend C-H en el plano
10	2090	2008	12	
11	3085	2964	5	
12	3472	3337	73	Stretch H-C≡C



**Figura 18.-** Espectro de vibración del propin metilen tioéter, HCCSCH, S7 a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ.

Al igual que ocurre con los isómeros del propinal, sus tioderivados poseen diferentes espectros en función del sistema que se esté tratando. Así, por ejemplo, el espectro del S1 es mucho más complejo que el espectro del S3. Además, siguen predominando las frecuencias más intensas ya comentadas: aquellas que involucran al enlace C-C, al enlace C-S y al H-C≡C. No obstante, al variar el heteroátomo en el sistema variará consecuentemente su masa reducida y su constante de fuerza. Es por esta razón que, a igualdad de modo normal, la banda espectral del tioderivado aparece a menor frecuencia que la del isómero oxigenado. Por ejemplo, en los sistemas O3 y S3, el modo normal número 10 aparece a  $2105\text{ cm}^{-1}$  en el caso del O3 y a  $2019\text{ cm}^{-1}$  en el caso del S3. Por otra parte, al igual que sucede con las moléculas de fórmula  $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}$  es conveniente aplicar el factor de escala correspondiente al nivel de cálculo empleado para obtener resultados más cercanos a los que es posible encontrar en la bibliografía<sup>33</sup>. Además, se espera que los datos que se suministran en este Trabajo de Fin de Máster sirvan de ayuda para la caracterización estructural de los sistemas restantes mediante espectroscopía del infrarrojo.

#### 4. 4.- Espectros de rotación.

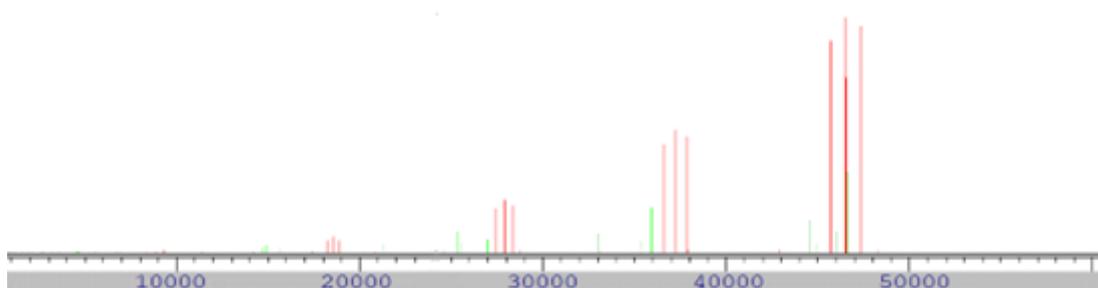
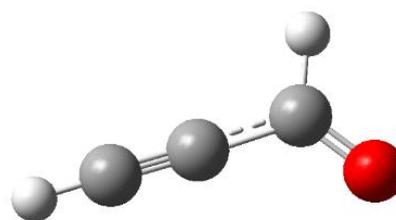
Una de las formas más precisas y fiables de llevar a cabo la caracterización estructural de un sistema molecular es la espectroscopía de rotación. Es bien sabido que una vez determinadas las constantes de rotación moleculares (además de los términos de distorsión centrífuga si los hubiera) queda descrita la estructura del sistema, al ser estas constantes inversamente proporcionales a los momentos de inercia (para moléculas lineales:  $B = \frac{h}{8\pi^2 I_B}$ ), el cual es directamente proporcional a la masa del sistema. No obstante, para llevar a cabo el estudio rotacional de una especie es necesario que esta posea un momento dipolar permanente. Además, poseer únicamente su espectro no es suficiente para lograr su asignación: previamente se han de llevar a cabo simulaciones computacionales de la molécula para tener un punto de partida sobre el que apoyarse en la asignación espectral. Los datos obtenidos en el laboratorio tras la asignación del espectro son de vital importancia para que tanto los espectroscopistas o los astrofísicos puedan detectar a las moléculas candidatas, ya sea en el laboratorio o en el medio interestelar.

En este Trabajo se han obtenido los parámetros rotacionales de cada isómero, es decir, sus constantes de rotación (A, B, C), y sus momentos dipolares, tanto el momento dipolar total como en cada una de las componentes, a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ. Sus respectivos espectros, de 0 GHz a 50 GHz, rango de especial interés para la comunidad astrofísica gracias a las últimas mejoras técnicas de telescopios como el Yebes-40m (Guadalajara) o la instalación de la nueva Banda 1 en el interferómetro ALMA (Chile), se han simulado con el programa SPCAT y el paquete de programas AABS.

En la Tabla 31 se indican las constantes de rotación y momentos dipolares totales y sus componentes del propinal, HCCCHO. La correspondiente simulación de su espectro de rotación se presenta en la Figura 19.

**Tabla 31.-** Constantes de rotación y momentos dipolares totales y sus componentes (valor absoluto) del propinal, HCCCHO, O1 a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ.

<b>A / MHz</b>	68377.3	68035.299	<b>A<sub>exp.</sub><sup>32</sup> / MHz</b>
<b>B / MHz</b>	4810.6	4826.3014	<b>B<sub>exp.</sub><sup>32</sup> / MHz</b>
<b>C / MHz</b>	4494.4	4499.5107	<b>C<sub>exp.</sub><sup>32</sup> / MHz</b>
<b>μ / D</b>	2.8		
<b> μ<sub>a</sub>  / D</b>	2.4		
<b> μ<sub>b</sub>  / D</b>	1.5		
<b> μ<sub>c</sub>  / D</b>	0.0		

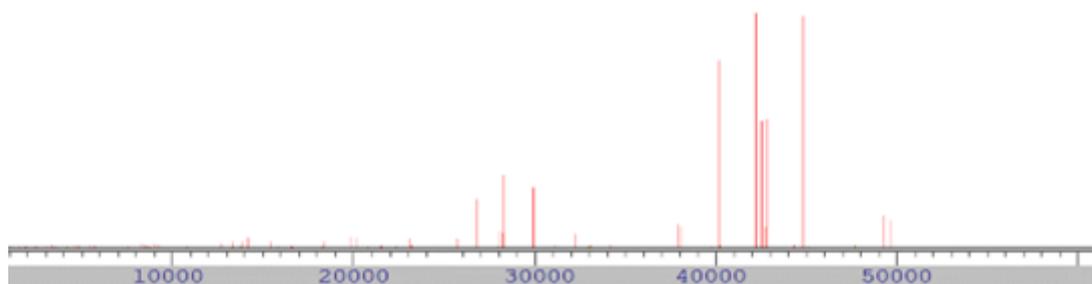
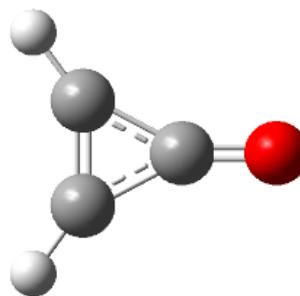


**Figura 19.-** Espectro de rotación del propinal, HCCCHO, O1 (intensidad frente a frecuencia en Hz) a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ.

En la Tabla 32 se indican las constantes de rotación y momentos dipolares totales y sus componentes de la ciclopropenona,  $c\text{-H}_2\text{C}_3\text{O}$ . La correspondiente simulación de su espectro de rotación se presenta en la Figura 20.

**Tabla 32.-** Constantes de rotación y momentos dipolares totales y sus componentes (valor absoluto) de la ciclopropenona,  $c\text{-H}_2\text{C}_3\text{O}$ , O2 a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ.

<b>A / MHz</b>	32181.7	32046.00	<b>A<sub>exp.</sub><sup>32</sup> / MHz</b>
<b>B / MHz</b>	7856.5	7824.95	<b>B<sub>exp.</sub><sup>32</sup> / MHz</b>
<b>C / MHz</b>	6314.9	6280.72	<b>C<sub>exp.</sub><sup>32</sup> / MHz</b>
<b><math>\mu</math> / D</b>	4.4		
<b><math> \mu_a </math> / D</b>	4.4		
<b><math> \mu_b </math> / D</b>	0.0		
<b><math> \mu_c </math> / D</b>	0.0		

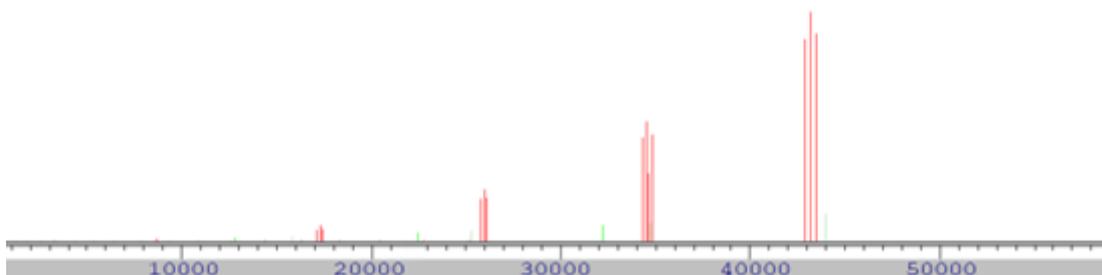
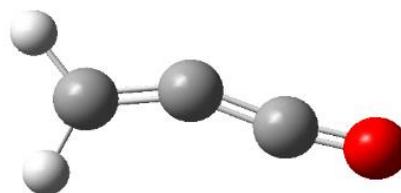


**Figura 20.-** Espectro de rotación de la ciclopropenona,  $c\text{-H}_2\text{C}_3\text{O}$ , O2 (intensidad frente a frecuencia en Hz) a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ.

En la Tabla 33 se indican las constantes de rotación y momentos dipolares totales y sus componentes de la propadienona,  $H_2C_3O$ . La correspondiente simulación de su espectro de rotación se presenta en la Figura 21.

**Tabla 33.-** Constantes de rotación y momentos dipolares totales y sus componentes (valor absoluto) de la propadienona,  $H_2C_3O$ , O3 a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ.

<b>A / MHz</b>	155961.3	143807	<b>A<sub>exp.</sub><sup>32</sup> / MHz</b>
<b>B / MHz</b>	4381.8	4387.047	<b>B<sub>exp.</sub><sup>32</sup> / MHz</b>
<b>C / MHz</b>	4262.1	4258.119	<b>C<sub>exp.</sub><sup>32</sup> / MHz</b>
<b><math>\mu</math> / D</b>	2.4		
<b><math> \mu_a </math> / D</b>	2.2		
<b><math> \mu_b </math> / D</b>	0.8		
<b><math> \mu_c </math> / D</b>	0.0		

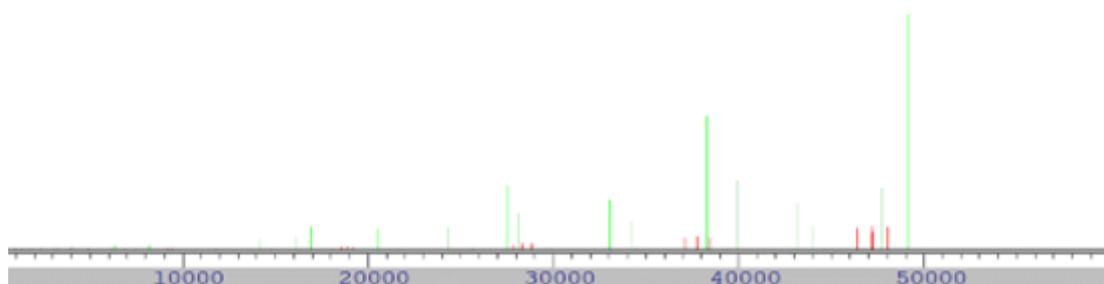
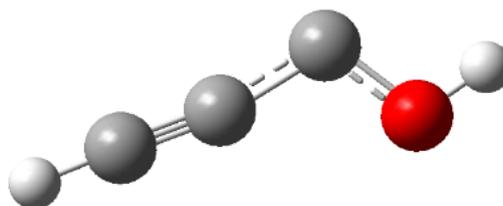


**Figura 21.-** Espectro de rotación de la propadienona,  $H_2C_3O$ , O3 (intensidad frente a frecuencia en Hz) a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ.

En la Tabla 34 se indican las constantes de rotación y momentos dipolares totales y sus componentes del 2-propin-1-ol, HCCCOH. La correspondiente simulación de su espectro de rotación se presenta en la Figura 22.

**Tabla 34.-** Constantes de rotación y momentos dipolares totales y sus componentes (valor absoluto) del 2-propin-1-ol, HCCCOH, O4 a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ.

<b>A / MHz</b>	67747.9
<b>B / MHz</b>	4886.4
<b>C / MHz</b>	4557.7
<b><math>\mu</math> / D</b>	1.0
<b><math> \mu_a </math> / D</b>	0.3
<b><math> \mu_b </math> / D</b>	1.0
<b><math> \mu_c </math> / D</b>	0.0

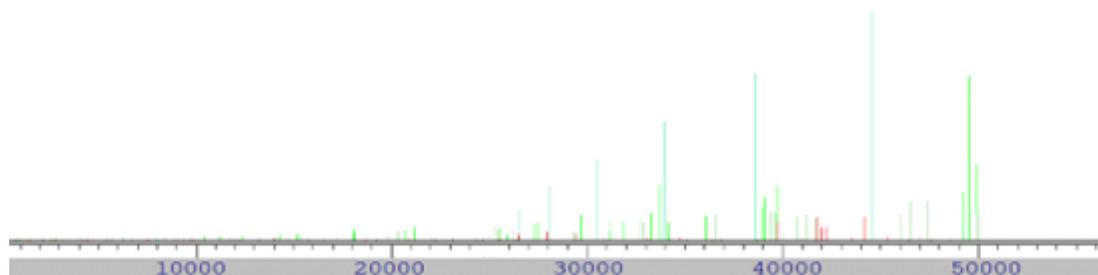
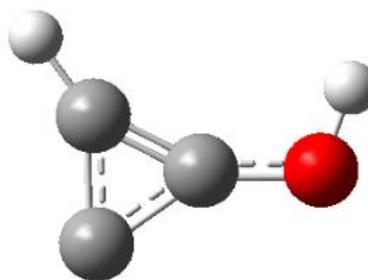


**Figura 22.-** Espectro de rotación del 2-propin-1-ol, HCCCOH, O4 (intensidad frente a frecuencia en Hz) a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ.

En la Tabla 35 se indican las constantes de rotación y momentos dipolares totales y sus componentes del ciclopropenol,  $c\text{-HC}_3\text{OH}$ . La correspondiente simulación de su espectro de rotación se presenta en la Figura 23.

**Tabla 35.-** Constantes de rotación y momentos dipolares totales y sus componentes (valor absoluto) del ciclopropenol,  $c\text{-HC}_3\text{OH}$ , O5 a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ.

<b>A / MHz</b>	32807.6
<b>B / MHz</b>	7734.0
<b>C / MHz</b>	6258.6
<b><math>\mu</math> / D</b>	4.8
<b><math> \mu_a </math> / D</b>	1.8
<b><math> \mu_b </math> / D</b>	4.5
<b><math> \mu_c </math> / D</b>	0.0

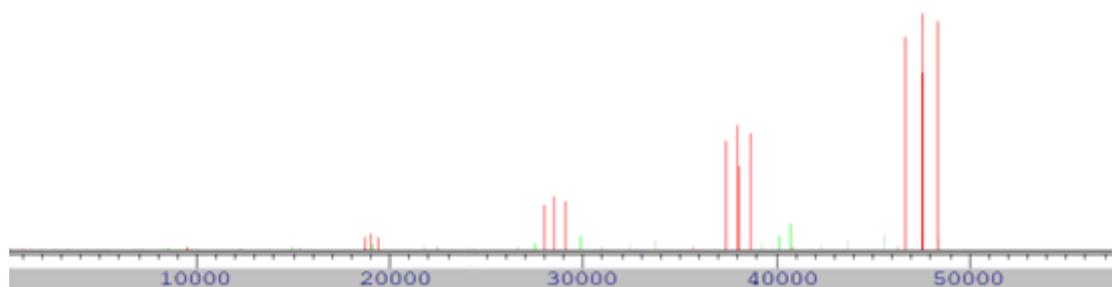
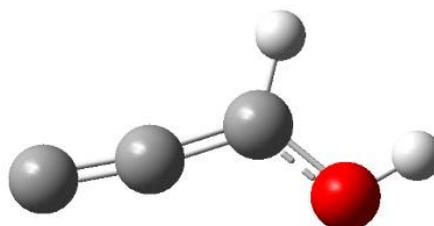


**Figura 23.-** Espectro de rotación del ciclopropenol,  $c\text{-HC}_3\text{OH}$ , O5 (intensidad frente a frecuencia en Hz) a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ.

En la Tabla 36 se indican las constantes de rotación y momentos dipolares totales y sus componentes del propadienol,  $C_3HOH$ . La correspondiente simulación de su espectro de rotación se presenta en la Figura 24.

**Tabla 36.-** Constantes de rotación y momentos dipolares totales y sus componentes (valor absoluto) del propadienol,  $C_3HOH$ , O6 a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ.

<b>A / MHz</b>	66211.6
<b>B / MHz</b>	4924.0
<b>C / MHz</b>	4583.2
<b><math>\mu</math> / D</b>	6.5
<b><math> \mu_a </math> / D</b>	5.9
<b><math> \mu_b </math> / D</b>	2.5
<b><math> \mu_c </math> / D</b>	0.0

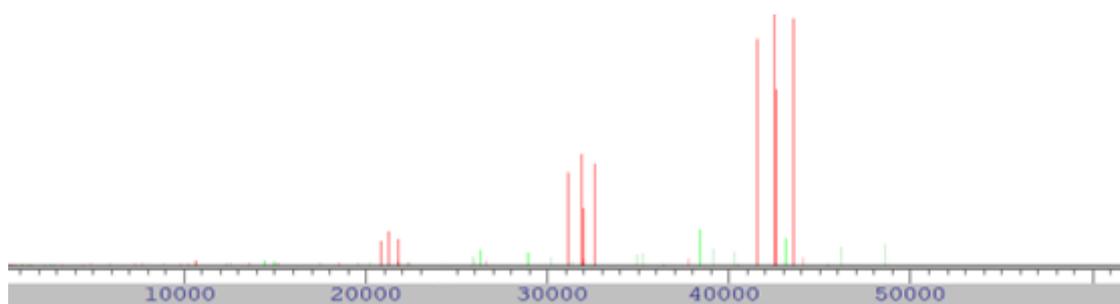
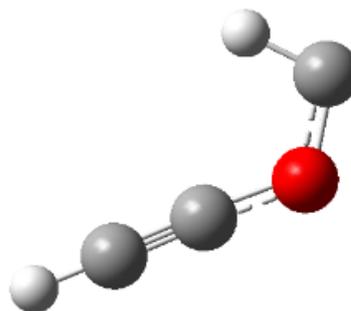


**Figura 24.-** Espectro de rotación del propadienol,  $C_3HOH$ , O6 (intensidad frente a frecuencia en Hz) a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ.

En la Tabla 37 se indican las constantes de rotación y momentos dipolares totales y sus componentes del propin metilen éter, HCCOCH. La correspondiente simulación de su espectro de rotación se presenta en la Figura 25.

**Tabla 37.-** Constantes de rotación y momentos dipolares totales y sus componentes (valor absoluto) del propin metilen éter, HCCOCH, O7 a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ.

<b>A / MHz</b>	58182.0
<b>B / MHz</b>	5561.6
<b>C / MHz</b>	5076.4
<b><math>\mu</math> / D</b>	2.7
<b><math> \mu_a </math> / D</b>	2.5
<b><math> \mu_b </math> / D</b>	1.1
<b><math> \mu_c </math> / D</b>	0.0

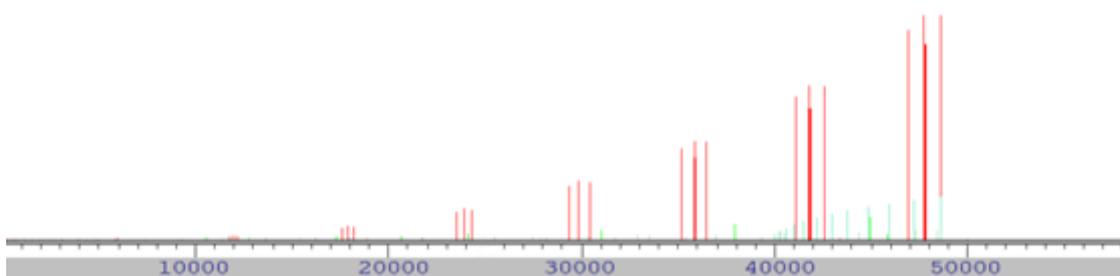
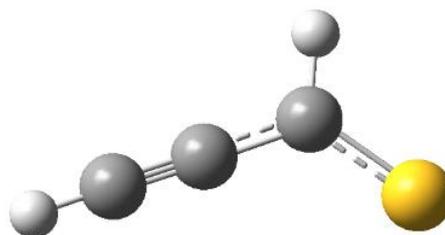


**Figura 25.-** Espectro de rotación del propin metilen éter, HCCOCH, O7 (intensidad frente a frecuencia en Hz) a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ.

En la Tabla 38 se indican las constantes de rotación y momentos dipolares totales y sus componentes del propinotial, HCCCHS. La correspondiente simulación de su espectro de rotación se presenta en la Figura 26.

**Tabla 38.-** Constantes de rotación y momentos dipolares totales y sus componentes (valor absoluto) del propinotial, HCCCHS, S1 a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ.

<b>A / MHz</b>	42929.9	42652.0263	<b>A<sub>exp.</sub><sup>33</sup> / MHz</b>
<b>B / MHz</b>	3090.6	3109.38231	<b>B<sub>exp.</sub><sup>33</sup> / MHz</b>
<b>C / MHz</b>	2883.1	2894.26571	<b>C<sub>exp.</sub><sup>33</sup> / MHz</b>
<b>μ / D</b>	1.9		
<b> μ<sub>a</sub>  / D</b>	1.8		
<b> μ<sub>b</sub>  / D</b>	0.7		
<b> μ<sub>c</sub>  / D</b>	0.0		

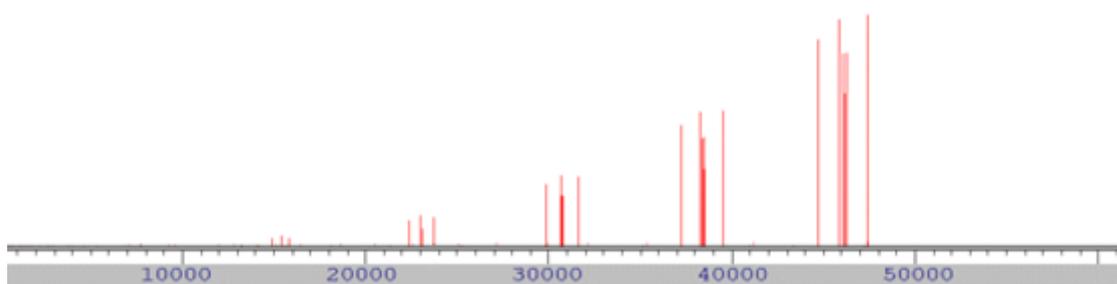
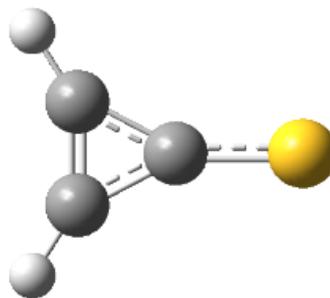


**Figura 26.-** Espectro de rotación del propinotial, HCCCHS, S1 (intensidad frente a frecuencia en Hz) a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ.

En la Tabla 39 se indican las constantes de rotación y momentos dipolares totales y sus componentes de la ciclopropenotona,  $c\text{-H}_2\text{C}_3\text{S}$ . La correspondiente simulación de su espectro de rotación se presenta en la Figura 27.

**Tabla 39.-** Constantes de rotación y momentos dipolares totales y sus componentes (valor absoluto) de la ciclopropenotona,  $c\text{-H}_2\text{C}_3\text{S}$ , S2 a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ.

<b>A / MHz</b>	32226.4	31972.176	<b>A<sub>th.</sub><sup>33</sup> / MHz</b>
<b>B / MHz</b>	4069.4	4020.302	<b>B<sub>th.</sub><sup>33</sup> / MHz</b>
<b>C / MHz</b>	3613.2	3571.241	<b>C<sub>th.</sub><sup>33</sup> / MHz</b>
<b><math>\mu</math> / D</b>	4.8		
<b><math> \mu_a </math> / D</b>	4.8		
<b><math> \mu_b </math> / D</b>	0.0		
<b><math> \mu_c </math> / D</b>	0.0		

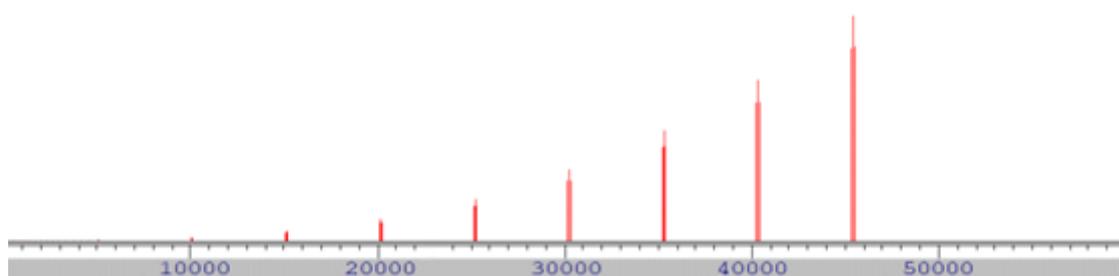
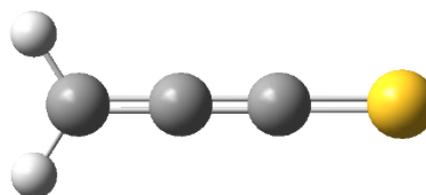


**Figura 27.-** Espectro de rotación de la ciclopropenotona,  $c\text{-H}_2\text{C}_3\text{S}$ , S2 (intensidad frente a frecuencia en Hz) a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ.

En la Tabla 40 se indican las constantes de rotación y momentos dipolares totales y sus componentes de la propadienotona,  $H_2C_3S$ . La correspondiente simulación de su espectro de rotación se presenta en la Figura 28.

**Tabla 40.-** Constantes de rotación y momentos dipolares totales y sus componentes (valor absoluto) de la propadienotona,  $H_2C_3S$ , S3 a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ.

<b>A / MHz</b>	292496.1	328500	<b>A<sub>exp.</sub><sup>33</sup> / MHz</b>
<b>B / MHz</b>	2531.9	2539.276	<b>B<sub>exp.</sub><sup>33</sup> / MHz</b>
<b>C / MHz</b>	2510.2	2515.681	<b>C<sub>exp.</sub><sup>33</sup> / MHz</b>
<b><math>\mu</math> / D</b>	2.2		
<b><math> \mu_a </math> / D</b>	2.2		
<b><math> \mu_b </math> / D</b>	0.0		
<b><math> \mu_c </math> / D</b>	0.0		

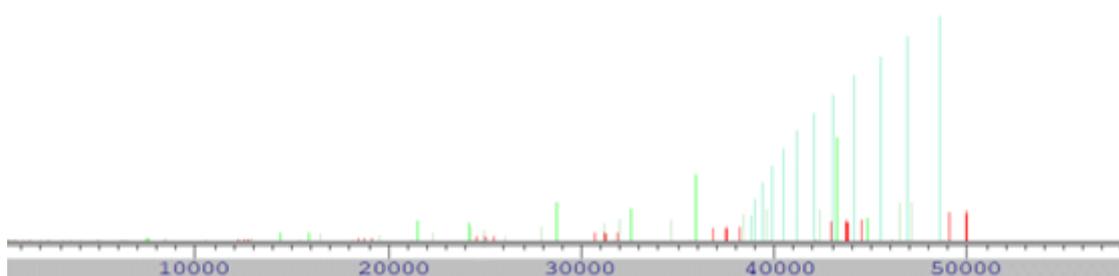
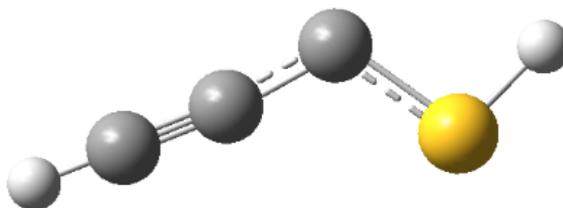


**Figura 28.-** Espectro de rotación de la propadienotona,  $H_2C_3S$ , S3 (intensidad frente a frecuencia en Hz) a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ.

En la Tabla 41 se indican las constantes de rotación y momentos dipolares totales y sus componentes del 2-propino-1-tiol, HCCCSH. La correspondiente simulación de su espectro de rotación se presenta en la Figura 29.

**Tabla 41.-** Constantes de rotación y momentos dipolares totales y sus componentes (valor absoluto) del 2-propino-1-tiol, HCCCSH, S4 a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ.

<b>A / MHz</b>	41775.5
<b>B / MHz</b>	3242.3
<b>C / MHz</b>	3008.8
<b><math>\mu</math> / D</b>	1.4
<b><math> \mu_a </math> / D</b>	0.5
<b><math> \mu_b </math> / D</b>	1.3
<b><math> \mu_c </math> / D</b>	0.0

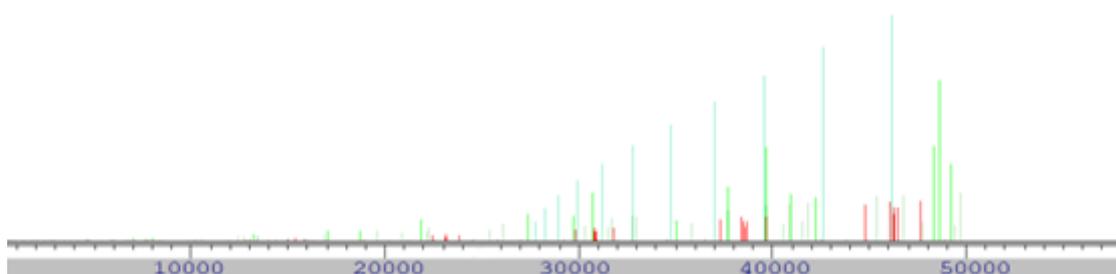
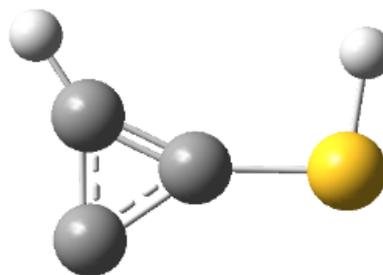


**Figura 29.-** Espectro de rotación del 2-propino-1-tiol, HCCCSH, S4 (intensidad frente a frecuencia en Hz) a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ.

En la Tabla 42 se indican las constantes de rotación y momentos dipolares totales y sus componentes del ciclopropenotiol,  $c\text{-HC}_3\text{SH}$ . La correspondiente simulación de su espectro de rotación se presenta en la Figura 30.

**Tabla 42.-** Constantes de rotación y momentos dipolares totales y sus componentes (valor absoluto) del ciclopropenotiol,  $c\text{-HC}_3\text{SH}$ , S5 a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ.

<b>A / MHz</b>	31378.1
<b>B / MHz</b>	4088.2
<b>C / MHz</b>	3617.0
<b><math>\mu</math> / D</b>	4.1
<b><math> \mu_a </math> / D</b>	1.7
<b><math> \mu_b </math> / D</b>	3.8
<b><math> \mu_c </math> / D</b>	0.0

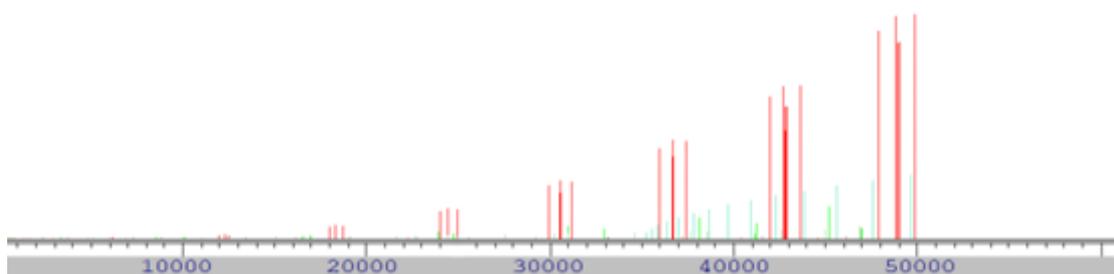
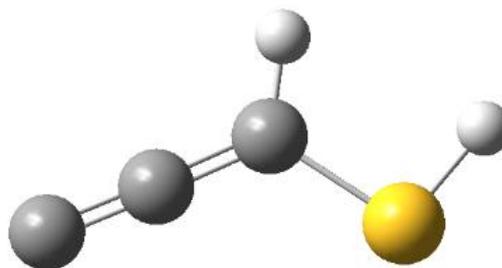


**Figura 30.-** Espectro de rotación del ciclopropenotiol,  $c\text{-HC}_3\text{SH}$ , S5 (intensidad frente a frecuencia en Hz) a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ.

En la Tabla 43 se indican las constantes de rotación y momentos dipolares totales y sus componentes del propadienotiol,  $C_3HSH$ . La correspondiente simulación de su espectro de rotación se presenta en la Figura 31.

**Tabla 43.-** Constantes de rotación y momentos dipolares totales y sus componentes (valor absoluto) del propadienotiol,  $C_3HSH$ , S6 a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ.

<b>A / MHz</b>	38193.2
<b>B / MHz</b>	3179.4
<b>C / MHz</b>	2935.1
<b><math>\mu</math> / D</b>	5.8
<b><math> \mu_a </math> / D</b>	5.2
<b><math> \mu_b </math> / D</b>	2.5
<b><math> \mu_c </math> / D</b>	0.0

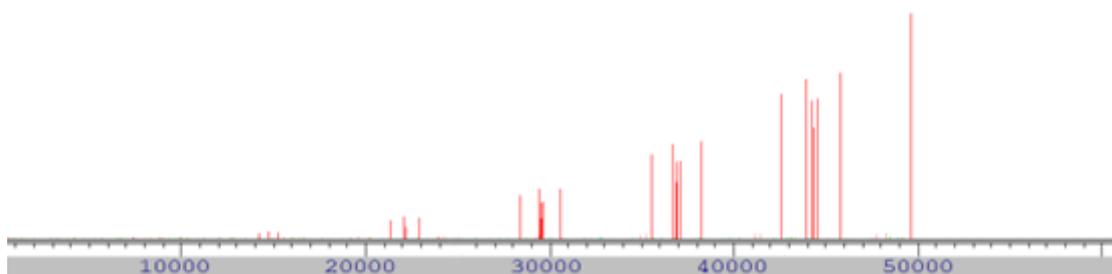
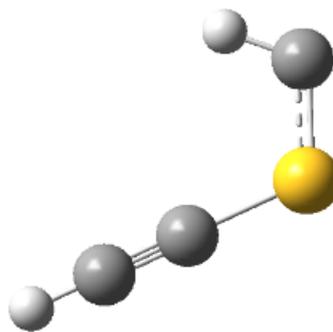


**Figura 31.-** Espectro de rotación del propadienotiol,  $C_3HSH$ , S6 (intensidad frente a frecuencia en Hz) a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ.

En la Tabla 44 se indican las constantes de rotación y momentos dipolares totales y sus componentes del propin metilen tioéter, HCCSCH. La correspondiente simulación de su espectro de rotación se presenta en la Figura 32.

**Tabla 44.-** Constantes de rotación y momentos dipolares totales y sus componentes (valor absoluto) del propin metilen tioéter, HCCSCH, S7 a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ.

<b>A / MHz</b>	25330.2
<b>B / MHz</b>	3957.0
<b>C / MHz</b>	3422.3
<b><math>\mu</math> / D</b>	2.8
<b><math> \mu_a </math> / D</b>	2.8
<b><math> \mu_b </math> / D</b>	0.2
<b><math> \mu_c </math> / D</b>	0.0



**Figura 32.-** Espectro de rotación del propin metilen tioéter, HCCSCH, S7 (intensidad frente a frecuencia en Hz) a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ.

Todos los sistemas estudiados se tratan de trompos asimétricos desde un punto de vista rotacional, ya que poseen tres constantes de rotación diferentes (aunque en algún caso B y C son muy similares entre sí, como en el caso del S3). Además, la gran mayoría de estas moléculas tienen un mayor carácter prolata, salvo los ciclos, que poseen un mayor carácter oblate.

Para que exista transición rotacional, una de las reglas de selección es que la molécula posea momento dipolar permanente. Además, las restantes reglas de selección involucran al número cuántico  $J$  y a las proyecciones  $K_{+1}$  y  $K_{-1}$ . De esta manera, existirán tres tipos de transiciones rotacionales: transiciones de tipo  $a$ , de tipo  $b$  y de tipo  $c$ . Como en todos los sistemas el momento dipolar en la componente  $c$  es nula, no existirán transiciones de tipo  $c$  en el espectro. Así, únicamente aparecerán transiciones de tipo  $a$  (caracterizadas por la variación en los números cuánticos  $J$  de más menos una unidad y variaciones en  $K_{+1}$ , las cuales aparecen en rojo en los espectros simulados) y/o de tipo  $b$  (caracterizadas por la variación en las proyecciones  $K_{+1}$  y  $K_{-1}$ , las cuales aparecen como líneas verdes en el espectro). Como ejemplo, en el caso de moléculas altamente prolates con una componente de tipo  $a$  predominante, es de esperar una asignación prácticamente inmediata, ya que los grupos de líneas que aparecen en su espectro surgen a frecuencia prácticamente constante (ver Figura 28).

Además, se puede comprobar que la intensidad de las transiciones rotacionales aumenta cuando lo hace la frecuencia hasta llegar al máximo poblacional (distribución de poblaciones de Maxwell-Boltzmann). A partir de este máximo, la población en los sucesivos niveles comenzará a disminuir y, consecuentemente, disminuirá también la intensidad de las transiciones correspondientes. En el caso de los sistemas estudiados este máximo parece no estar cubierto por el rango espectral escogido (0-50 GHz).

Por otra parte, las constantes de rotación obtenidas empleando el nivel de cálculo CCSD/aug-cc-pVTZ se correlacionan en gran medida con las constantes experimentales que ha sido posible consultar en la bibliografía<sup>32, 33</sup>.

A la vista de los resultados se ha optado además por calcular el factor de escala de las constantes de rotación al nivel de cálculo CCSD/aug-cc-pVTZ para cada uno de los sistemas de los que se posee información experimental, dividiendo el valor predicho por el nivel de cálculo empleado entre su valor experimental. Los resultados se pueden observar en la Tablas 45-47.

**Tabla 45.-** Factores de escala de las constantes de rotación A al nivel de cálculo CCSD/aug-cc-pVTZ para cada uno de los sistemas de los que se posee información experimental.

Sistema	A <sub>th.</sub> / MHz	A <sub>exp.</sub> / MHz	Factor
<b>O1</b>	68377.3	68035.299	1.005
<b>O2</b>	32181.7	32046	1.004
<b>O3</b>	155961.3	143807	1.085
<b>S1</b>	42929.9	42652.0263	1.007
<b>S3</b>	292496.1	328500	0.890

**Tabla 46.-** Factores de escala de las constantes de rotación B al nivel de cálculo CCSD/aug-cc-pVTZ para cada uno de los sistemas de los que se posee información experimental.

Sistema	B <sub>th.</sub> / MHz	B <sub>exp.</sub> / MHz	Factor
<b>O1</b>	4810.6	4826.3014	0.997
<b>O2</b>	7856.5	7824.95	1.004
<b>O3</b>	4381.8	4387.047	0.999
<b>S1</b>	3090.6	3109.38231	0.994
<b>S3</b>	2531.9	2539.276	0.997

**Tabla 47.-** Factores de escala de las constantes de rotación C al nivel de cálculo CCSD/aug-cc-pVTZ para cada uno de los sistemas de los que se posee información experimental.

Sistema	C <sub>th.</sub> / MHz	C <sub>exp.</sub> / MHz	Factor
<b>O1</b>	4494.4	4499.5107	0.999
<b>O2</b>	6314.9	6280.72	1.005
<b>O3</b>	4262.1	4258.119	1.001
<b>S1</b>	2883.1	2894.26571	0.996
<b>S3</b>	2510.2	2515.681	0.998

Como es notable, los valores que toman cada factor se encuentran muy próximos a la unidad. Además, la mayor desviación del valor experimental se observa en la constante rotacional A en el caso del S3. Este hecho es natural al tratarse de una molécula altamente prolata. Así, el factor de escala promediado global para las constantes rotacionales de estos sistemas a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ es 0.999, lo que quiere decir que la predicción realizada a este nivel de cálculo es bastante acertada.

## 5.- Conclusiones.

En este Trabajo de Fin de Máster se han estudiado computacionalmente una serie de sistemas químicos de fórmula molecular  $C_3H_2O$  y  $C_3H_2S$  empleando cuatro niveles de cálculo. De ellos, tres se enmarcan en una metodología DFT (B3LYP-D3BJ/6-311++G(d,p), B3LYP-D3BJ/aug-cc-pVTZ y B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ) y el restante en una metodología de agregados acoplados (CCSD/aug-cc-pVTZ).

Así, en primer lugar, se ha estudiado la estabilidad relativa de los isómeros de fórmula molecular  $C_3H_2O$  y  $C_3H_2S$  en cada nivel de cálculo. De los siete isómeros del sistema que contiene oxígeno la molécula predicha como más estable es la propadienona (isómero O3). Esto ocurre para los tres niveles de cálculo DFT, ya que si se atiende a los resultados del nivel CCSD/aug-cc-pVTZ se obtiene como sistema más estable al propinal (isómero O1). Cabe indicar que el propinal ha sido ya detectado en el medio interestelar pero la propadienona no. Por otra parte, para los isómeros de fórmula molecular  $C_3H_2S$  la propadienotona (isómero S3) es el tioderivado del propinal más estable a todos los niveles de cálculo empleados. El resultado pone de manifiesto que el isómero más estable es el que ha sido detectado en el espacio.

Por otra parte, se han estudiado los espectros de vibración tras realizar un cálculo de frecuencias de cada uno de los isómeros de fórmula molecular  $C_3H_2O$  y  $C_3H_2S$ .

Finalmente, para todos los isómeros estudiados se han obtenido y simulado todos sus los parámetros geométricos, obteniéndose sus constantes de rotación, a partir de las cuales y, teniendo en cuenta también sus momentos dipolares, se ha predicho sus correspondientes espectros de microondas. Para aquellos sistemas de los que se poseía información experimental se ha calculado además su factor de escala a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ, el cual toma un valor muy cercano a la unidad, por lo que las predicciones a este nivel de cálculo son altamente realistas.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en este Trabajo, se puede afirmar que existe un isómero del propinal de baja energía, la propadienona, situado tan sólo a 1.31 kcal/mol a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ del isómero más estable. Cabe indicar que la propadienona no ha sido detectado en el medio interestelar hasta la fecha, siendo este isómero el más

estable empleando la metodología DFT. Por tanto, se propone a la propadienona como molécula de interés para realizar estudios astrofísicos. Por otra parte, atendiendo a sus tioderivados, el más estable es la propadienotona a todos los niveles de cálculo. No obstante, la ciclopropenotona se encuentra apenas a 7 kcal/mol de energía relativa de la propadienotona, por lo que se propone también como candidata a ser detectada en el espacio.

## 6.- Bibliografía.

- [1] L. Spitzer, “Physical Processes in the Interstellar Medium”, John Wiley & Sons, New York, 1978.
- [2] [Carved by massive stars | ESO](#) visitada por última vez el día 04/06/2023.
- [3] B. A. McGuire, “2021 Census of Interstellar, Circumstellar, Extragalactic, Protoplanetary Disk, and Exoplanetary Molecules”, The Astrophysical Journal Supplement Series, 259:30 (51pp), 2022.
- [4] W. F. Wall, A. Carraminana, L. Carrasco, P. F. Goldsmith, “Millimeter-wave Astronomy: Molecular Chemistry & Physics in Space”, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1999.
- [5] V. M. Rivilla, I. Jimenez-Serra, J. Martín-Pintado, M. A. Requena-Torres, “Discovery in space of ethanolamine, the simplest phospholipid head group”, Proceedings of the National Academy of Sciences, 118 (22), 2021.
- [6] R. Fuentetaja, C. Cabezas, M. Agundez, B. Tercero, N. Marcelino, J. R. Pardo, P. de Vicente, J. Cernicharo, “Discovery of  $\text{CH}_2\text{CCHC}_4\text{H}$  and a rigorous detection of  $\text{CH}_2\text{CCHC}_3\text{N}$  in TMC-1 with the QUIJOTE line survey”, Astronomy & Astrophysics, 663, L3, 2022.
- [7] J. Szczepanski, M. Vala, “Vibrational spectroscopy of interstellar molecules”. European Physical Journal Special Topics, 144, 27–40, 2007.
- [8] W. Song, A. Maris, V. M. Rivilla, F. Fortuna, L. Evangelisti, D. Lv, L. Rodríguez-Almeida, I. Jiménez-Serra, J. Martín-Pintado, S. Melandri, “Micro- and millimeter-wave spectra of five conformers of cysteamine and their interstellar search”, Astronomy & Astrophysics, 661, A129, 2022.
- [9] [Millimeter/Submillimeter-Wave Spectrometers \(arizona.edu\)](#) visitada por última vez el día 04/06/2023.

- [10] [molecules \[CDMS classic documentation\] \(uni-koeln.de\)](#) visitada por última vez el día 11/06/2023.
- [11] W. M. Irvine, R. D. Brown, D. M. Cragg, P. Friberg, P. D. Godfrey, N. Kaifu, H. E. Matthews, M. Ohishi, H. Suzuki, H. Takeo, “A new interstellar polyatomic molecule: detection of propynal in the cold cloud TMC-1”, *The Astrophysical Journal*, 335 (2), 89–93, 1988.
- [12] J. M. Hollis, A. J. Remijan, P. R. Jewell, F. J. Lovas, “Cyclopropenone (c-H<sub>2</sub>C<sub>3</sub>O): A New Interstellar Ring Molecule”, *The Astrophysical Journal*, 642, 933 – 939, 2006.
- [13] J. Cernicharo, C. Cabezas, M. Agúndez, B. Tercero, J. R. Pardo, N. Marcelino, J. D. Gallego, F. Tercero, J. A. López-Pérez, P. de Vicente. “TMC-1, the starless core sulfur factory: Discovery of NCS, HCCS, H<sub>2</sub>CCS, H<sub>2</sub>CCCS, and C<sub>4</sub>S and detection of C<sub>5</sub>S”. *Astronomy & Astrophysics*, 648, L3, 2021.
- [14] J. Cernicharo, C. Cabezas, Y. Endo, M. Agúndez, B. Tercero, J. R. Pardo, N. Marcelino, P. de Vicente, “The sulphur saga in TMC-1: Discovery of HCSCN and HCSCCH”, *Astronomy & Astrophysics*, 650, L14, 2021.
- [15] C. Cabezas, J. Pardo, M. Agúndez, B. Tercero, N. Marcelino, Y. Endo, M. Guélin, P. Vicente, J. Cernicharo, “Discovery of two metallic cyanoacetylides in IRC+10216: HMgCCCN and NaCCCN”, *Astronomy & Astrophysics*. 672, 2023.
- [16] W. Duley, A. Hu, “Fullerenes and Proto-fullerenes in Interstellar Carbon Dust”, *The Astrophysical Journal Letters*, 745, L11, 2012.
- [17] E. Herbst, “The Chemistry of Interstellar Space”, *Angewandte Chemie International Edition*, 29, 595-608, 1990.
- [18] M. Orió, D. A. Pantazis, F. Neese, “Density Functional Theory”, *Photosynthesis Research*, 443–453, 2009.

- [19] M. Bockstedte, A. Kley, J. Neugebauer, M. Scheffler, “Density-Functional Theory Calculations for Poly-Atomic Systems: Electronic Structure, Static and Elastic Properties and Ab Initio Molecular Dynamics”, *Computer Physics Communications*, 107 (1–3), 187–222, 1997.
- [20] C. J. Cramer, “Essentials of Computational Chemistry”, John Wiley & Sons Ltd, 2004.
- [21] D. J. Singh, L. Nordstrom, “Density Functional Theory and Methods. In Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method”, Springer US, 5–21, 1994.
- [22] S. Grimme, “Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation”, *Journal of Chemical Physics*, 124 (3), 2006.
- [23] L. Goerigk, S. Grimme, “Efficient and Accurate Double-Hybrid-Meta-GGA Density Functionals—Evaluation with the Extended GMTKN30 Database for General Main Group Thermochemistry, Kinetics, and Noncovalent Interactions,” *Journal of Chemical Theory and Computation*, 7, 291-309, 2011.
- [24] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, “A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu”, *Journal of Chemical Physics*, 132, 2010.
- [25] G. D. Purvis, R. J. Bartlett, “A full coupled-cluster singles and doubles model: The inclusion of disconnected triples”, *Journal of Chemical Physics*, 76 (4), 1910–1918, 1982.
- [26] G. E. Scuseria, C. L. Janssen, H. F. Schaefer, “An efficient reformulation of the closed-shell coupled cluster single and double excitation (CCSD) equations”, *Journal of Chemical Physics*, 89 (12), 7382–7387, 1988.
- [27] P. Atkins, J. de Paula, “Química Física”, 8th ed., Editorial Médica Panamericana, 2008.
- [28] T. H. Dunning, “Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I.

The atoms boron through neon and hydrogen”, *Journal of Chemical Physics*, 90 (2), 1007–1023, 1989.

[29] Gaussian 16, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.

[30] [PROSPE - Programs for ROtational SPEctroscopy \(ifpan.edu.pl\)](http://ifpan.edu.pl) visitada por última vez el 16/06/2023.

[31] Chemcraft - graphical software for visualization of quantum chemistry computations. Version 1.8, build 648. <https://www.chemcraftprog.com>.

[32] X. Song, M. Wang, C. Yang, Y. Liu, S. Ma, W. Pang, “The molecular structure and spectroscopic properties of C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O and its isomers: An ab initio study”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 265, 2021

[33] X. Song, M. Wang, C. Yang, W. Pang, Y. Li, “The molecular structure, spectroscopic properties and partition functions of C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>S isomers: An ab initio study”, *Computational and Theoretical Chemistry*, 1217, 2022

[34] [CCCBDB listing of precalculated vibrational scaling factors \(nist.gov\)](http://cccbdb.nist.gov) visitada por última vez el día 11/06/2023.

## 7.- Índice de Figuras.

<b>Figura 1.-</b> Nube NGC 6357, localizada en la constelación de Escorpio <sup>2</sup> .	4
<b>Figura 2.-</b> El estudio de los sistemas moleculares en espectrómetros de rotación en la región de milimétricas <sup>9</sup> proporciona información esencial para la asignación y detección de los mismos en el espacio.	5
<b>Figura 3.-</b> Estructura de los isómeros estudiados de fórmula C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O.	13
<b>Figura 4.-</b> Estructura de los isómeros estudiados de fórmula C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> S.	13
<b>Figura 5.-</b> Espectro de vibración del propinal, HCCCHO, O1 a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ.	29
<b>Figura 6.-</b> Espectro de vibración de la ciclopropenona, c- H <sub>2</sub> C <sub>3</sub> O, O2 a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ.	30
<b>Figura 7.-</b> Espectro de vibración de la propadienona, H <sub>2</sub> C <sub>3</sub> O, O3 a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ.	31
<b>Figura 8.-</b> Espectro de vibración del 2-propin-1-ol, HCCCOH, O4 a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ.	32
<b>Figura 9.-</b> Espectro de vibración del ciclopropenol, c-HC <sub>3</sub> OH, O5 a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ.	33
<b>Figura 10.-</b> Espectro de vibración del propadienol, C <sub>3</sub> HOH, O6 a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ.	34
<b>Figura 11.-</b> Espectro de vibración del propin metilen éter, HCCOCH, O7 a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ.	35
<b>Figura 12.-</b> Espectro de vibración del propinotial, HCCCHS, S1 a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ.	36
<b>Figura 13.-</b> Espectro de vibración de la ciclopropenotona, c-H <sub>2</sub> C <sub>3</sub> S, S2 a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ.	37
<b>Figura 14.-</b> Espectro de vibración de la propadienotona, H <sub>2</sub> C <sub>3</sub> S, isómero S3 a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ.	38
<b>Figura 15.-</b> Espectro de vibración del 2-propino-1-tiol, HCCCSH, S4 a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ.	39
<b>Figura 16.-</b> Espectro de vibración del ciclopropenotiol, c-HC <sub>3</sub> SH, S5 a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ.	40

<b>Figura 17.-</b> Espectro de vibración del propadienotiol, C <sub>3</sub> HSH, S6 a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ.....	41
<b>Figura 18.-</b> Espectro de vibración del propin metilen tioéter, HCCSCH, S7 a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ. ....	42
<b>Figura 19.-</b> Espectro de rotación del propinal, HCCCHO, O1 (intensidad frente a frecuencia en Hz) a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ.....	45
<b>Figura 20.-</b> Espectro de rotación de la ciclopropenona, c-H <sub>2</sub> C <sub>3</sub> O, O2 (intensidad frente a frecuencia en Hz) a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ. ....	46
<b>Figura 21.-</b> Espectro de rotación de la propadienona, H <sub>2</sub> C <sub>3</sub> O, O3 (intensidad frente a frecuencia en Hz) a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ. ....	47
<b>Figura 22.-</b> Espectro de rotación del 2-propin-1-ol, HCCCOH, O4 (intensidad frente a frecuencia en Hz) a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ. ....	48
<b>Figura 23.-</b> Espectro de rotación del ciclopropenol, c-HC <sub>3</sub> OH, O5 (intensidad frente a frecuencia en Hz) a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ. ....	49
<b>Figura 24.-</b> Espectro de rotación del propadienol, C <sub>3</sub> HOH, O6 (intensidad frente a frecuencia en Hz) a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ.....	50
<b>Figura 25.-</b> Espectro de rotación del propin metilen éter, HCCOCH, O7 (intensidad frente a frecuencia en Hz) a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ. ....	51
<b>Figura 26.-</b> Espectro de rotación del propinotial, HCCCHS, S1 (intensidad frente a frecuencia en Hz) a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ.....	52
<b>Figura 27.-</b> Espectro de rotación de la ciclopropenotiona, c-H <sub>2</sub> C <sub>3</sub> S, S2 (intensidad frente a frecuencia en Hz) a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ. ....	53
<b>Figura 28.-</b> Espectro de rotación de la propadienotiona, H <sub>2</sub> C <sub>3</sub> S, S3 (intensidad frente a frecuencia en Hz) a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ.....	54
<b>Figura 29.-</b> Espectro de rotación del 2-propino-1-tiol, HCCCSH, S4 (intensidad frente a frecuencia en Hz) a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ. ....	55
<b>Figura 30.-</b> Espectro de rotación del ciclopropenotiol, c-HC <sub>3</sub> SH, S5 (intensidad frente a frecuencia en Hz) a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ. ....	56
<b>Figura 31.-</b> Espectro de rotación del propadienotiol, C <sub>3</sub> HSH, S6 (intensidad frente a frecuencia en Hz) a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ.....	57
<b>Figura 32.-</b> Espectro de rotación del propin metilen tioéter, HCCSCH, S7 (intensidad frente a frecuencia en Hz) a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ. ....	58

## 8.- Índice de Tablas.

<b>Tabla 1.-</b> Energías relativas de los isómeros de fórmula $C_3H_2O$ en kcal/mol.....	14
<b>Tabla 2.-</b> Energías relativas de los tioderivados de fórmula $C_3H_2S$ en kcal/mol. ....	14
<b>Tabla 3.-</b> Estructura molecular del propinal, $HCCCHO$ , O1 (r en Å y a en °).....	16
<b>Tabla 4.-</b> Estructura molecular de la ciclopropenona, c- $H_2C_3O$ , O2 (r en Å y a en °). ....	17
<b>Tabla 5.-</b> Estructura molecular de la propadienona, $H_2C_3O$ , O3 (r en Å y a en °). ....	17
<b>Tabla 6.-</b> Estructura molecular del 2-propin-1-ol, $HCCCOH$ , O4 (r en Å y a en °). ....	18
<b>Tabla 7.-</b> Estructura molecular del ciclopropenol, c- $HC_3OH$ , O5 (r en Å y a en °).....	19
<b>Tabla 8.-</b> Estructura molecular del propadienol, $C_3HOH$ , O6 (r en Å y a en °).....	20
<b>Tabla 9.-</b> Estructura molecular del propin metilen éter, $HCCOCH$ , O7 (r en Å y a en °).....	20
<b>Tabla 10.-</b> Estructura molecular del propinotial, $HCCCHS$ , S1 (r en Å y a en °).....	22
<b>Tabla 11.-</b> Estructura molecular de la ciclopropenotiona, c- $H_2C_3S$ , S2 (r en Å y a en °). ....	23
<b>Tabla 12.-</b> Estructura molecular de la propadienotiona, $H_2C_3S$ , S3 (r en Å y a en °). ....	23
<b>Tabla 13.-</b> Estructura molecular del 2-propino-1-tiol, $HCCCSH$ , S4 (r en Å y a en °). ....	24
<b>Tabla 14.-</b> Estructura molecular del ciclopropenotiol, c- $HC_3SH$ , S5 (r en Å y a en °).....	25
<b>Tabla 15.-</b> Estructura molecular del propadienotiol, $C_3HSH$ , S6 (r en Å y a en °).....	26
<b>Tabla 16.-</b> Estructura molecular del propin metilen tioéter, $HCCSCH$ , S7 (r en Å y a en °).....	26
<b>Tabla 17.-</b> Frecuencias de vibración del propinal, $HCCCHO$ , O1 a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ.....	28
<b>Tabla 18.-</b> Frecuencias de vibración de la ciclopropenona, c- $H_2C_3O$ , O2 a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ. ....	29
<b>Tabla 19.-</b> Frecuencias de vibración de la propadienona, $H_2C_3O$ , O3 a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ.....	30
<b>Tabla 20.-</b> Frecuencias de vibración del 2-propin-1-ol, $HCCCOH$ , O4 a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ. ....	31
<b>Tabla 21.-</b> Frecuencias de vibración del ciclopropenol, c- $HC_3OH$ , O5 a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ. ....	32

<b>Tabla 22.-</b> Frecuencias de vibración del propadienol, C <sub>3</sub> HOH, O6 a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ.....	33
<b>Tabla 23.-</b> Frecuencias de vibración del propin metilen éter, HCCOCH, O7 a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ. ....	34
<b>Tabla 24.-</b> Frecuencias de vibración del propinotial, HCCCHS, S1 a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ.....	36
<b>Tabla 25.-</b> Frecuencias de vibración de la ciclopropenotona, c-H <sub>2</sub> C <sub>3</sub> S, S2 a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ. ....	37
<b>Tabla 26.-</b> Frecuencias de vibración de la propadienotona, H <sub>2</sub> C <sub>3</sub> S, S3 a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ. ....	38
<b>Tabla 27.-</b> Frecuencias de vibración del 2-propino-1-tiol, HCCCSH, S4 a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ. ....	39
<b>Tabla 28.-</b> Frecuencias de vibración del ciclopropenotiol, c-HC <sub>3</sub> SH, S5 a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ. ....	40
<b>Tabla 29.-</b> Frecuencias de vibración del propadienotiol, C <sub>3</sub> HSH, S6 a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ.....	41
<b>Tabla 30.-</b> Frecuencias de vibración del propin metilen tioéter, HCCSCH, S7 a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ. ....	42
<b>Tabla 31.-</b> Constantes de rotación y momentos dipolares totales y sus componentes (valor absoluto) del propinal, HCCCHO, O1 a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ. ....	45
<b>Tabla 32.-</b> Constantes de rotación y momentos dipolares totales y sus componentes (valor absoluto) de la ciclopropenona, c-H <sub>2</sub> C <sub>3</sub> O, O2 a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ.....	46
<b>Tabla 33.-</b> Constantes de rotación y momentos dipolares totales y sus componentes (valor absoluto) de la propadienona, H <sub>2</sub> C <sub>3</sub> O, O3 a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ.....	47
<b>Tabla 34.-</b> Constantes de rotación y momentos dipolares totales y sus componentes (valor absoluto) del 2-propin-1-ol, HCCCOH, O4 a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ. ....	48
<b>Tabla 35.-</b> Constantes de rotación y momentos dipolares totales y sus componentes (valor absoluto) del ciclopropenol, c-HC <sub>3</sub> OH, O5 a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ.....	49
<b>Tabla 36.-</b> Constantes de rotación y momentos dipolares totales y sus componentes (valor absoluto) del propadienol, C <sub>3</sub> HOH, O6 a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ.....	50
<b>Tabla 37.-</b> Constantes de rotación y momentos dipolares totales y sus componentes (valor absoluto) del propin metilen éter, HCCOCH, O7 a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ. ....	51

<b>Tabla 38.-</b> Constantes de rotación y momentos dipolares totales y sus componentes (valor absoluto) del propinotial, HCCCCHS, S1 a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ. ....	52
<b>Tabla 39.-</b> Constantes de rotación y momentos dipolares totales y sus componentes (valor absoluto) de la ciclopropenotona, c-H <sub>2</sub> C <sub>3</sub> S, S2 a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ. ....	53
<b>Tabla 40.-</b> Constantes de rotación y momentos dipolares totales y sus componentes (valor absoluto) de la propadienotona, H <sub>2</sub> C <sub>3</sub> S, S3 a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ. ....	54
<b>Tabla 41.-</b> Constantes de rotación y momentos dipolares totales y sus componentes (valor absoluto) del 2-propino-1-tiol, HCCCCHS, S4 a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ. ....	55
<b>Tabla 42.-</b> Constantes de rotación y momentos dipolares totales y sus componentes (valor absoluto) del ciclopropenotiol, c-HC <sub>3</sub> SH, S5 a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ. ....	56
<b>Tabla 43.-</b> Constantes de rotación y momentos dipolares totales y sus componentes (valor absoluto) del propadienotiol, C <sub>3</sub> HSH, S6 a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ. ....	57
<b>Tabla 44.-</b> Constantes de rotación y momentos dipolares totales y sus componentes (valor absoluto) del propin metilen tioéter, HCCSCH, S7 a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ. ....	58
<b>Tabla 45.-</b> Factores de escala de las constantes de rotación A al nivel de cálculo CCSD/aug-cc-pVTZ para cada uno de los sistemas de los que se posee información experimental. ....	60
<b>Tabla 46.-</b> Factores de escala de las constantes de rotación B al nivel de cálculo CCSD/aug-cc-pVTZ para cada uno de los sistemas de los que se posee información experimental. ....	60
<b>Tabla 47.-</b> Factores de escala de las constantes de rotación C al nivel de cálculo CCSD/aug-cc-pVTZ para cada uno de los sistemas de los que se posee información experimental. ....	60