



Universidad de Valladolid

FACULTAD DE CIENCIAS

TRABAJO FIN DE MÁSTER

**Máster en Técnicas Avanzadas en Química.
Análisis y Control de Calidad Químicos.**

**ANÁLISIS CONFORMACIONAL DE DERIVADOS
FUNCIONALES DEL 2-METOXIETANOL**

Autora: Carla Saavedra Pajares

Tutora: María Carmen Barrientos Benito

Año 2024/2025

ÍNDICE

1.	RESUMEN/ABSTRACT	3
1.1	RESUMEN	3
1.2	ABSTRACT	3
2.	INTRODUCCIÓN	4
3.	OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO	6
3.1	Objetivos.....	6
3.2	Plan de trabajo	6
4.	METODOLOGÍA.....	7
4.1.	Mecánica Molecular	7
4.2.	Mecánica Cuántica.....	8
4.3.	Funciones de base	11
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	13
5.1	Moléculas $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	14
5.1.1	Análisis conformacional	14
5.1.2	Estructura y estabilidad.....	16
5.1.3	Parámetros espectroscópicos.....	20
5.1.4	Reacciones de formación	24
5.2	Moléculas $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$	26
5.2.1	Análisis conformacional	26
5.2.2	Estructura y estabilidad.....	27
5.2.3	Parámetros espectroscópicos.....	30
5.2.4	Reacciones de formación	32
5.3	Moléculas $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	34
5.3.1	Análisis conformacional	34
5.3.2	Estructura y estabilidad.....	36
5.3.3	Parámetros espectroscópicos.....	39
5.3.4	Reacciones de formación	41
6.	CONCLUSIONES.....	43
7.	BIBLIOGRAFÍA.....	44

1. RESUMEN/ABSTRACT

1.1 RESUMEN

Recientemente ha sido identificada en el medio interestelar (ISM) la molécula de 2-metoxietanol partiendo del análisis de su espectro de rotación. Además de su relevancia astroquímica, el 2-metoxietanol presenta un gran potencial como aditivo de biodiesel. Muchas moléculas identificadas en el ISM presentan el mismo esqueleto molecular con grupos terminales alcohol, tiol y nitrilo. De esta forma, en este trabajo de fin de máster se presenta un estudio computacional utilizando metodologías de Mecánica Molecular y Mecánica Cuántica de tres sistemas moleculares: 2-metoxietanol, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; 2-metoxietanotiol, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ y 3-metoxipropionitrilo, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$. En el trabajo se ha realizado en primer lugar una búsqueda conformacional de cada uno de los sistemas moleculares. Posteriormente, utilizando metodologías mecano cuánticas, se ha llevado a cabo un estudio de la estructura y estabilidad de los distintos conformeros y se proporcionan parámetros espectroscópicos de rotación y vibración que esperamos faciliten la posible caracterización de estas moléculas tanto en el laboratorio como en el ISM. De forma adicional, en este trabajo se ha llevado a cabo un estudio termoquímico preliminar sobre posibles procesos de formación, en el ISM, de los conformeros más estables de cada uno de los sistemas moleculares estudiados.

1.2 ABSTRACT

The molecule of 2-methoxyethanol has recently been identified in the interstellar medium (ISM) based on the analysis of its rotation spectrum. In addition to its astrochemical relevance, 2-methoxyethanol has great potential as a biodiesel additive. Many molecules identified in the ISM have the same molecular skeleton with alcohol, thiol and nitrile terminal groups. In this master's thesis, a computational study is presented using Molecular Mechanics and Quantum Mechanics methodologies of three molecular systems: 2-methoxyethanol, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; 2-methoxyethanethiol, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ and 3-methoxypropionitrile, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$. In the work, a conformational search for each of the molecular systems has been carried out. Subsequently, using quantum mechanical methodologies, a study of the structure and stability of the different conformers has been carried out and spectroscopic parameters of rotation and vibration are provided. We hope this information will facilitate the possible characterization of these molecules both in the laboratory and in the ISM. In addition, in this work a preliminary thermochemical study has been carried out on possible formation processes, in the ISM, of the most stable conformers of each of the molecular systems studied.

2. INTRODUCCIÓN

Hasta junio de 2025, se habían identificado aproximadamente 330 moléculas en el medio interestelar (ISM) y en las envolturas circunestelares.¹ El análisis de las moléculas identificadas en el ISM revela casos notables en los que un mismo esqueleto molecular aparece con tres grupos funcionales terminales distintos: con un grupo alcohol, con un grupo tiol y con un grupo nitrilo:

- OH^2 , SH^3 , CN^4
- $\text{CH}_3\text{OH}^{5,6}$, CH_3CN^7
- HCOOH^8 , HCOSH^9 , HCOCN^{10}
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}^{11}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}^{12}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}^{13}$

Así mismo, se observa que varias de las especies moleculares identificadas en el ISM presentan el grupo funcional metoxi, $\text{CH}_3\text{O}^{14,15}$, el metanol, CH_3OH^6 ; el formiato de metilo, HCOOCH_3^{16} ; el dimetiléter, $\text{CH}_3\text{OCH}_3^{17}$; el etil metil éter, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_3^{18}$; el metoximetanol, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OH}^{19}$; y el 2-metoxietanol $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}^{20}$.

El 2-metoxietanol (2ME), fue caracterizado en 2024 a través del estudio del espectro de rotación en varias regiones de frecuencia, desde 8,7 hasta 500 GHz. Los parámetros de rotación resultantes permitieron la búsqueda de esta molécula en las observaciones del Atacama Large Millimeter/submillimeter Array (ALMA) hacia el protocúmulo masivo NGC 6334I, así como hacia la fuente B del sistema protoestelar de baja masa IRAS 16293–2422.²⁰

Además de su relevancia en el ISM, el 2ME presenta un gran potencial como aditivo de biodiesel molecular de gran tamaño. Este compuesto es un excelente candidato a biocombustible indirecto ya que puede sintetizarse a partir de pequeños bioalcoholes como el metanol y etanol. El 2ME presenta ventajas respecto a otros biocombustibles como el etanol o el etilenglicol, entre ellas: bajas presiones de vapor, mayor punto de ebullición, alto contenido energético y mejor seguridad en el manejo. Además, muestra una alta miscibilidad con aceites y gasolina, lo que facilita su incorporación en mezclas combustibles. Su alto contenido de oxígeno (42.1% por mol) también contribuye a un comportamiento de ignición mejorado lo que le convierte en una opción prometedora en el desarrollo de combustibles más eficientes y sostenibles.²¹

En los últimos años, numerosas investigaciones se han centrado en la búsqueda de biomarcadores²², es decir moléculas producidas por actividad biológica. Algunos ejemplos son el O₂, generado en la fotosíntesis y ciertas especies de azufre como sulfuro de dimetilo (CH₃SCH₃, DMS), resultado de actividad biológica marina...²³ Recientemente, se ha detectado DMS²⁴ en una nube molecular ubicada en el centro galáctico (G+0.693) junto con otras moléculas de interés, como el ácido monotiofórmico y el etanotiol.⁹ Esta fuente no muestra ningún indicio de formación estelar activa, pero puede albergar una condensación preestelar desencadenada por choques potencialmente al borde del colapso gravitacional y podría albergar protoestrellas.²⁵ Los autores de la detección confirmaron que el DMS se puede generar por vías abióticas, y no solo por el metabolismo de seres vivos. De esta forma, se descartó la hipótesis de que el DMS fuera un biomarcador exclusivo, ya que su detección no implica necesariamente la presencia de organismos vivos. No obstante, cabe indicar que el DMS junto con otras moléculas y bajo condiciones adecuadas podría ser un precursor del origen de la vida.²⁴

Las extremas condiciones del ISM, caracterizadas básicamente por bajas temperaturas, bajas densidades y presencia de radiación ionizante²⁶ hacen que el estudio de los sistemas y procesos químicos que ocurren en este medio sea complejo ya que no es posible acceder físicamente a ese entorno. Además, es difícil reproducir estas condiciones en los laboratorios terrestres. En este contexto, la Química Computacional se ha consolidado como una herramienta esencial en el campo de la Astroquímica al permitir un estudio detallado de estructuras moleculares, propiedades fisicoquímicas y reactividad con alta precisión sin necesidad de recurrir a estudios experimentales. Combinada con técnicas espectroscópicas de alta resolución, la Química Computacional ha contribuido de forma significativa al avance en la identificación de moléculas en el ISM.

En este Trabajo de Fin de Máster se ha llevado a cabo un estudio computacional de las moléculas de 2-metoxietanol, CH₃OCH₂CH₂OH; 2-metoxietanotiol, CH₃OCH₂CH₂SH y 3-metoxipropionitrilo, CH₃OCH₂CH₂CN. El trabajo incluye en primer lugar una búsqueda conformacional detallada de cada una de las moléculas, así como un estudio de su estructura y estabilidad. Además, se proporcionan parámetros espectroscópicos de rotación y vibración que junto con la información estructural y energética esperamos que faciliten la posible caracterización de estas moléculas tanto en el laboratorio como en el ISM. Adicionalmente, se ha realizado un estudio termoquímico preliminar sobre posibles procesos de formación en el ISM de los confórmeros más estables.

3. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

3.1 Objetivos

El objetivo principal de este Trabajo de Fin de Máster es estudiar la estructura, la estabilidad y las propiedades espectroscópicas de los conformeros de las moléculas 2-metoxietanotiol ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$) y 3-metoxipropionitrilo ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$) llevando a cabo un estudio comparativo con el sistema análogo 2- metoxietanol ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$). De forma adicional se han estudiado desde el punto de vista termodinámico distintas reacciones de formación de estas moléculas. Para lograr este objetivo se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Realizar una búsqueda conformacional de los sistemas $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ y $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$.
- Estudiar la estructura y la estabilidad de las distintas conformaciones del $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ y $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$.
- Calcular los espectros de vibración y parámetros de rotación de los conformeros más estables de cada uno de los sistemas estudiados.
- Estudiar termodinámicamente las posibles reacciones de formación de estas moléculas en el ISM.

3.2 Plan de trabajo

Para la consecución de los objetivos marcados, se llevó a cabo el siguiente plan de trabajo:

- Búsqueda de antecedentes bibliográficos de los sistemas de interés.
- Elegir las metodologías computacionales adecuadas para este tipo de moléculas, teniendo en cuenta los parámetros que queremos estudiar.
- Búsqueda conformacional de las moléculas a estudiar mediante Mecánica Molecular utilizando el programa Maestro.²⁷
- Optimización geométrica y energética de cada molécula mediante cálculos de Mecánica Cuántica a niveles B3LYP/6-31G(d,p), B2PLYP-D3/aug-cc-PVTZ, ω B97X-D/6-31+G(d), CCSD(T)/aug-cc-pVTZ// ω B97X-D/6-31+G(d) empleando el programa Gaussian16.²⁸
- Análisis de los espectros de vibración y de las constantes de rotación.
- Estudio termodinámico de los procesos de formación. Comprobar si los procesos son factibles en el ISM.

4. METODOLOGÍA

La Química Computacional es una rama de la Química que describe el comportamiento de los sistemas químicos mediante fundamentos teóricos, evitando los métodos experimentales. Esta rama permite complementar a los estudios experimentales, aportando predicciones sobre las propiedades y reactividad.

Principalmente, el uso de la Química Computacional es clave en el estudio de los procesos que ocurren en el medio interestelar.

En este apartado se indican los métodos teóricos empleados en este trabajo. Se pueden diferenciar dos grandes métodos computacionales:

- a) Mecánica Molecular.
- b) Mecánica Cuántica.

4.1. Mecánica Molecular

En este trabajo, para explorar el espacio conformacional de las moléculas estudiadas, se llevó a cabo una búsqueda conformacional mediante Mecánica Molecular (MM) utilizando el programa Maestro.²⁷

La Mecánica Molecular se basa en modelos matemáticos, donde se considera a las moléculas como bolas unidas mediante enlaces. La energía mecánica se ve afectada por la deformación de la molécula, pero no por el comportamiento de los electrones. Es un método simple, que no tiene en cuenta los efectos cuánticos.²⁹

La expresión matemática de la energía se basa en un campo de fuerzas (Force field). Se usan datos experimentales para obtener parámetros de enlace: tensiones de enlace, deformación de ángulos, torsiones... La energía es una suma de todas las contribuciones energéticas: tensión de enlace, deformación de ángulo, interacciones de van de Waals y torsiones.

Normalmente la MM se usa para obtener estructuras de partida con las que iniciar cálculos de Mecánica Cuántica. De esta manera se pueden obtener geometrías estables (mínimos), no estados de transición.

En este estudio, todas las búsquedas conformacionales se realizaron empleando el campo de fuerzas MMFFs (Merck Molecular Force Field Static)³⁰, diseñado para representar con precisión la energía conformacional de pequeñas moléculas orgánicas. Este campo de fuerzas emplea funciones empíricas parametrizadas a partir de datos experimentales y cálculos cuánticos de alta calidad, permitiendo estimar de forma fiable las energías relativas de diferentes conformaciones sin necesidad de recurrir a métodos *ab initio* más costosos. Durante la búsqueda, se generaron múltiples conformaciones mediante rotaciones de enlaces simples y otros grados de libertad internos, seguidas de una optimización local de cada estructura según los parámetros de MMFFs. Posteriormente, las conformaciones fueron filtradas utilizando un criterio de redundancia basado en el desplazamiento cuadrático medio (RMSD), y clasificadas de acuerdo con su energía potencial relativa.

El uso de MMFFs en este contexto proporciona un balance adecuado entre precisión y eficiencia computacional, lo que resulta especialmente útil cuando se requiere analizar un número elevado de posibles estructuras. Las conformaciones obtenidas fueron optimizadas posteriormente utilizando métodos de Química Cuántica.

4.2. Mecánica Cuántica.

La Mecánica Cuántica se basa en los principios de la Física Cuántica, utilizando la ecuación de Schrödinger para describir el comportamiento de la molécula. Esta mecánica permite estudiar las propiedades moleculares, y mecanismos de reacción de forma más precisa, por lo que es más cara computacionalmente hablando.

En Mecánica Cuántica se diferencian tres metodologías:

- Métodos semiempíricos.
- Métodos *ab initio*.
- Teoría del funcional de la densidad.

En este trabajo se emplearon métodos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT) y métodos *ab initio*.

4.2.1. Métodos *ab initio*

Estos métodos resuelven la ecuación de Schrödinger sin asumir parámetros experimentales. Son métodos muy precisos y son útiles para el estudio de sistemas donde los efectos cuánticos son relevantes y no son de gran tamaño. Se clasifican en dos grupos:

- Métodos Hartree-Fock (HF) o método de Campo Autoconsistente (SCF). Se basan en resolver la ecuación de Schrödinger dividiendo el Hamiltoniano electrónico en un parte monoeléctronica y otra bielectrónica considerando la repulsión interelectrónica de forma promediada.
- Métodos post-HF. Constituyen una mejora respecto al método HF, incorporando la correlación electrónica a través de diferentes procedimientos:

+ Métodos variacionales. Expresan la función de onda como combinación lineal de funciones HF y las correspondientes a los estados excitados. En este grupo se incluyen los métodos de interacción de configuraciones (CI) y los Métodos multiconfiguracionales de campo autoconsistente (MCSCF):

+ Métodos perturbativos. Tratan la correlación electrónica como una perturbación sobre la función HF. En este grupo se incluye el método de Möller-Plesset de distintos órdenes, (MP).

+ Métodos de agregados acoplados (CC). Se trata de una metodología similar al método de interacción de configuraciones en el que se expresa la función de onda como una combinación lineal de la función HF y las correspondientes a estados excitados, optimizando los coeficientes de la combinación lineal. En el método de agregados acoplados se optimizan no sólo los coeficientes de la expansión, sino también los orbitales. En este trabajo se ha utilizado el método CCSD(T)³¹ que incluye excitaciones simples y dobles y se incorporan las excitaciones triples a través de un procedimiento perturbativo.

4.2.2. Métodos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT)

Estos métodos usan la densidad electrónica, ρ , para expresar la energía del estado fundamental, sustituyendo la función de onda polieletrónica. Esta teoría se basa en el teorema de Hohenberg-Kohn, que establece que la energía del estado fundamental de un sistema es un funcional de la densidad electrónica del estado fundamental.

De esta forma se utilizan 3 coordenadas, en lugar de $3N$ (N : número de átomos) que se usarían con funciones de onda. Este hecho simplifica la resolución de los sistemas grandes. No se conoce la fórmula matemática exacta que relacione la energía con la densidad electrónica, por lo que se usan aproximaciones para este funcional.³²

Se basan en los teoremas de Hohenberg-Kohn. Con el primer teorema de Hohenberg-Kohn, se concluye que la energía electrónica del estado fundamental es un funcional de la densidad electrónica de carga. El segundo teorema de Hohenberg y Kohn enuncia que la densidad electrónica de un estado fundamental no degenerado puede ser calculada de forma exacta determinando la densidad que minimiza la energía del estado fundamental.

A diferencia de los métodos HF, los DFT tienen la capacidad de incorporar toda la energía de correlación. En DFT el hamiltoniano es aproximado pero la densidad electrónica es prácticamente exacta, mientras que en HF el hamiltoniano es exacto pero el determinante de Slater para un sistema polielectrónico es aproximado. Además, en HF se minimiza la energía respecto a los coeficientes de combinación lineal de orbitales atómicos (CLOA) pero en DFT se minimiza el funcional de la energía con respecto a la densidad con la restricción de que la integral de la densidad sea el número total de electrones.

Los funcionales híbridos son muy utilizados en análisis de moléculas orgánicas. En este trabajo se emplean 3 funcionales:

El funcional B3LYP³³ combina la correlación de Lee, Yang y Parr (LYP) con un término de intercambio híbrido(B). Usa 3 coeficientes empíricos ajustados. Este funcional permite obtener buenos resultados en tiempos de cálculo asequibles.

El funcional ω B97X-D³⁴ fue diseñado para mejorar la precisión en interacciones no covalentes, ya que tiene correcciones empíricas de dispersión. Produce estructuras y energías fiables. Permiten obtener constantes de rotación en buen acuerdo con los resultados experimentales.

El funcional B2PLYP³⁵ es un funcional doble híbrido que incluye términos de Hartree-Fock y correcciones de correlación de tipo Moller-Plesset de segundo orden, MP2, ofreciendo gran precisión en magnitudes termodinámicas. Además, en la forma B2PLYP-D3 incluye una contribución de dispersión. Es el funcional utilizado más complejo, por lo que es el funcional computacional más caro.

4.3. Funciones de base

Los métodos *ab initio* y DFT requieren incorporar funciones de base. Las funciones de base o base son un conjunto de funciones matemáticas que definen la función de onda. Se utilizan para describir los orbitales atómicos centrados en el núcleo, orbitales moleculares y la distribución electrónica en los átomos. Dependiendo del tamaño del sistema a estudiar se elegirá la base que proporcione una mejor descripción de la molécula.

Existen dos tipos de funciones de base:

- Funciones de tipo Slater (STO)

Estas funciones describen mejor el comportamiento atómico a cortas y largas distancias. Los orbitales de tipo STO describen los orbitales atómicos ocupados con el mínimo número de funciones por átomo. Se usan principalmente en sistemas atómicos y diatómicos en las que se requiere alta precisión. Tienen la siguiente forma:

$$R_n(r) = r^{n-1} e^{-\xi r}$$

donde n es el número cuántico principal, r es la distancia del electrón al núcleo y ξ (zeta) es la carga efectiva del núcleo.

- Funciones de tipo gaussiana (GTO)

Estas funciones describen peor el comportamiento electrónico, por lo que se requiere un mayor número de funciones para lograr la misma descripción que con las funciones de tipo Slater. Presentan la ventaja de que el cálculo de las integrales necesarias para obtener la energía de un sistema es sencillo y rápido, por lo que su uso es general. Tienen la forma siguiente:

$$R_n(r) = r^{(2n-2-l)} e^{-\xi r^2}$$

donde l es el número cuántico de momento angular.

En química computacional se usan frecuentemente las GTO. Para evitar desarrollos largos con un gran número de funciones se emplea una contracción de funciones para reducir el número de funciones base empleadas. De esta manera se reduce el coste computacional.

Según el tamaño se pueden dividir en bases mínimas, bases doble-zeta y bases triple-zeta:

- Bases mínimas: se usa una función contraída por cada orbital atómico ocupado en el estado fundamental del átomo.

- Bases de valencia desdoblada: utilizan más de una función contraída por cada orbital atómico ocupado

- Base doble zeta (DZ): utiliza dos funciones por cada orbital atómico ocupado.
- Base triple zeta (TZ): emplea tres funciones por cada orbital atómico ocupado. Describe de forma más precisa los orbitales, pero su coste computacional es mayor.

En este Trabajo de Fin de Máster se han utilizado las siguientes bases de cálculo:

- La base 6-31G (d, p)³⁶ es una base de valencia desdoblada de tipo doble-zeta, es decir, usa dos funciones por cada orbital atómico ocupado, y permite una representación más flexible de los electrones de valencia. El número 6 indica que el orbital interno está descrito por una única función que es contracción de 6 funciones gaussianas. El que aparezcan dos números, 31, indica que es de calidad doble-zeta. El número 3 que cada orbital de valencia está descrito por dos funciones una es contracción de 3 gaussianas y la otra es una única gaussiana primitiva. También se incluyen funciones de polarización para átomos pesados (d) y para el átomo de hidrógeno (p).
- La base 6-31+G (d)³⁷ es similar a la anterior. El símbolo + indica la presencia de funciones difusas para átomos pesados que tienen exponentes gaussianos pequeños. Esta propiedad permite describir interacciones débiles como los enlaces por puente de hidrogeno o las fuerzas de dispersión. Es mejor que la base 6-31G(d,p) cuando los efectos de difusión son importantes.
- La base aug-cc-pVTZ, fue desarrollada por Dunning³⁸ como parte de su familia de bases correlacionadas. Esta base está diseñada específicamente para ser consistente con la descripción de la correlación electrónica, lo que la hace especialmente apropiada para métodos post-Hartree-Fock y funcionales de doble híbrido. La denominación pVTZ indica que es triple-zeta en los orbitales de valencia indica que la base proporciona tres funciones independientes para representar dichos orbitales, lo que incrementa considerablemente su flexibilidad. Asimismo, incluye funciones de polarización adicionales de mayor momento angular y funciones difusas en todos los átomos, lo que permite modelar con alta precisión tanto la geometría como las propiedades electrónicas, especialmente en especies polares o de gran volumen electrónico. El uso de esta base resulta imprescindible cuando se busca obtener valores energéticos de calidad, como los requeridos en cálculos con el método CCSD(T) o en evaluaciones de la energía relativa entre conformeros.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se presentan los resultados del estudio computacional realizado para las moléculas de $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ y $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$. Para cada uno de los sistemas estudiados, en primer lugar, se muestran los resultados de la búsqueda conformacional. En segundo lugar, se analiza la estructura y estabilidad de los conformeros utilizando distintos niveles de cálculo en el marco de la Mecánica Cuántica. Posteriormente, se muestran los espectros de vibración y parámetros de rotación de los conformeros más estables. Por último, se detallan los resultados del análisis termoquímico de los procesos de formación de los conformeros más estables para cada uno de los sistemas estudiados.

Las reacciones que se han considerado en este trabajo corresponden a procesos en fase gas. En el contexto de la química interestelar, los reactivos al no estar solvatados poseen una energía determinada por el proceso de colisión. Esto implica que únicamente las reacciones exotérmicas que transcurren sin barrera de activación neta son viables en el ISM. Cabe indicar que en este trabajo se ha realizado exclusivamente un análisis termoquímico, basado en la energía interna de reactivos y productos a 0 K, para las reacciones consideradas. Para confirmar la viabilidad de las reacciones propuestas en el entorno interestelar sería necesario un análisis detallado de la superficie de energía potencial (SEP), identificando las posibles barreras de activación. No obstante, este estudio más complejo de la SEP queda fuera de los objetivos de este Trabajo de Fin de Máster.

Como ya se ha mencionado previamente, el 2-metoxietanol ha sido detectado en el ISM.²⁰ Además, esta molécula ya ha sido objeto de estudio teórico utilizando distintas metodologías.^{21,39} La inclusión de este sistema en nuestro estudio tiene como objeto compararlo con los sistemas investigados, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ y $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$, con el fin de identificar similitudes y diferencias estructurales y espectroscópicas, así como evaluar la validez y fiabilidad de la metodología computacional empleada.

5.1 Moléculas $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

5.1.1 Análisis conformacional

Antes de iniciar el análisis de los resultados obtenidos, es conveniente describir la notación utilizada para nombrar las distintas conformaciones. El 2-metoxietanol y 2-metoxietanotiol presentan varios isómeros debido a la rotación alrededor de los enlaces C-O (éter), C-C y C-O (hidroxilo) o C-S. Para denotar cada uno de los conformeros del 2-metoxietanol y 2-metoxietanotiol se utiliza una secuencia de tres letras aBc que hacen referencia a los valores de los ángulos diedros COCC (a), OCCO (B) y CCOH (c). Las letras asociadas a los ángulos diedros pueden ser: t (trans, $\approx 180^\circ$), g (gauche, $\approx 60^\circ$) o g- (gauche negativo, $\approx -60^\circ$). Se utilizan letras mayúsculas en el segundo ángulo diedro para indicar la interacción intramolecular (por ejemplo, entre el hidrógeno del grupo hidroxilo y el oxígeno del éter). La molécula de 3-metoxipropionitrilo presenta dos enlaces que pueden rotar COCC (a), OCCO (B) y únicamente es necesario indicar dos letras. En la **Figura 1**, se muestran los tres enlaces con libertad de rotación de la molécula de 2-metoxietanol:

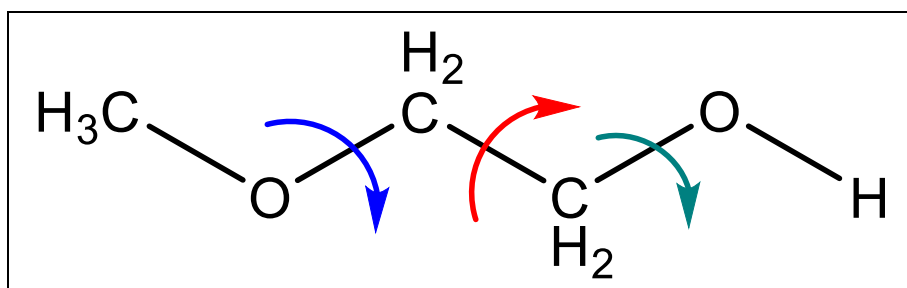
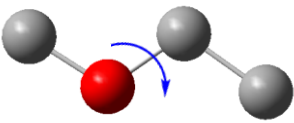
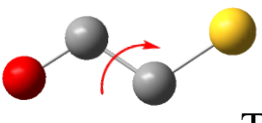
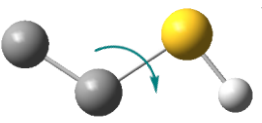
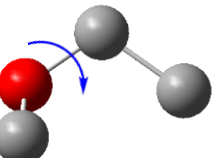
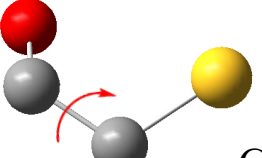
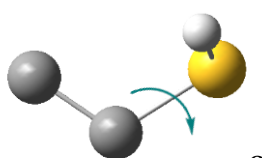
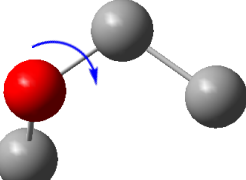
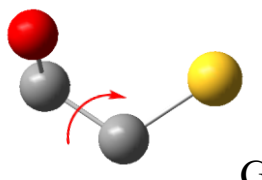
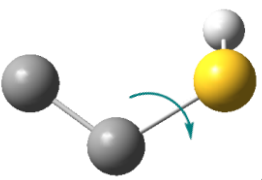


Figura 1. Enlaces con libertad de rotación de la molécula $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

En la **Tabla 1**, se muestran las disposiciones correspondientes a cada uno de los ángulos diedros. Se ha considerado el modelo de bolas rojas para los átomos de oxígeno, bolas amarillas para los átomos de azufre, grises para los de carbono y blancas para los de hidrógeno del visualizador GaussView usado en este Trabajo. En el caso del 2-metoxietanol, las bolas amarillas de S se intercambian por O.

Tabla 1. Notación de los conformeros del 2-metoxietanol y 2-metoxietanolol.

Ángulo	COCC	OCCS	CCSH
180	 t	 T	 t
60	 g	 G	 g
-60	 g-	 G-	 g-

Para la molécula de 2-metoxietanol, realizamos una búsqueda conformacional utilizando Mecánica Molecular, en particular el campo de fuerzas MMFFs implementado en el programa Maestro.^{27,40} Esta búsqueda conformacional, utilizando un criterio energético de corte de 200 kJ/mol, proporcionó 11 conformeros. En la **Tabla 2**, se presentan las energías relativas de los 11 conformeros obtenidas mediante el análisis conformacional utilizando Mecánica Molecular y en la **Figura 2** se muestran las correspondientes estructuras.

Tabla 2. Energías relativas, en kcal/mol, de los conformeros de CH₃OCH₂CH₂OH obtenidos mediante Mecánica Molecular.

Conformeros – CH ₃ OCH ₂ CH ₂ OH	ΔE/kcal mol ⁻¹
tGg-	0
gGg-	1.9
tTt	2.4
tTg	3.6
tGt	3.8
tGg	4.3
tG-t	4.5
g-T-g	4.7
gG-g-	5.0
gTg	5.5
g-G-t	6.9

Los resultados de la **Tabla 2** muestran que el conformero más estable corresponde a la disposición tGg-. El segundo conformero en estabilidad es el conformero gGg- que se encuentra a 1.9 kcal/mol respecto al más estable. Como se puede apreciar en la **Figura 2**, los dos conformeros de menor energía, tGg- y gGg-, se estabilizan en parte por la interacción intramolecular por enlaces de hidrógeno entre el hidrógeno del grupo hidroxilo OH y los pares de electrones no enlazantes del oxígeno del grupo metoxi.

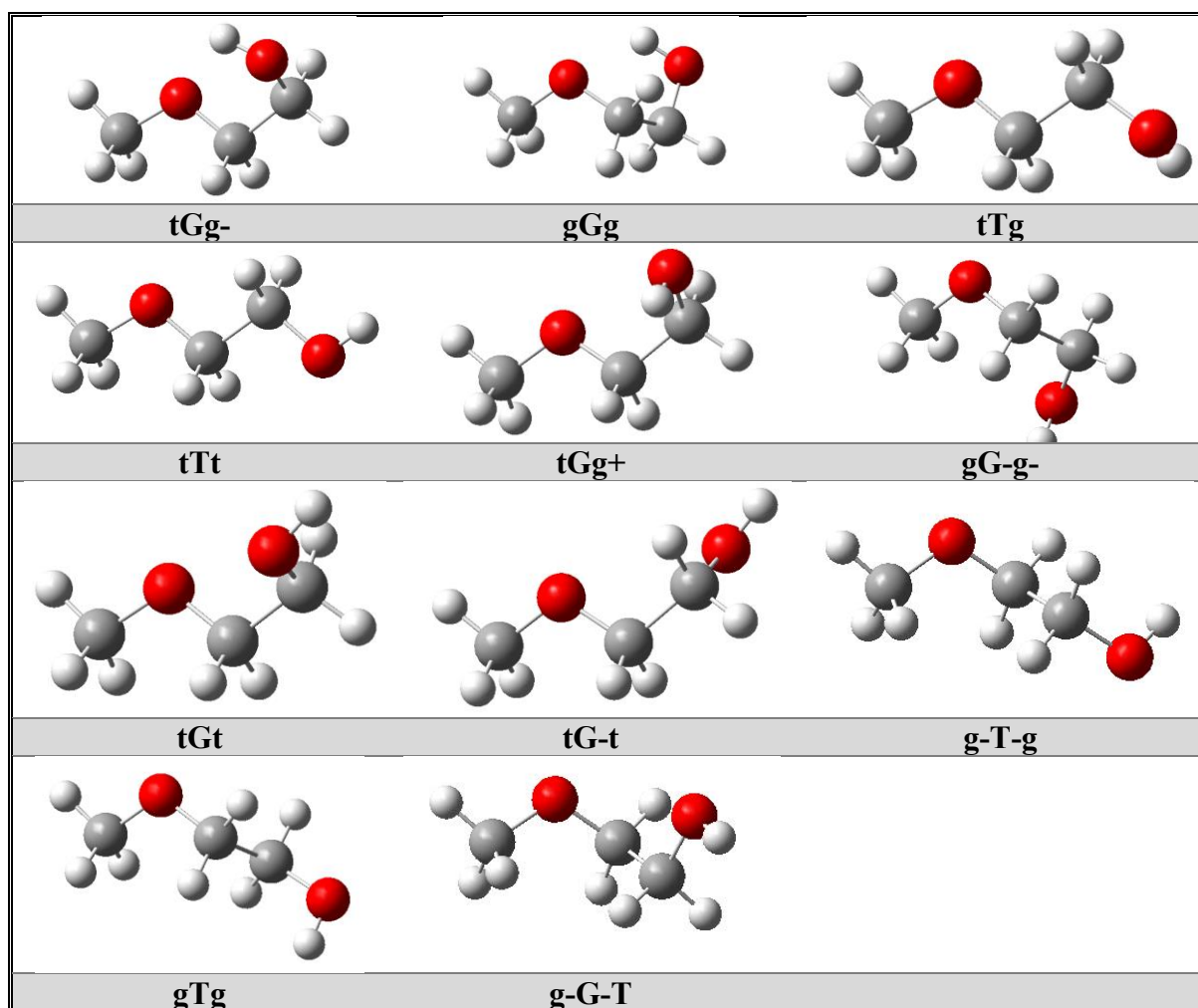


Figura 2. Estructuras de los conformeros del 2-metoxietanol.

5.1.2 Estructura y estabilidad

Una vez efectuada la búsqueda conformacional, el paso siguiente fue realizar una optimización de las geometrías y un cálculo de frecuencias utilizando distintos niveles de teoría de Mecánica Cuántica. El cálculo de frecuencias permite no solo introducir las correcciones del punto cero (ZPE) en las energías electrónicas, sino también, comprobar que las estructuras optimizadas corresponden a mínimos auténticos en la superficie de energía potencial. En primer lugar, se realizó una optimización de las geometrías y un cálculo de frecuencias de los 11 conformeros

encontrados utilizando los niveles de cálculo B3LYP/6-31G(d, p), B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ y ω B97X-D/6-31+G(d).

Cabe indicar en este punto que la detección de moléculas en el ISM requiere disponer de constantes de rotación de gran exactitud. Lee y McCarthy⁴¹ realizaron un análisis estadístico de los resultados de constantes rotacionales obtenidos a partir de diversas metodologías y funciones de base. A partir de este estudio, los autores determinaron que el nivel de cálculo ω B97X-D/6-31+G(d) proporcionaba un sólido equilibrio entre exactitud de los resultados y tiempo de cálculo. Por lo tanto, nos pareció conveniente utilizar este nivel de cálculo como punto de partida para refinar la energía a nivel coupled cluster empleando el nivel de cálculo CCSD(T)/aug-cc-pVTZ.

En la **Tabla 3**, se muestran las energías relativas para los conformeros del 2-metoxietanol, CH₃OCH₂CH₂OH, obtenidas a distintos niveles de energía. Se han incluido también en la tabla las energías relativas obtenidas a nivel CBS-QB3.²¹ En la **Figura 3**, se visualiza en forma gráfica el orden de estabilidad.

Tabla 3. Energías relativas, en kcal/mol, para los conformeros CH₃OCH₂CH₂OH a distintos niveles de cálculo. Los resultados incluyen la corrección en el punto cero (ZPE).

Conformero	B3LYP	B2PLYP-D3	ω B97X-D	CCSD(T)	CBS-QB3 ^a
	$\Delta E/\text{kcal mol}^{-1}$				
tGg-	0	0	0	0	0
gGg-	1.50	1.47	1.40	1.32	1.57
tTt	2.74	2.25	2.41	2.16	2.61
tTg	2.56	2.37	2.57	2.35	2.75
tGt	3.30	2.49	3.11	2.54	2.86
tGg	3.24	2.81	3.39	2.81	3.20
gG-g-	3.24	3.35	3.48	3.48	
g-T-g	3.86	3.67	3.77	3.65	
gTg	4.08	3.88	4.03	3.83	4.36
g-G-t	4.81	4.11	4.52	4.06	4.38

^a Referencia 21

A todos los niveles de cálculo empleados el conformero más estable es el tGg-. Este mismo conformero fue identificado como el más estable en estudios previos,^{21,39} por lo que se utiliza como referencia para calcular las energías relativas de los otros conformeros.

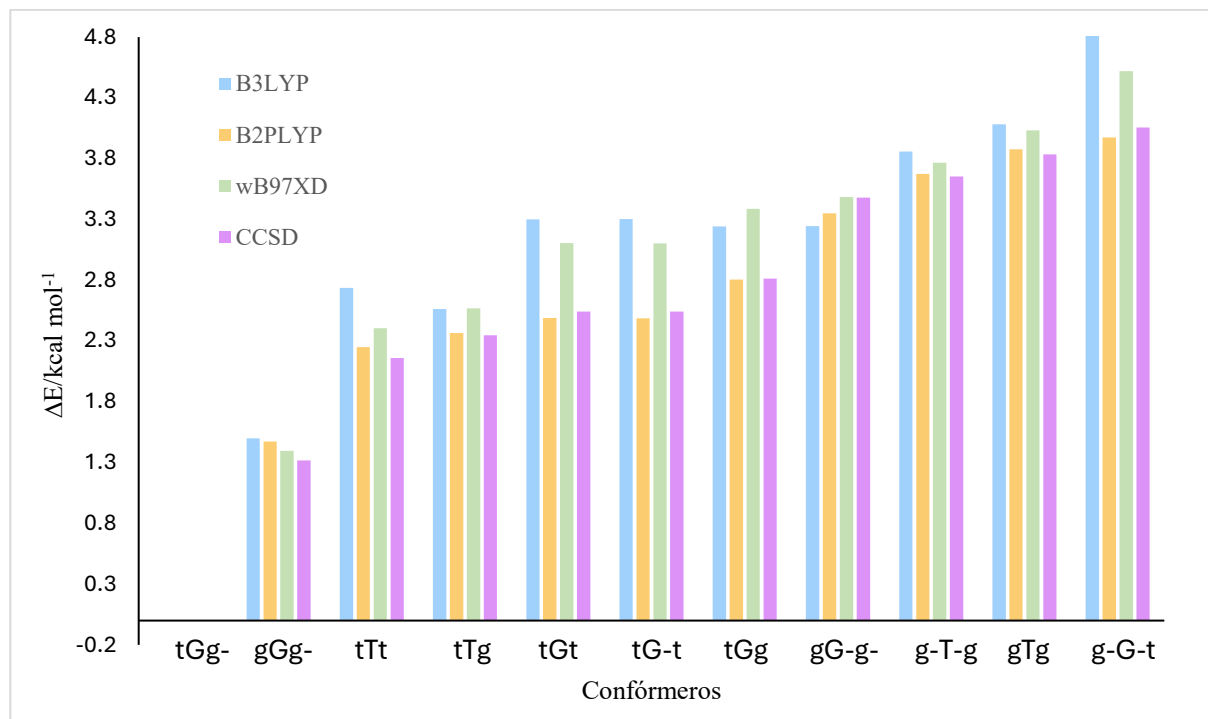


Figura 3. Energías relativas de los conformeros de $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ a distintos niveles de cálculo.

Como se observa, el empleo de metodologías de Mecánica Cuántica conduce a una reducción de las energías relativas. Así, la diferencia entre los conformeros de menor y mayor estabilidad pasa de 6.9 kcal/mol con Mecánica Molecular a 4.1 kcal/mol a nivel coupled cluster.

Excepto el nivel B3LYP/6-31G(d,p), todos los demás niveles de cálculo utilizados en este trabajo predicen el mismo orden de estabilidad. Como ya se ha mencionado anteriormente, la estabilidad de los dos primeros conformeros se debe a la disposición Gg- que permite una interacción favorable entre el hidrógeno del grupo hidroxilo y los pares de electrones no enlazantes del oxígeno del grupo metoxi.

En la **Tabla 4** se recogen los parámetros geométricos del conformero más estable tGg- obtenidos a distintos niveles de cálculo y los resultados obtenidos utilizando la metodología CBS-QB3.²¹ Se presenta también en la tabla la estructura del conformero tGg- con los átomos numerados.

Tabla 4. Geometrías optimizadas a distintos niveles de teoría para el conformero tGg-: B3LYP/6-31G(d,p), B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ y ω B97XD/6-31+G(d).

	B3LYP	ω B97X-D	B2PLYP-D3	CBS-QB3 ^a
d(O ¹² -H ¹³) / Å	0.968	0.967	0.963	0.964
d(C ¹ -O ¹²) / Å	1.416	1.412	1.420	1.419
d(C ⁴ -C ¹) / Å	1.520	1.516	1.510	1.518
d(O ⁷ -C ⁴) / Å	1.421	1.412	1.418	1.421
d(C ⁸ -O ⁷) / Å	1.413	1.406	1.416	1.414
d(C-H) / Å	1.099	1.096	1.093	1.094
d(O ⁷ -H ¹³) / Å	2.301	2.376	2.371	2.329
RMSD/Å	0.018	0.019	0.018	
A(C ⁸ -O ⁷ -C ⁴) / °	113.4	113.3	112.7	113.48
A(O ⁷ -C ⁴ -C ¹) / °	106.6	107.2	107.2	106.78
A(C ⁴ -C ¹ -O ¹²) / °	111.3	111.7	111.6	111.34
A(C ¹ -O ¹² -H ¹³) / °	105.3	107.0	106.7	105.67
RMSD/°	0.208	0.719	0.695	

^a Referencia 21

Se observa una gran concordancia en las distancias y ángulos de enlace obtenidas a los tres niveles de teoría utilizados en este Trabajo. También, se aprecia una gran similitud entre los resultados obtenidos en nuestro estudio y los obtenidos previamente mediante un nivel de cálculo CBS-QB3 que implica un mayor coste computacional. Destaca el bajo valor obtenido en la desviación cuadrática media tanto para las distancias como de los ángulos de enlace cuando se comparan nuestros resultados con los obtenidos mediante la metodología CBS-QB3, especialmente bajos son los valores el RMSD obtenidos con el funcional B3LYP.

5.1.3 Parámetros espectroscópicos

Parámetros de rotación

Los principales parámetros espectroscópicos que permiten realizar una predicción del espectro de rotación son las constantes rotacionales que derivan de los momentos de inercia en los tres ejes de rotación principales y los momentos dipolares. En este apartado se incluyen los resultados obtenidos para el conformero más estable del 2-metoxietanol (tGg-). En todos los cálculos realizados para las constantes de rotación se consideró el modelo de rotor rígido que considera las distancias entre los átomos de una molécula como posiciones fijas. En la **Tabla 5**, se muestran las constantes de rotación de equilibrio y las constantes de asimetría, κ , para el conformero más estable del 2-metoxietanol (tGg-) obtenidas a distintos niveles de teoría. Se incluyen en la tabla las constantes de rotación en el nivel fundamental de vibración obtenidas experimentalmente.²⁰

Tabla 5. Constantes de rotación en el nivel fundamental de vibración y de equilibrio para el conformero tGg- obtenidas a distintos niveles de teoría: B3LYP/6-31G(d,p), B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ y ω B97XD/6-31+G(d).

	Constantes de rotación en el nivel fundamental de vibración ^a	Constantes de rotación de equilibrio		
		B3LYP	ω B97X-D	B2PLYP-D3
A/GHz	12.9823438(23)	12.76363	13.00109	13.00799
B/GHz	2.74250569(10)	2.77207	2.75514	2.74809
C/GHz	2.468107109(94)	2.48098	2.47653	2.47175
RMSD/GHz		0.128	0.014	0.015
κ	-0.948	-0.943	-0.947	-0.948

^a Referencia 20

La molécula CH₃OCH₂CH₂OH presenta tres constantes de rotación, asociadas a sus respectivos momentos de inercia, que siguen la tendencia $A > B \approx C$. En nuestro caso, teniendo en cuenta los valores de las constantes de rotación, el parámetro de asimetría toma un valor próximo a -1 por lo que podemos considerar que la molécula de 2-metoxietanol se comporta como un trompo asimétrico quasi prolata.

Los resultados obtenidos para las constantes de rotación de equilibrio son muy próximos a las constantes de rotación experimentales. Como se puede observar, los valores de la desviación cuadrática media obtenidos por comparación con los resultados experimentales son muy bajos,

destacando el bajo valor obtenido cuando se utiliza el nivel de cálculo ω B97X-D/6-31+G(d) lo que confirma la validez de la esta metodología en la predicción de constantes de rotación.

El momento dipolar es una magnitud clave en espectroscopía de rotación. Para que una molécula sea activa en espectroscopía de rotación, debe tener un momento dipolar permanente con una componente distinta de cero a lo largo de al menos uno de sus ejes principales de inercia (a, b, c). Además, el momento dipolar no solo determina si una molécula puede ser activa en microondas, sino que también está directamente relacionado con la intensidad de las líneas espectrales. Cuanto mayor es el momento dipolar en la dirección de la transición (a, b, c), más intensa será la línea espectral correspondiente. Cuanto más intensa es la señal es más fácil detectar la molécula en el medio interestelar.⁴² En la **Tabla 6**, se muestran las componentes del momento dipolar obtenidas a distintos niveles de teoría.

Tabla 6. Componentes del vector momento dipolar para el conformero tGg- obtenidas a distintos niveles de teoría: B3LYP/6-31G(d,p), B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ y ω B97XD/6-31+G(d) y CCSD(T)/aug-cc-pVTZ// ω B97XD/6-31+G(d).

	B3LYP	ω B97X-D	B2PLYP-D3	CCSD(T)
μ_a/D	2.13	2.29	2.15	2.18
μ_b/D	1.05	1.28	1.26	1.26
μ_c/D	0.08	0.03	0.08	0.05
μ_{total}/D	2.37	2.62	2.49	2.52

Teniendo en cuenta los resultados de la **Tabla 6**, podemos observar que la molécula de 2-metoxietanol presenta un momento dipolar elevado por lo que se puede caracterizar fácilmente mediante espectroscopia de microondas. Cabe recordar que esta molécula ya ha sido detectada en el ISM mediante espectroscopía de microondas.²⁰

Espectros de vibración

En este apartado se muestra el espectro de vibración y la asignación de los modos normales más intensos para el conformero más estable de la molécula de 2-metoxietanol. Todas las magnitudes de vibración se han obtenido considerando el modelo de oscilador armónico.

En la **Figura 4**, se muestra el espectro de IR escalado con un factor de 0.959⁴³ para el conformero más estable del 2-metoxietanol obtenido a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ. En la **Tabla 7** se recogen los valores de las frecuencias de los modos más intensos junto con los datos experimentales.

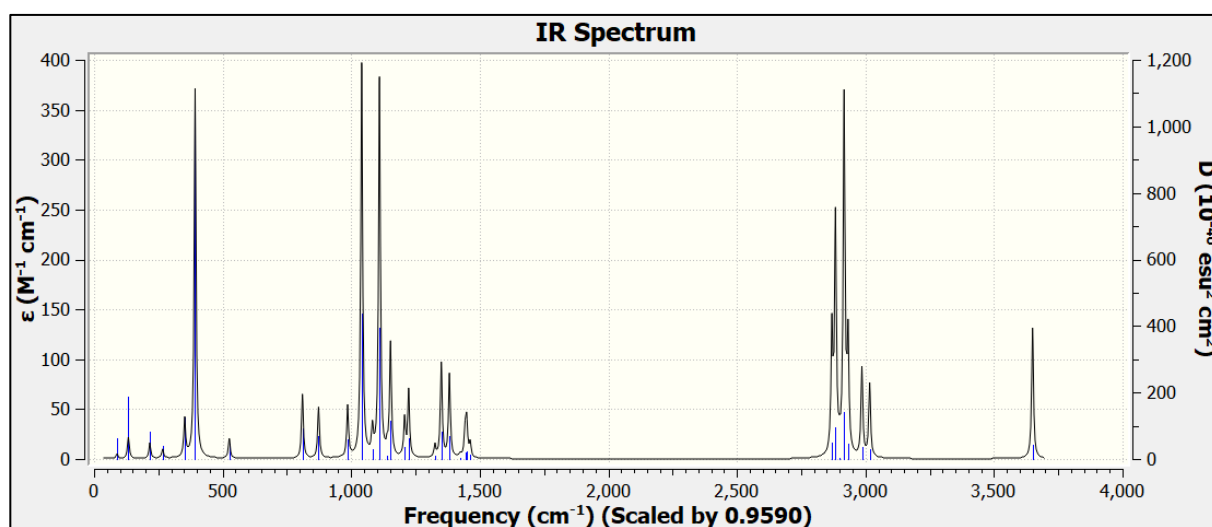


Figura 4. Espectro de vibración del conformero tGg- a nivel B2PLYP-D3.

En el espectro, se pueden distinguir las líneas más intensas asociadas a distintos modos normales de vibración. La línea más intensa aparece en el espectro a una frecuencia $\nu=1041$ cm^{-1} y corresponde al modo de vibración de tensión del C-O (hidroxílico). También, son muy intensas las líneas asociadas a los modos de tensión C-O (éter) y C-H que aparecen respectivamente a 1110 y 2917 cm^{-1} . Dentro de los modos de flexión destaca la línea intensa que se observa a 393 cm^{-1} y corresponde al modo de flexión del H hidroxílico. Asimismo, destaca la frecuencia que aparece en el espectro a 3650 cm^{-1} y que corresponde al modo de tensión O-H. Este valor está en buena concordancia con el experimental de 3625 cm^{-1} .³⁹

Tabla 7. Frecuencias escaladas de los modos normales más intensos para el conformero más estable del 2-metoxietanol, gGg-, obtenidas a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ

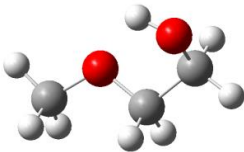
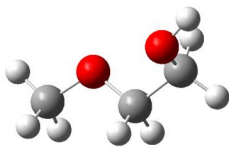
Modo	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu(\text{cm}^{-1})^a$
flexión del H(O)	393	-
tensión del C-O(H)	1041	1065
tensión C-O(CH ₃)	1110	1133
tensión C-H	2917	-
Tensión O-H	3650	3538

^a Referencia 39

Como se puede observar, nuestros resultados de frecuencias de vibración muestran una buena concordancia con los datos experimentales.

Nos ha parecido conveniente analizar la relación entre el enlace de hidrógeno (O-H \cdots O) y la frecuencia de tensión OH de los conformeros tGg- (más estable), y el tGt que se diferencian en el valor del ángulo diedro CCOH. En la **Tabla 8**, se recogen las energías relativas, las distancias de enlace O-H y la frecuencia de vibración asociada al modo de tensión O-H obtenidas a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ de los conformeros tGg- y tGt. Como se puede observar el modo de tensión O-H aparece en el conformero tGg- a una frecuencia más baja (3650 cm^{-1}) que en el tGt (3693 cm^{-1}). Esto indica que el enlace O-H es más débil en el conformero tGg- que en el tGt. Esta menor fortaleza del enlace se debe a la interacción de enlace de hidrógeno O-H \cdots O que tiene lugar en el conformero más estable que no se produce en el tGt. Esta característica también se observa en los valores de la distancia O-H de los dos conformeros. En definitiva, la interacción favorable de enlace de hidrógeno O-H \cdots O en el conformero tGg- provoca una disminución de la frecuencia de vibración de tensión O-H y un alargamiento de la distancia de enlace O-H.

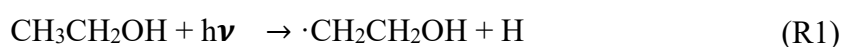
Tabla 8. Comparación energía, distancia y frecuencias del modo de tensión O-H de los conformeros tGg- y tGt del CH₃OCH₂CH₂OH obtenidas a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ.

	tGg-	tGt
$\Delta E/\text{kcal mol}^{-1}$	0	2.49
$d(\text{O-H})/\text{\AA}$	0.963	0.960
$\nu(\text{O-H})/\text{cm}^{-1}$	3650	3693
		

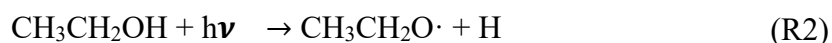
5.1.4 Reacciones de formación

En este apartado se muestran los resultados termoquímicos de los posibles procesos de formación del conformero más estable del 2-metoxietanol. Se han tomado como base, las reacciones propuestas por los autores que detectaron esta molécula en el ISM.²⁰ En todos los casos se ha partido de moléculas ya detectadas en el ISM.

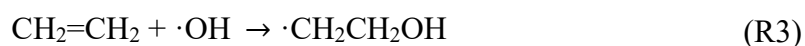
El 2-metoxietanol se puede formar a través de un proceso que involucra dos etapas. En la primera etapa, se forma el radical 2-hidroxietil ($\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) a través de la fotodisociación con radiación UV de etanol (R1).



Sin embargo, estudios previos^{44,45} han demostrado que el producto predominante de la fotodisociación no es el radical 2-hidroxietil sino la formación del radical etoxi, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}\cdot$ y átomos de H.



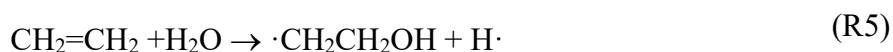
Una vía de formación efectiva del radical 2-hidroxietil, $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ en las condiciones de baja temperatura del ISM es la reacción de asociación radiactiva en fase gas del etileno ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) con radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$).⁴⁶



Una vez formado el radical ($\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) puede reaccionar fácilmente con el radical metoxi ($\text{CH}_3\text{O}\cdot$) para dar el 2-metoxietanol:



En este Trabajo hemos contemplado la posibilidad de formación del radical $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ a través de las reacciones de $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ con H_2O y de etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) con radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$):





De la misma forma, hemos analizado para la segunda etapa, la posible reacción entre el radical $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ y el metanol:



En definitiva, en este trabajo, hemos estudiado termoquímicamente tres posibles procesos de formación del radical $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ y dos posibles procesos de formación del 2-metoxietanol. En la **Tabla 9**, se muestran las energías de formación obtenidas a distintos niveles de teoría.

Tabla 9. Energías de formación (incluyendo correcciones del punto cero) de $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ y $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ obtenidas a distintos niveles de teoría

Etapa	Reacciones	$\Delta(\text{E})/\text{kcal/mol}$		
		B3LYP	ωB97XD	CCSD(T)
1. $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-28.03	-30.02	-25.91
	$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}$	83.68	81.74	89.43
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-12.33	-12.41	-16.03
2. $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-79.17	-59.52	-70.17
	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}$	17.59	13.71	17.16

Nuestros resultados ponen de manifiesto que los procesos de formación del radical $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ a través de las reacciones entre CH_2CH_2 o $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ con $\cdot\text{OH}$ son exotérmicos. Además, se observa que la reacción entre el radical $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ con $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ que conduce a la formación del 2-metoxietanol es exotérmica. En conjunto, estos resultados indican que, desde el punto de vista termodinámico, es posible la formación del 2-metoxietanol en el medio interestelar a través de la reacción de radicales hidroxilos con eteno o con metanol seguida por la reacción entre los radicales 2-hidroxietil e hidroxilo.

5.2 Moléculas CH₃OCH₂CH₂SH

5.2.1 Análisis conformacional

Tal y como ocurre con la molécula de 2-metoxietanol, se han encontrado distintas conformaciones para el 2-metoxietanotiol. En la **Figura 5**, se representan los tres enlaces con libertad de rotación de la molécula de 2-metoxietanotiol. Se ha utilizado el mismo criterio que para el 2-metoxietanol explicado en la **Tabla 1** para denotar a los confórmeros.

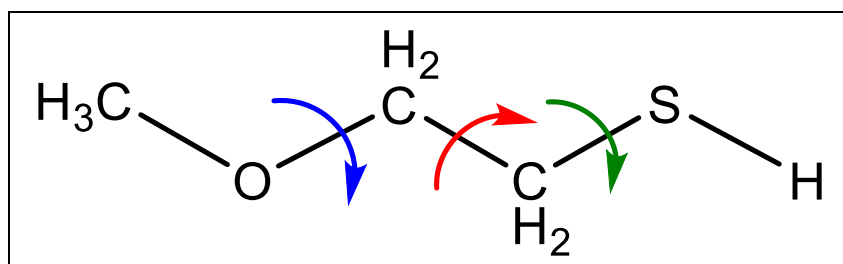


Figura 5. Enlaces con libertad de rotación de la molécula CH₃OCH₂CH₂SH.

Se realizó una búsqueda conformacional utilizando el campo de fuerzas MMFFs de la Mecánica Molecular.^{27,40} Se usó un criterio energético de 200 kJ/mol, obteniéndose 8 confórmeros. En la **Tabla 10** se presentan las energías relativas obtenidas en el análisis conformacional y en la **Figura 6**, se visualizan las correspondientes estructuras.

Tabla 10. Energías relativas en kcal/mol, de los confórmeros de CH₃OCH₂CH₂SH obtenidos mediante Mecánica Molecular.

Confórmeros - CH ₃ OCH ₂ CH ₂ SH	ΔE/kcal mol ⁻¹
tGg-	0
t-Tg	2.0
gGg-	2.1
t-Gg	2.6
gTg-	3.6
gGg	3,8
Tg-G?	4.3
g-Gt-	5.2

Se observa que el confórmero más estable es común para las moléculas de 2-metoxietanol y de 2-metoxietanotiol presentando la disposición tGg-. En este caso, el segundo confórmero más estable es el t-Tg que se encuentra a 2 kcal/mol respecto del más estable.

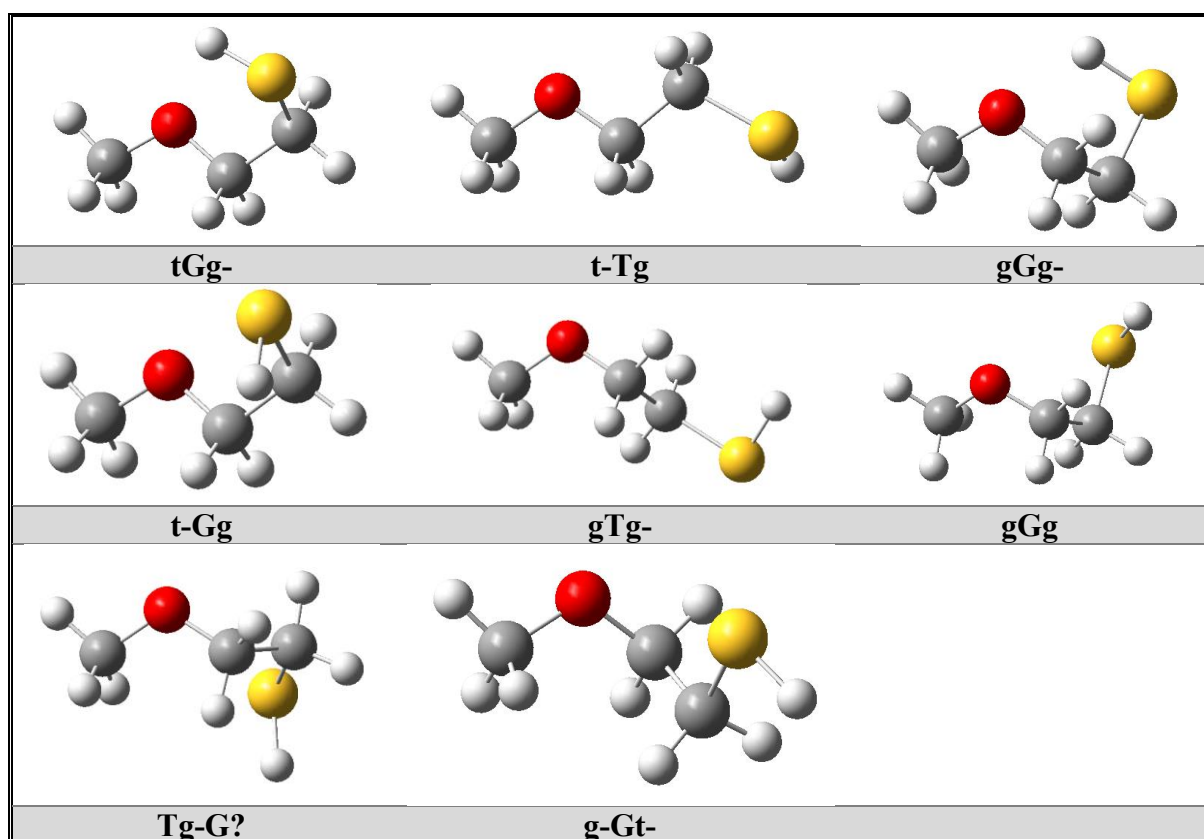


Figura 6. Estructuras de los conformeros del 2-metoxietanol. Tabla 1. Notación de los conformeros del 2-metoxietanol

5.2.2 Estructura y estabilidad

Después de obtener los resultados de la búsqueda conformacional, se realizó una optimización de geometrías y cálculo de frecuencias a distintos niveles de cálculo de Mecánica Cuántica. Como se mencionó anteriormente, el cálculo de frecuencias permite determinar el número de frecuencias imaginarias de cada conformero. De esta manera podemos asegurar que los conformeros son mínimos auténticos en la superficie de energía potencial. Los niveles de cálculo utilizados fueron: B3LYP/6-31G(d,p), B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ y ω B97X-D/6-31+G(d). Además, a partir de las geometrías determinadas a nivel ω B97X-D/6-31+G(d) se refinaron las energías a nivel coupled cluster, CCSD(t)/aug-cc-pVTZ.

En **Tabla 11** se presentan las energías relativas de los conformeros encontrados para el 2-metoxietanol obtenidas a distintos niveles de teoría.

Tabla 11. Energías relativas, en kcal/mol, para los conformeros $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ a distintos niveles de cálculo. Los resultados incluyen la corrección en el punto cero (ZPE).

Conformero	B3LYP	B2PLYP-D3	$\omega\text{B97X-D}$	CCSD(T)
	$\Delta E/\text{kcal mol}^{-1}$			
tGg-	0	0	0	0
t-Tg	0.71	0.51	0.72	0.53
gGg-	1.39	1.32	1.23	1.25
gTg-	1.77	1.60	1.73	1.66
t-Gg	1.84	1.64	2.21	1.73
gGg	3.06	2.71	2.84	2.71
g-Gt-	3.03	2.88	2.94	2.88
tG-g	3.33	3.11	3.20	3.01

El conformero más estable es el tGg- para todos los niveles de cálculo. Por esta razón se usa como referencia para calcular las energías relativas de los otros conformeros. Como ya hemos señalado, coincide con el conformero más estable del $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

Los resultados de las energías relativas se visualizan en la **Figura 7**.

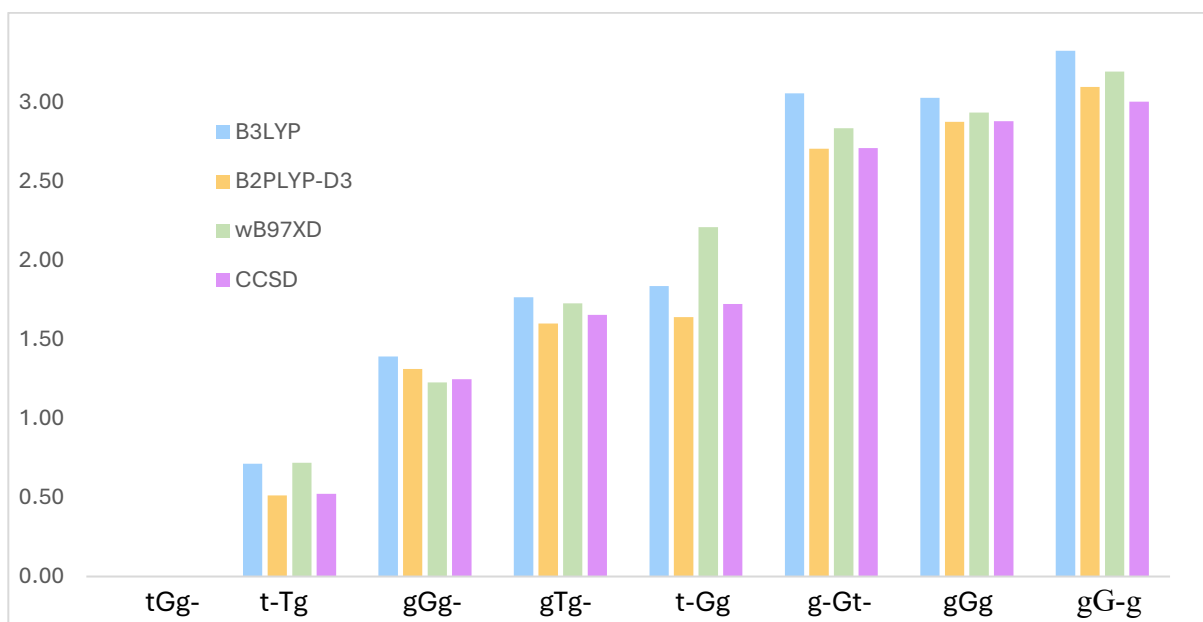


Figura 7. Energías relativas de los conformeros de $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ a distintos niveles de cálculo

Todos los niveles de cálculo utilizados predicen el mismo orden de estabilidad para los cinco primeros conformeros. En la conformación tGg-, el grupo tiol (-SH), aunque en menor medida que el grupo hidroxilo (-OH), podría formar enlaces de hidrógeno con el oxígeno del grupo

metoxi, S-H \cdots O debido a la corta distancia que los separa. Además, esta disposición de los átomos evita repulsiones estéricas.

Observamos cómo el uso de metodologías de Mecánica Cuántica permite reducir la energía relativa entre los conformeros de menor y mayor estabilidad. Pasamos de 5.2 kcal/mol cuando se utiliza Mecánica Molecular (**Tabla 10**) a 3.0 kcal/mol a nivel coupled cluster (**Tabla 11**). Además, se aprecia que la diferencia de energía entre el primer y segundo conformero es ahora menor que en el 2-metoxietanol.

En la **Tabla 12**, se presentan los parámetros geométricos para el conformero tGg- obtenidos a distintos niveles de cálculo. No se disponen de resultados bibliográficos para la molécula de 2-metoxietanol, por lo que no se podrá calcular la desviación cuadrática media de los parámetros. Además, en la tabla se muestra la estructura del conformero con los átomos numerados.

Tabla 12. Geometrias optimizadas a distintos niveles de teoría para el conformero tGg-: B3LYP/6-31G(d,p), B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ y ω B97XD/6-31+G(d).

	B3LYP	ω B97X-Dm	B2PLYP-D3
d(S ¹² -H ¹³) / Å	1.347	1.343	1.340
d(C ¹ -S ¹²) / Å	1.841	1.825	1.826
d(C ⁴ -C ¹) / Å	1.520	1.517	1.511
d(O ⁷ -C ⁴) / Å	1.415	1.408	1.414
d(C ⁸ -O ⁷) / Å	1.413	1.406	1.413
d(C-H) / Å	1.547	1.539	1.541
d(O ⁷ -H ¹³) / Å	2.547	2.590	2.572
A(C ⁸ -O ⁷ -C ⁴) / °	113.0	113.0	112.4
A(O ⁷ -C ⁴ -C ¹) / °	108.4	108.6	108.5
A(C ⁴ -C ¹ -S ¹²) / °	113.6	113.7	113.4
A(C ¹ -S ¹² -H ¹³) / °	95.3	95.8	95.7

Los resultados obtenidos a todos los niveles de cálculo utilizados son muy similares entre sí. Si los comparamos con los resultados obtenidos para el 2-metoxietanol se observa que, como cabía esperar, la distancia S-H del grupo tiol es bastante mayor que la del enlace O-H. También se aprecia un aumento de distancia entre el oxígeno del grupo metoxi y el hidrogeno terminal (grupo tiol) respecto a la molécula de 2-metoxietanol. El resto de las distancias son bastante similares a las que se presentaba la molécula de 2-metoxietanol.

5.2.3 Parámetros espectroscópicos

Parámetros de rotación

En la **Tabla 13**, se recogen los resultados obtenidos para el conformero más estable del 2-metoxietanotiol (tGg-) a distintos niveles de cálculo.

Tabla 13. Constantes de rotación de equilibrio para el conformero tGg- obtenidas a distintos niveles de teoría: B3LYP/6-31G(d,p), B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ y ω B97XD/6-31+G(d).

	Constantes de rotación de equilibrio		
	B3LYP	ω B97X-D	B2PLYP-D3
A/GHz	9.3879314	9.5172006	9.5242886
B/GHz	1.8868421	1.8961152	1.9000178
C/GHz	1.6763536	1.6883373	1.6923735
κ	-0.945	-0.947	-0.947

Como ocurría con la molécula de 2-metoxietanol, la molécula $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ tiene tres constantes de rotación que siguen la tendencia $A > B \approx C$. El parámetro de asimetría tiene un valor próximo a -1 por lo que se comporta como un trompo asimétrico *quasi* prolate.

En la **Tabla 14**, se muestran los componentes del momento dipolar obtenidos a distintos niveles de cálculo.

Tabla 14. Componentes del vector momento dipolar para el conformero tGg- obtenidas a distintos niveles de teoría: B3LYP/6-31G(d,p), B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ y ω B97XD/6-31+G(d).

	B3LYP	ω B97X-D	B2PLYP-D3	CCSD(T)
μ_a/D	2.24	2.27	2.10	2.18
μ_b/D	1.13	1.25	1.28	1.31
μ_c/D	0.27	0.32	0.38	0.36
μ_{total}/D	2.52	2.61	2.49	2.57

Tras analizar los resultados de la **Tabla 14**, se concluye que la molécula de 2-metoxietanotiol tiene un momento dipolar elevado, que permite su caracterización mediante espectroscopía de microondas. Además, se aprecia que los valores de los momentos dipolares son muy similares a los obtenidos con 2-metoxietanol.

Espectros de vibración

En la **Figura 8**, se presenta el espectro de vibración aplicando un factor de escala a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ, de 0.959 para el conformero tGg-.

La **Figura 8** permite distinguir algunos modos normales de vibración intensos en el espectro de IR. La banda más intensa se observa a 1158.24 cm^{-1} y corresponde al modo de tensión C-O del grupo metoxi. Además, se aprecia también una banda intensa a 2609.56 cm^{-1} correspondiente a la tensión S-H del grupo tiol.

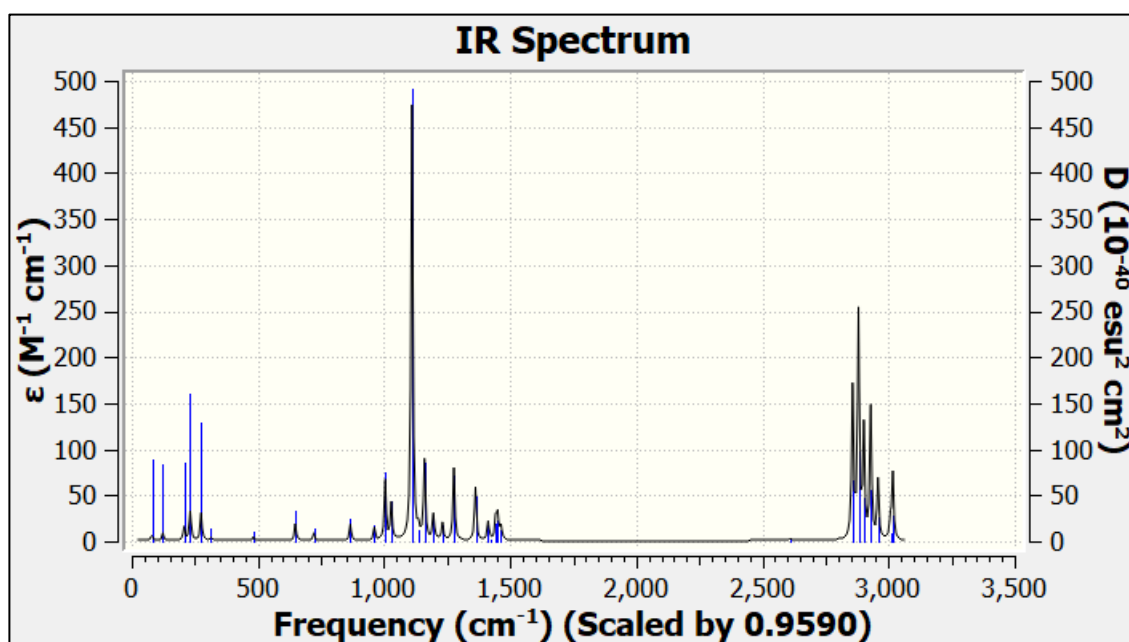


Figura 8. Espectro de vibración del conformero tGg- a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ.

5.2.4 Reacciones de formación

En este apartado se presentan los procesos de formación del conformero más estable del 2-metoxietanotiol, el tGg-. Se presentan reacciones equivalentes a las de 2-metoxietanol. En este caso, cabe destacar que todas las moléculas de partida también han sido detectadas en el ISM.

En el ISM el etileno ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$)⁴⁷ puede reaccionar con el radical tiol ($\cdot\text{SH}$)³ (generado por fotodisociación del H_2S) mediante adición radicalaria, para dar lugar al 2-mercaptoetil¹² en condiciones de bajas temperaturas en fase gas:



Tras formarse el radical $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ puede producirse una reacción donde se forme un enlace C-O entre el oxígeno del metoxi y el carbono terminal del 2-mercaptoetil, obteniendo la molécula final de 2-metoxietanotiol.



Además de las dos reacciones principales, se analizó la posibilidad de formación del radical 2-mercaptoetil mediante reacciones con doble producto, donde la entropía aumenta:⁴⁸



La reacción (R11) sigue un mecanismo de abstracción de hidrógeno entre el $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$ y el radical OH.⁴⁹

Siguiendo el mismo razonamiento que en el 2-metoxietanol, se estudió una reacción para la obtención de la molécula final, 2-metoxietanotiol mediante reacción con metanol.



En la **Tabla 15**, se presenta las energías de formación obtenidas a distintos niveles de teoría.

Tabla 15. Energías de formación (incluyendo correcciones del punto cero) de $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ y $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ obtenidas a distintos niveles de teoría.

Etapa	Reacciones	$\Delta(E)/\text{kcal/mol}$		
		B3LYP	ω B97XD	CCSD(T)
1. $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{SH} \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$	-3.93	-7.24	-7.83
	$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH} + \text{H}$	79.52	75.10	74.88
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH} + \text{H}_2\text{O}$	-14.25	-14.23	-17.71
2. $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH} + \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$	-76.46	-57.54	-68.54
	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SH} + \text{H}$	20.31	15.68	18.79

Nuestros resultados indican que los procesos de formación del radical $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ a través de las reacciones entre CH_2CH_2 con SH o $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$ con OH son exotérmicos. Además, se observa que la reacción entre el radical $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ con $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ que conduce a la formación del 2-metoxietanotiol es exotérmica. Nuestros resultados indican que, termodinámicamente, es posible la formación del 2-metoxietanotiol en el medio interestelar a través de las reacciones propuestas.

5.3 Moléculas $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$

5.3.1 Análisis conformacional

Como se mencionó anteriormente, la molécula 3-metoxipropionitrilo solo tiene dos enlaces con posibilidad de rotación. A diferencia de los grupos hidroxilo (O-H) y tiol (S-H) de las anteriores moléculas, con enlace sencillo; el enlace del grupo nitrilo ($\text{C}\equiv\text{N}$) es un triple enlace. La rotación del enlace C-N rompería la superposición de los orbitales p del enlace π , por lo que el enlace es rígido. En la **Figura 9**, se representan los dos enlaces con libertad de rotación en la molécula de 3-metoxipropionitrilo.

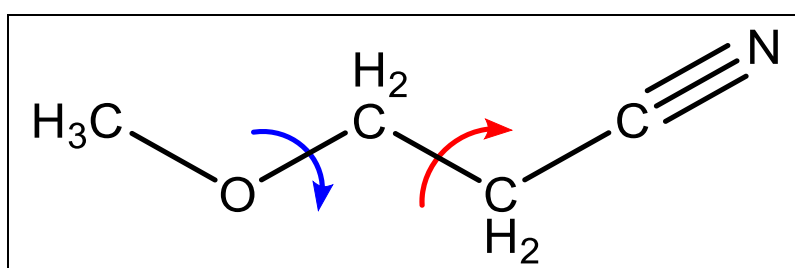
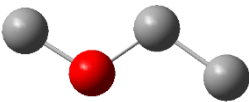
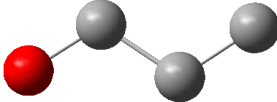
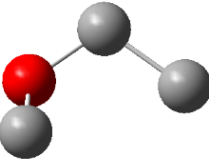
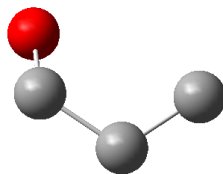
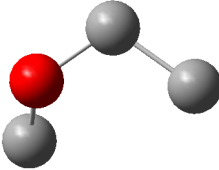
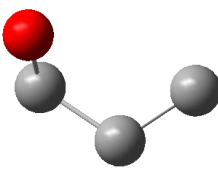


Figura 9. Enlaces con libertad de rotación de la molécula $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$.

En la **Tabla 16**, se muestran las disposiciones de los dos ángulos diedros con posibilidad de rotación. Se ha utilizado el modelo de bolas rojas para representar átomos de oxígeno y grises para los átomos de carbono con el visualizador GaussView.

Tabla 16. Notación de los conformeros del 3-metoxipropionitrilo.

Ángulo /°	COCC	OCCC
180	 t	 T
60	 g	 G
-60	 g-	 G-

Usando el campo de fuerzas MMFFs con el programa Maestro se realizó una búsqueda conformacional de la molécula 3-metoxipropionitrilo. Se usó como criterio energético 200 kJ/mol, y se obtuvieron 9 conformeros. En la **Tabla 17** se presentan las energías relativas de los conformeros y en la **Figura 10**, las estructuras correspondientes.

Tabla 17. Energías relativas en kcal/mol, de los conformeros de CH₃OCH₂CH₂CN obtenidos mediante Mecánica Molecular.

Conformeros - CH ₃ OCH ₂ CH ₂ CN	ΔE /kcal mol ⁻¹
tT	0
tG	0.9
tG-	0.9
g-T-	2.3
gT	2.3
g-G	2.8
gG-	2.8
gG	3.6
g-G-	3.6

Como se puede observar, 4 de los conformeros obtenidos tienen la misma energía relativa respecto al conformero más estable. Tras el análisis de las estructuras de estos conformeros, se observó que difieren únicamente en el signo de los ángulos diedros, generando imágenes especulares no superponibles entre sí. Este suceso se puede explicar por la existencia de conformaciones enantiomorfas degeneradas. Es una molécula aquiral, por lo que las conformaciones no son enantiómeros reales, pero son imágenes especulares energéticamente equivalentes.⁵⁰

A diferencia de las moléculas 2-metoxietanol y 2-metoxietanotiol, el conformero más estable del 3-metoxipropionitrilo obtenido usando Mecánica Molecular tiene disposición tT.

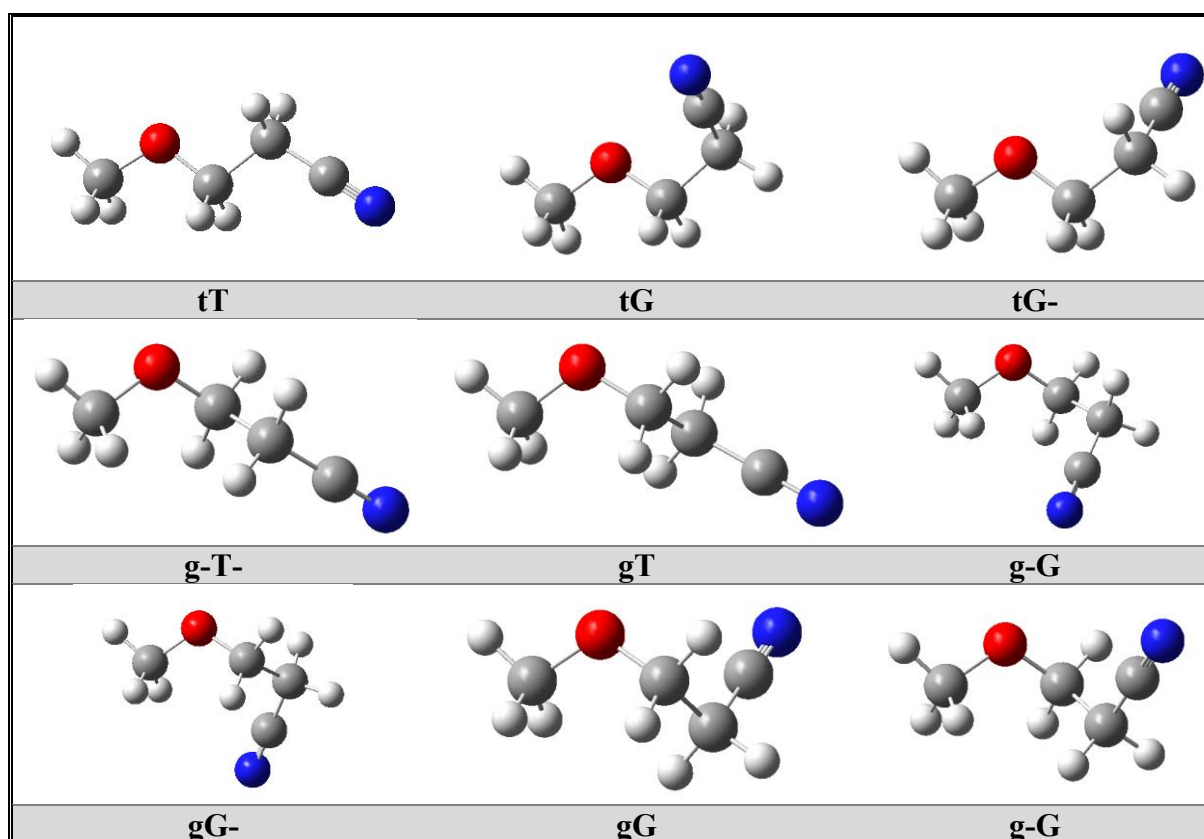


Figura 10. Estructuras de los conformeros del metoxipropionitrilo.

5.3.2 Estructura y estabilidad

Tras la búsqueda de los conformeros, se optimizaron las geometrías utilizando distintos niveles de teoría de Mecánica Cuántica. Se comprueba que todas las frecuencias son reales, es decir, corresponden a mínimos auténticos en la superficie de energía potencial. Siguiendo los estudios realizados en este trabajo, los niveles de cálculo utilizados para optimizar las geometrías fueron: B3LYP/6-31G(d,p), B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ y ω B97X-D/6-31+G(d). Después se empleó la metodología coupled cluster CCSD(T)/aug-cc-pVTZ para mejorar las energías tomando como punto de partida el ω B97X-D/6-31+G(d).

En la **Tabla 18** se presentan las energías relativas para los conformeros del 3-metoxipropionitrilo y en la **Figura 11** se ha representado gráficamente el orden de estabilidad.

Tabla 18. Energías relativas, en kcal/mol, para los conformeros $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ a distintos niveles de cálculo. Los resultados incluyen la corrección en el punto cero (ZPE).

Conformero	B3LYP	B2PLYP-D3	$\omega\text{B97X-D}$	CCSD(T)
	$\Delta E/\text{kcal mol}^{-1}$			
tT	0	0	0	0
tG	0.64	0.54	0.74	0.58
g-T-	1.32	1.37	1.27	1.44
g-G	1.74	1.57	1.46	1.81
gG	2.02	1.94	1.94	2.03

En la molécula de 3-metoxipropionitrilo el orden de estabilidad de los conformeros es el mismo para todos los niveles de cálculo empleados. A diferencia de las moléculas 2-metoxietanol y 2-metoxietanotiol, el conformero más estable es el tT, que permite evitar impedimentos estéricos debido a su disposición extendida. El segundo isómero de menor energía presenta una disposición tG similar a la de los conformeros más estables del 2-metoxietanol y 2-metoxietanotiol.

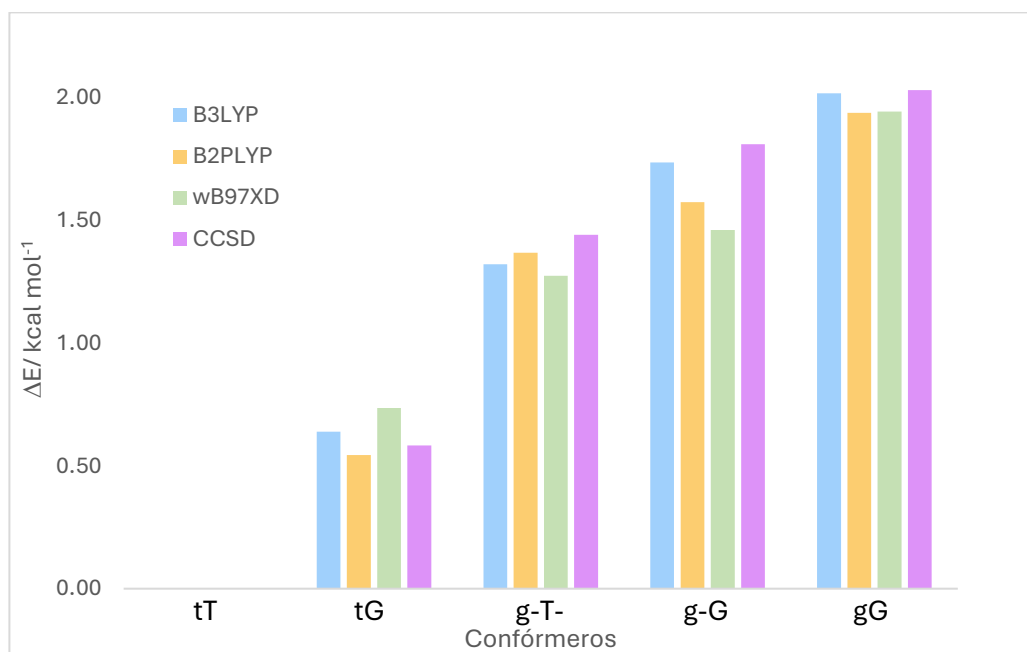


Figura 11. Energías relativas de los conformeros de $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ a distintos niveles de cálculo.

Se observa, como en los anteriores casos, como el uso de la Mecánica Cuántica permite reducir la energía relativa entre los conformeros. La diferencia de energía entre el conformero más estable (tT) y el menos estable (gG) pasa de 3.6 kcal/mol usando Mecánica Molecular (Tabla 17) a 2.03 kcal/mol con el nivel coupled cluster (Tabla 18). La diferencia de energía entre el primer y segundo conformero más estable también disminuye.

A continuación, en la **Tabla 19**, se recogen los parámetros geométricos para el conformero más estable (tT) obtenidos a diferentes niveles de cálculo y los resultados experimentales.⁵¹ Se muestra, además, la estructura del conformero mencionado con los átomos numerados.

Tabla 19. Geometrías optimizadas a distintos niveles de teoría para el conformero tT del 3-metoxi-propionitrilo: B3LYP/6-31G(d,p), B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ y ω B97XD/6-31+G(d).

	B3LYP	ω B97X-D	B2PLYP-D3	Experimental ^a
d(N ¹³ -C ¹²) / Å	1.161	1.158	1.157	1.157
d(C ¹² -C ¹) / Å	1.463	1.464	1.458	1.458
d(C ¹ -C ⁴) / Å	1.534	1.529	1.525	1.548
d(C ⁴ -O ⁷) / Å	1.410	1.403	1.409	1.404
d(O ⁷ -C ⁸) / Å	1.415	1.409	1.416	1.415
d(C-H) / Å	1.092	1.091	1.086	1.091
RMSD/Å	0.0067	0.0085	0.0098	
A(N ¹³ -C ¹² -C ¹) / °	179.1	179.0	178.6	180
A(C ¹² -C ¹ -C ⁴) / °	112.3	111.6	111.4	110.3
A(C ¹ -C ⁴ -O ⁷) / °	106.6	106.8	106.9	107.9
A(C ⁴ -O ⁷ -C ⁸) / °	112.8	112.8	112.2	111.6
RMSD/°	1.4212	1.17679	1.0923	

^a Referencia 50

Los resultados obtenidos son muy similares en los tres niveles de utilizados. También concuerdan con los obtenidos previamente en el estudio experimental llevado a cabo mediante espectroscopía de microondas.⁵¹ El valor obtenido en la desviación cuadrática media es muy pequeño al comparar con los resultados experimentales, especialmente para el funcional B3LYP con los valores de las distancias. El RMSD calculado para los ángulos es mejor el calculado con la metodología B2PLYP-D3.

5.3.3 Parámetros espectroscópicos

Parámetros de rotación

En este apartado se comentarán los parámetros espectroscópicos obtenidos para el conformero más estable del 3-metoxipropionitrilo. Se estudiaron las constantes de rotación principales y los momentos dipolares. En la **Tabla 20** se presentan las constantes de rotación de equilibrio y las constantes de rotación en el nivel fundamental de vibración obtenidas experimentalmente.⁵¹

Tabla 20. Constantes de rotación en el nivel fundamental de vibración y de equilibrio para el conformero tT obtenidas a distintos niveles de teoría: B3LYP/6-31G(d,p), B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ y ω B97XD/6-31+G (d).

	Constantes de rotación en el nivel fundamental de vibración ^a	Constantes de rotación de equilibrio		
		B3LYP	ω B97X-D	B2PLYP-D3
A/GHz	17.821	18.373	18.19	18.024
B/GHz	1.425	1.404	1.417	1.424
C/GHz	1.353	1.337	1.349	1.353
RMSD/GHz		0.319	0.213	0.117
κ	-0.991	-0.992	-0.992	-0.991

^a Referencia 50

Esta molécula, CH₃OCH₂CH₂CN, también presenta tres constantes de rotación. Al comparar los resultados obtenidos con los resultados experimentales los valores de la desviación cuadrática media (RMSD) son valores pequeños, aunque más altos que para el CH₃OCH₂CH₂OH. Los resultados más parecidos a los experimentales se han obtenido con el nivel de cálculo B2PLYP-D3.

Los valores obtenidos de las constantes para el conformero tT del CH₃OCH₂CH₂CN son más pequeños comparados con los de la molécula de CH₃OCH₂CH₂OH. Esto quiere decir que los momentos de inercia del 3-metoxi propionitrilo son mayores. Tiene sentido, porque la disposición de la molécula con el grupo nitrilo (conformero tT) está más expandida en el espacio; mientras que la molécula con el grupo hidroxilo (conformero tGg-) los átomos están más juntos.

En la **Tabla 21** se muestran las componentes del momento dipolar a distintos niveles de cálculo.

Tabla 21. Componentes del vector momento dipolar para el conformero *tT* obtenidas a distintos niveles de teoría: B3LYP/6-31G(d,p), B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ y ω B97XD/6-31+G(d).

	Momentos dipolares experimentales ^a	Momentos dipolares		
		B3LYP	ω B97X-D	B2PLYP-D3
μ_a/D	3.43(10)	3.74	3.91	3.95
μ_b/D	0.56(85)	0.39	0.35	0.45
μ_c/D	0.00	0.00	0.00	0.00
μ_{total}/D	3.47(20)	3.76	3.93	3.98

^aReferencia 50

Se puede concluir que la molécula 3-metoxipropionitrilo tiene un momento dipolar mayor al del 2-metoxietanol debido a la presencia del grupo nitrilo electronegativo y a diferencia del CH₃OCH₂CH₂OH, no puede formar enlaces de hidrógeno que atenúen el valor. También esta molécula se podrá caracterizar mediante espectroscopía de microondas.

Espectros de vibración

En la **Figura 12** se muestra el espectro IR del conformero más estable de la molécula 3-metoxipropionitrilo (*tT*) obtenido a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ, por lo que se usó un factor de escalado de 0.959. La línea más intensa del espectro aparece a una frecuencia $\omega=1109$ cm⁻¹ y representa el modo de tensión C-O (éter). A 2196.85 cm⁻¹, con una intensidad muy baja aparece el modo de tensión del grupo nitrilo.

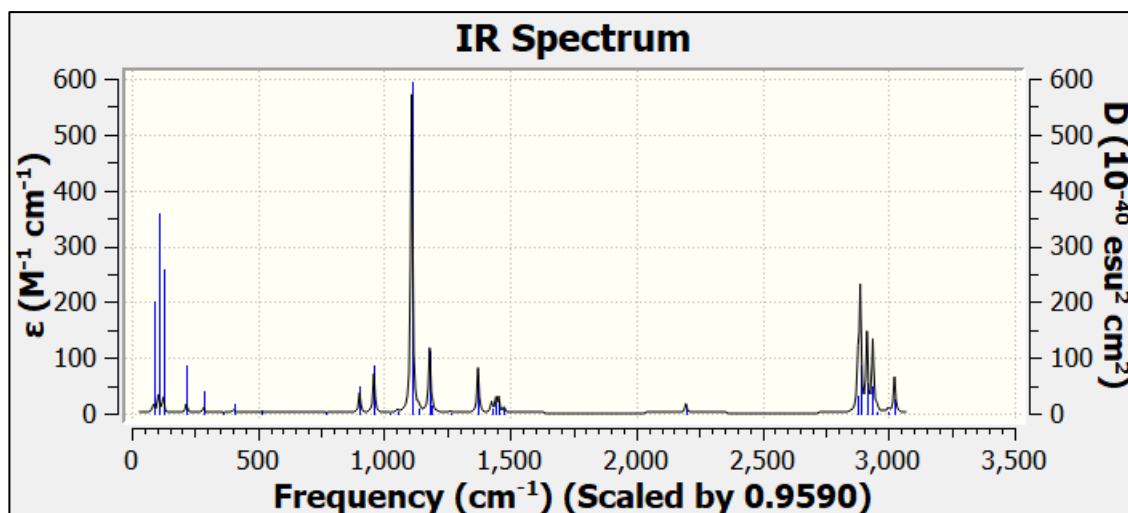


Figura 12. Espectro de vibración del conformero *tT* a nivel B2PLYP-D3.

5.3.4 Reacciones de formación

En este apartado se estudian los resultados termoquímicos de los procesos de formación propuestos para el conformero más estable del 3-metoxipropionitrilo. Se usan reacciones equivalentes a las propuestas para el 2-metoxietanol en la bibliografía.²⁰ Cabe indicar que todas las moléculas de partida de los procesos estudiados ya han sido detectadas en el ISM.

Para obtener el 3-metoxipropionitrilo se proponen dos reacciones consecutivas. En la primera se forma el radical propionitrilo ($\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$). La reacción más efectiva es por asociación en fase gas del etileno ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) con radicales ciano ($\cdot\text{C}\equiv\text{N}$).⁴



Una vez formado el radical $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ puede reaccionar con el radical metoxi ($\text{CH}_3\text{O}\cdot$) para dar el 3-metoxipropionitrilo:



También se estudió la posibilidad de formación del radical $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ mediante reacciones de $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ con HCN y de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ ¹³ con $\cdot\text{OH}$. Estas reacciones suelen ser más favorables desde el punto de vista termodinámico. El motivo es el aumento de entropía al generar más moléculas.⁴⁸



Además, también se estudió la reacción entre $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ y el metanol para obtener el producto final, el 3-metoxipropionitrilo:



En resumen, se han estudiado tres procesos de formación del radical $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ y dos procesos de formación del 3-metoxipropionitrilo. En la **Tabla 22**, se muestran las energías de formación obtenidas a distintos niveles de cálculo.

Tabla 22. Energías de formación (incluyendo correcciones del punto cero) de $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ y $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ obtenidas a distintos niveles de teoría.

Etapa	Reacciones	$\Delta(E)/\text{kcal/mol}$		
		B3LYP	ωB97XD	CCSD(T)
1. $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \cdot\text{CN} \rightarrow \cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	-56.50	-60.61	-50.48
	$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HCN} \rightarrow \cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} + \text{H}\cdot$	69.64	66.16	71.18
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN} + \cdot\text{OH} \rightarrow \cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} + \text{H}_2\text{O}$	-10.51	-10.84	-14.68
2. $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} + \text{CH}_3\text{O}\cdot \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	-78.77	-59.19	-70.17
	$\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN} + \cdot\text{H}$	18.00	14.03	17.16

Nuestros resultados indican, que los procesos de formación del radical $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ a través de las reacciones entre CH_2CH_2 con $\cdot\text{CN}$ o $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ con OH son exotérmicos. Además, se aprecia que la reacción entre el radical $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ con $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ que conduce a la formación del 3-metoxipropionitrilo es exotérmica. Por lo tanto, desde el punto de vista termodinámico, es posible la formación del 3-metoxipropionitrilo en el medio interestelar a través de las reacciones propuestas.

6. CONCLUSIONES

En el presente Trabajo de Fin de Máster, se ha realizado un estudio computacional de las moléculas de 2-metoxietanol, 2- metoxietanotiol y 3-metoxipropionitrilo, que presentan un posible interés interestelar utilizando metodologías de Mecánica Molecular y Mecánica Cuántica. Los resultados obtenidos permiten alcanzar las siguientes conclusiones:

- Primero, se ha llevado a cabo un estudio conformacional de cada molécula utilizando el campo de fuerzas MMFFs. La búsqueda conformacional ha proporcionado 11 conformeros para el 2-metoxietanol, 9 para el 2-metoxietanotiol y 8 para el 3-metoxipropionitrilo.
- Los conformeros encontrados mediante Mecánica Molecular se optimizaron utilizando distintas metodologías de Mecánica Cuántica. Todos los niveles de cálculo utilizados predicen como conformero más estable el tGg- tanto para las moléculas de 2-metoxietanol como de 2- metoxietanotiol debido a la estabilización generada por los enlaces de hidrógeno entre el hidrógeno de los grupos hidroxilo OH o tiol SH y los pares de electrones no enlazantes del oxígeno del grupo metoxi. Para la molécula de 3-metoxipropionitrilo es conformero más estable presenta una disposición trans-trans, tT, que permite un menor plegamiento de la molécula y reduce los impedimentos estéricos.
- Se han predicho magnitudes espectroscópicas de interés en espectroscopía de rotación, obteniendo constantes de rotación y momentos dipolares. Además, se ha simulado los espectros de vibración de las tres moléculas. Los resultados obtenidos presentan una buena concordancia con la información experimental disponible.
- Se han estudiado termoquímicamente distintos procesos de formación de los conformeros más estables de las moléculas estudiadas a partir de especies previamente detectadas en el espacio. En todos los casos, se ha obtenido al menos una ruta exotérmica, y por lo tanto termodinámicamente favorable para cada conformero.

Los resultados obtenidos en este estudio sugieren que las moléculas de 2-metoxietanotiol y 3-metoxipropionitrilo son candidatas viables para su detección en el ISM. Esperamos que la información proporcionada en este trabajo facilite la caracterización de estas moléculas en el ISM mediante espectroscopía de rotación y vibración.

7. BIBLIOGRAFÍA

- (1) <https://cdms.astro.uni-koeln.de/classic/molecules> (accessed 2025-07-02).
- (2) Weinreb, S.; Barrett, A. H.; Meeks, M. L.; Henry, J. C. 97. Radio observations of OH in the Interstellar medium. A Source Book in Astronomy and Astrophysics, 1900–1975 666–670 (2014). <https://doi.org/10.4159/HARVARD.9780674366688.C104/HTML>.
- (3) Neufeld, D. A.; Falgarone, E.; Gerin, M.; Godard, B.; Herbst, E.; Pineau Des Forêts, G.; Vasyunin, A. I.; Güsten, R.; Wiesemeyer, H.; Ricken, O. Discovery of interstellar mercapto radicals (SH) with the GREAT instrument on SOFIA. *Astron Astrophys* **542**, L6 (2012). <https://doi.org/10.1051/0004-6361/201218870>.
- (4) Fitzsimmons, A.; Hainaut, O.; Meech, K. J.; Jehin, E.; Moulane, Y.; Opatom, C.; Yang, B.; Keane, J. V.; Kleyna, J. T.; Micheli, M.; Snodgrass, C. Detection of CN gas in Interstellar object 2I/Borisov. *Astrophys J Lett* **885**, L9 (2019). <https://doi.org/10.3847/2041-8213/AB49FC>.
- (5) Gottlieb, C. A.; Ball, J. A.; Gottlieb, E. W.; Dickinson, D. F. Interstellar alcohol. *Astrophys J* **227**, 422–432 (1979). <https://doi.org/10.1086/156747>.
- (6) Ball, J. A.; Gottlieb, C. A.; Lilley, A. E.; Radford, H. E.; Ball, J. A.; Gottlieb, C. A.; Lilley, A. E.; Radford, H. E. Detection of Methyl Alcohol in Sagittarius. *ApJL* **1970**, L62, L203. <https://doi.org/10.1086/180654>.
- (7) Solomon, P. M.; Jefferts, K. B.; Penzias, A. A.; Wilson, R. W.; Solomon, P. M.; Jefferts, K. B.; Penzias, A. A.; Wilson, R. W. Detection of millimeter emission lines from interstellar methyl cyanide. *Astrophys J. Lett* **168**, L107 (1971). <https://doi.org/10.1086/180794>.
- (8) Zuckerman, B.; Ball, J. A.; Gottlieb, C. A.; Zuckerman, B.; Ball, J. A.; Gottlieb, C. A. Microwave Microwave detection of interstellar formic acid. *Astrophys J. Lett* **163**, L41 (1971). <https://doi.org/10.1086/180663>.
- (9) Rodríguez-Almeida, L. F.; Jiménez-Serra, I.; Rivilla, V. M.; Martín-Pintado, J.; Zeng, S.; Tercero, B.; Vicente, P. de; Colzi, L.; Rico-Villas, F.; Martín, S.; Requena-Torres, M. A. Thiols in the interstellar medium: first detection of HC(O)SH and confirmation of C₂H₅SH. *Astrophys J Lett* **912**, L11 (2021). <https://doi.org/10.3847/2041-8213/ABF7CB>.
- (10) Remijan, A. J.; Hollis, J. M.; Lovas, F. J.; Stork, W. D.; Jewell, P. R.; Meier, D. S. Detection of interstellar cyanoformaldehyde (CNCHO). *Astrophys J* **675**, L85–L88 (2008). <https://doi.org/10.1086/533529>.

- (11) Zuckerman, B.; Turner, B. E.; Johnson, D. R.; Clark, F. O.; Lovas, F. J.; Fourikis, N.; Palmer, P.; Morris, M.; Lilley, A. E.; Ball, J. A.; Gottlieb, C. A.; Litvak, M. M.; Penfield, H. Detection of interstellar trans-ethyl alcohol. *Astrophys J Lett* **196**, L99–L102 (1975). <https://doi.org/10.1086/181753>.
- (12) Kolesníková, L.; Tercero, B.; Cernicharo, J.; Alonso, J. L.; Daly, A. M.; Gordon, B. P.; Shipman, S. T. Spectroscopic characterization and detection of ethyl mercaptan in Orion. *Astrophys J Lett* **784**, L7 (2014). <https://doi.org/10.1088/2041-8205/784/1/L7>.
- (13) Johnson, D. R.; Lovas, F. J.; Gottlieb, C. A.; Gottlieb, E. W.; Litvak, M. M.; Guelin, M.; Thaddeus, P. Detection of interstellar ethyl cyanide. *Astrophys J* **218**, 370–376 (1977). <https://doi.org/10.1086/155691>.
- (14) Cernicharo, J.; Marcelino, N.; Roueff, E.; Gerin, M.; Jiménez-Escobar, A.; Muñoz Caro, G. M. Discovery of the methoxy radical, CH₃O, toward B1: Dust grain and gas-phase chemistry in cold dark clouds. *Astrophys J Lett* **759**, L43 (2012). <https://doi.org/10.1088/2041-8205/759/2/L43>.
- (15) Bacmann, A.; Faure, A. The origin of gas-phase HCO and CH₃O radicals in prestellar cores. *Astron Astrophys* **587**, A130 (2016). <https://doi.org/10.1051/0004-6361/201526198>.
- (16) Brown, R. D.; Crofts, J. G.; Gardner, F. F.; Godfrey, P. D.; Robinson, B. J.; Whiteoak, J. B. Discovery of interstellar methyl formate. *Astrophys J Lett* **197**, L29–L31 (1975). <https://doi.org/10.1086/181769>.
- (17) Snyder, L. E.; Buhl, D.; Schwartz, P. R.; Clark, F. O.; Johnson, D. R.; Lovas, F. J.; Giguere, P. T.; Snyder, L. E.; Buhl, D.; Schwartz, P. R.; Clark, F. O.; Johnson, D. R.; Lovas, F. J.; Giguere, P. T. Radio detection of interstellar dimethyl ether. *Astrophys J Lett* **191**, L79 (1974). <https://doi.org/10.1086/181554>.
- (18) Tercero, B.; Cernicharo, J.; López, A.; Brouillet, N.; Kolesníková, L.; Motiyenko, R. A.; Margulès, L.; Alonso, J. L.; Guillemin, J. C. Searching for trans ethyl methyl ether in Orion KL. *Astron Astrophys* **582**, L1 (2015). <https://doi.org/10.1051/0004-6361/201526255>.
- (19) McGuire, B. A.; Shingledecker, C. N.; Willis, E. R.; Burkhardt, A. M.; El-Abd, S.; Motiyenko, R. A.; Brogan, C. L.; Hunter, T. R.; Margulès, L.; Guillemin, J.-C.; Garrod, R. T.; Herbst, E.; Remijan, A. J. ALMA detection of interstellar methoxymethanol (CH₃OCH₂OH). *Astrophys J Lett* **851**, L46 (2017). <https://doi.org/10.3847/2041-8213/AAA0C3>.

- (20) Fried, Z. T. P.; El-Abd, S. J.; Hays, B. M.; Wenzel, G.; Byrne, A. N.; Margulès, L.; Motiyenko, R. A.; Shipman, S. T.; Horne, M. P.; Jørgensen, J. K.; Brogan, C. L.; Hunter, T. R.; Remijan, A. J.; Lipnicky, A.; Loomis, R. A.; McGuire, B. A. Rotational spectrum and first interstellar detection of 2-methoxyethanol using ALMA observations of NGC 6334I. *Astrophys J Lett* **965**, L23 (2024). <https://doi.org/10.3847/2041-8213/ad37ff>.
- (21) Abdel-Rahman, M. A.; Al-Hashimi, N.; Shibl, M. F.; Yoshizawa, K.; El-Nahas, A. M. Thermochemistry and kinetics of the thermal degradation of 2-methoxyethanol as possible biofuel additives. *Sci Rep* **9**, 1–15 (2019). <https://doi.org/10.1038/S41598-019-40890-2>;TECHMETA=118,119;SUBJMETA=169,172,563,638,639,704,758,896;KWRD=POLLUTION+REMEDIATION,QUANTUM+CHEMISTRY.
- (22) Seager, S.; Bains, W.; Petkowski, J. J.; Seager, S.; Bains, W.; Petkowski, J. J. Toward a list of molecules as potential biosignature gases for the search for life on exoplanets and applications to terrestrial biochemistry. *Astrobiology* **16**, 465–485 (2016). <https://doi.org/10.1089/AST.2015.1404>.
- (23) Hänni, N.; Altwegg, K.; Combi, M.; Fuselier, S. A.; De Keyser, J.; Ligterink, N. F. W.; Rubin, M.; Wampfler, S. F. Evidence for abiotic dimethyl sulfide in cometary matter. *Astrophys. J* **976**, 74 (2024). <https://doi.org/10.3847/1538-4357/ad8565>.
- (24) Sanz-Novo, M.; Rivilla, V. M.; Endres, C. P.; Lattanzi, V.; Jiménez-Serra, I.; Colzi, L.; Zeng, S.; Megías, A.; López-Gallifa, Á.; Martínez-Henares, A.; Andrés, D. S.; Tercero, B.; de Vicente, P.; Martín, S.; Requena-Torres, M. A.; Caselli, P.; Martín-Pintado, J. On the abiotic origin of dimethyl sulfide: discovery of DMS in the interstellar medium. (2025) <https://doi.org/10.3847/2041-8213/adafa7>.
- (25) Colzi, L.; Martín-Pintado, J.; Zeng, S.; Jiménez-Serra, I.; Rivilla, V. M.; Sanz-Novo, M.; Martín, S.; Zhang, Q.; Lu, X. Excitation and spatial study of a prestellar cluster towards G+0.693-0.027 in the Galactic centre. *Astron Astrophys* **690**, A121 (2024). <https://doi.org/10.1051/0004-6361/202451382>.
- (26) Tielens, A. G. G. M. The molecular universe. *Rev Mod Phys* **85**, 1021–1081 (2013). <https://doi.org/10.1103/REVMODPHYS.85.1021/FIGURES/32/THUMBNAIL>.
- (27) *Schrödinger Release Notes - Release 2025-2*. <https://www.schrodinger.com/life-science/download/release-notes/> (accessed 2025-06-26).
- (28) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H.

- P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery Jr., Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. Gaussian 16. Wallingford CT 2016.
- (29) Lewars, E. G. Computational Chemistry. (2024) <https://doi.org/10.1007/978-3-031-51443-2>.
- (30) Halgren, T. A. Merck molecular force field. I. Basis, form, scope, parameterization, and performance of MMFF94. *J Comput Chem* **17**, 490–519 (1996). [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-987X\(199604\)17:5/6<490::AID-JCC1>3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(199604)17:5/6<490::AID-JCC1>3.0.CO;2-P).
- (31) Raghavachari, K.; Trucks, G. W.; Pople, J. A.; Head-Gordon, M. A fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories. *Chem Phys Lett* **157**, 479–483 (1989). [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(89\)87395-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(89)87395-6).
- (32) Andrés, Juan.; Bertrán, Juan. Química Teórica y Computacional (2000).
- (33) Zhang, I. Y.; Wu, J.; Xu, X. Extending the reliability and applicability of B3LYP. *Chem. Commun.* **46**, 3057–3070 (2010). <https://doi.org/10.1039/C000677G>.
- (34) Chai, J. Da; Head-Gordon, M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, 6615–6620 (2008). <https://doi.org/10.1039/B810189B>.
- (35) Grimme, S. Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation. *J. Chem. Phys.*, **124**, (2006). <https://doi.org/10.1063/1.2148954>.
- (36) Hariharan, P. C.; Pople, J. A. The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies. *Theor. Chim. Acta* **28**, 213–222 (1973). <https://doi.org/10.1007/BF00533485/METRICS>.
- (37) Clark, T.; Chandrasekhar, J.; Spitznagel, G. W.; Schleyer, P. V. R.; Clark, T.; Chandrasekhar, J.; Spitznagel, G. W.; Schleyer, P. V. R. Efficient diffuse function-augmented basis sets for anion calculations. III. The 3-21+G basis set for

- first-row elements, Li–F. *J. Comput. Chem.*, **4**, 294–301 (1983).
<https://doi.org/10.1002/JCC.540040303>.
- (38) Dunning, T. H. , Jr.; Dunning; H., T.; Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *J. Chem. Phys.* **90**, 1007–1023 (1989). <https://doi.org/10.1063/1.456153>.
- (39) Yoshida, H.; Harada, T.; Matsuura, H. Conformational and vibrational analyses of 2-methoxyethanol and 2-(methylthio)ethanol by density functional theory. *J. Mol. Struct.*, **413–414**, 217–226 (1997). [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(97\)00059-8](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(97)00059-8).
- (40) *Schrödinger - Physics-based Software Platform for Molecular Discovery & Design*.
<https://www.schrodinger.com/> (accessed 2025-07-03).
- (41) Lee, K. L. K.; McCarthy, M. Bayesian analysis of theoretical rotational constants from low-cost electronic structure methods. *J. Phys.Chem. A* ,**124**, 898–910 (2020).
https://doi.org/10.1021/ACS.JPCA.9B09982/SUPPL_FILE/JP9B09982_SI_002.CSV.
- (42) Janetzko, F.; Goursot, A.; Mineva, T.; Calaminici, P.; Flores-Moreno, R.; Köster, A. M.; Salahub, D. R. Cluster structures: Bridging experiment and theory. *Sci. and Technol. At. Mol. Condens. Matter Biol. Syst.* **1**, 151–218 (2010). <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53440-8.00004-5>.
- (43) Alecu, I. M.; Zheng, J.; Zhao, Y.; Truhlar, D. G. Computational Thermochemistry: Scale factor databases and scale factors for vibrational frequencies obtained from electronic model chemistries. *J. Chem. Theory Comput.*, **6**, 2872–2887 (2010).
https://doi.org/10.1021/CT100326H/SUPPL_FILE/CT100326H_SI_001.PDF.
- (44) Yuan, K. J.; Cheng, Y.; Wang, F. Y.; Yang, X. M. Photodissociation Dynamics of Methanol and Ethanol at 157 nm. *Chin. J. Chem. Phys.*, **21**, 301–307 (2008).
<https://doi.org/10.1088/1674-0068/21/04/301-307>.
- (45) Xu, K.; Amaral, G.; Zhang, J. Photodissociation dynamics of ethanol at 193.3 nm: The H-atom channel and ethoxy vibrational distribution. *J Chem Phys* **111**, 6271–6282 (1999). <https://doi.org/10.1063/1.479960>.
- (46) Liang, P.; De Aragão, E. V. F.; Giani, L.; Mancini, L.; Pannacci, G.; Marchione, D.; Vanuzzo, G.; Faginas-Lago, N.; Rosi, M.; Skouteris, D.; Casavecchia, P.; Balucani, N. OH(²Π) + C₂H₄ reaction: A combined crossed molecular beam and theoretical study. *J. Phys. Chem. A* **127**, 4609–4623 (2023).
https://doi.org/10.1021/ACS.JPCA.2C08662/ASSET/IMAGES/LARGE/JP2C08662_0005.JPEG.

- (47) Betz; L., A. Ethylene in IRC +10216. *Astrophys. J. Lett.* **244**, L103–L105 (1981).
<https://doi.org/10.1086/183490>.
- (48) Atkins, P. W.; de Paula, J.; Keeler, J. *Atkins' Physical Chemistry*; Oxford University Press, 2017.
- (49) Atkinson, R. Atmospheric Chemistry and Kinetics of the gas-phase reactions of OH radicals with alkanes and cycloalkanes. *Atmos. Chem. Phys.* **3**, 2233–2307 (2003).
- (50) McKelvey, R. D. Stereochemistry of organic compounds (Eliel & Wilen). *J. Chem. Educ.*, **73**, A174 (1996). <https://doi.org/10.1021/ED073PA174.2>.
- (51) Lowe, R. S.; Kewley, R. Microwave spectrum of 3-methoxypropionitrile. *J. Mol. Spectrosc.*, **63**, 216–226 (1976). [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(76\)90007-2](https://doi.org/10.1016/0022-2852(76)90007-2).

INDICE DE TABLAS:

Tabla 1. Notación de los conformeros del 2-metoxietanol y 2-metoxietanotiol.....	15
Tabla 2. Energías relativas, en kcal/mol, de los conformeros de CH ₃ OCH ₂ CH ₂ OH obtenidos mediante Mecánica Molecular.....	15
Tabla 3. Energías relativas, en kcal/mol, para los conformeros CH ₃ OCH ₂ CH ₂ OH a distintos niveles de cálculo. Los resultados incluyen la corrección en el punto cero (ZPE).....	17
Tabla 4. Geometrías optimizadas a distintos niveles de teoría para el conformero tGg-: B3LYP/6-31G(d,p), B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ y ω B97XD/6-31+G(d).....	19
Tabla 5. Constantes de rotación en el nivel fundamental de vibración y de equilibrio para el conformero tGg- obtenidas a distintos niveles de teoría: B3LYP/6-31G(d,p), B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ y ω B97XD/6-31+G(d).	20
Tabla 6. Componentes del vector momento dipolar para el conformero tGg- obtenidas a distintos niveles de teoría: B3LYP/6-31G(d,p), B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ y ω B97XD/6-31+G(d) y CCSD(T)/aug-cc-pVTZ// ω B97XD/6-31+G(d).	21
Tabla 7. Frecuencias escaladas de los modos normales más intensos para el conformero más estable del 2-metoxietanol, gGg-, obtenidas a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ	23
Tabla 8. Comparación energía, distancia y frecuencias del modo de tensión O-H de los conformeros tGg- y tGt del CH ₃ OCH ₂ CH ₂ OH obtenidas a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ.	23
Tabla 9. Energías de formación (incluyendo correcciones del punto cero) de \cdot CH ₂ CH ₂ OH y CH ₃ OCH ₂ CH ₂ OH obtenidas a distintos niveles de teoría	25
Tabla 10. Energías relativas en kcal/mol, de los conformeros de CH ₃ OCH ₂ CH ₂ SH obtenidos mediante Mecánica Molecular.....	26
Tabla 11. Energías relativas, en kcal/mol, para los conformeros CH ₃ OCH ₂ CH ₂ SH a distintos niveles de cálculo. Los resultados incluyen la corrección en el punto cero (ZPE).....	28
Tabla 12. Geometrías optimizadas a distintos niveles de teoría para el conformero tGg-: B3LYP/6-31G(d,p), B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ y ω B97XD/6-31+G(d).	29
Tabla 13. Constantes de rotación de equilibrio para el conformero tGg- obtenidas a distintos niveles de teoría: B3LYP/6-31G(d,p), B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ y ω B97XD/6-31+G(d) ..	30
Tabla 14. Componentes del vector momento dipolar para el conformero tGg- obtenidas a distintos niveles de teoría: B3LYP/6-31G(d,p), B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ y ω B97XD/6-31+G(d).....	30

Tabla 15. Energías de formación (incluyendo correcciones del punto cero) de $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ y $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ obtenidas a distintos niveles de teoría.	33
Tabla 16. Notación de los conformeros del 3-metoxipropionitrilo.....	34
Tabla 17. Energías relativas en kcal/mol, de los conformeros de $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ obtenidos mediante Mecánica Molecular.	35
Tabla 18. Energías relativas, en kcal/mol, para los conformeros $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ a distintos niveles de cálculo. Los resultados incluyen la corrección en el punto cero (ZPE).....	37
Tabla 19. Geometrías optimizadas a distintos niveles de teoría para el conformero tT del 3-metoxi-propionitrilo: B3LYP/6-31G(d,p), B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ y ω B97XD/6-31+G(d).	38
Tabla 20. Constantes de rotación en el nivel fundamental de vibración y de equilibrio para el conformero tT obtenidas a distintos niveles de teoría: B3LYP/6-31G(d,p), B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ y ω B97XD/6-31+G (d).	39
Tabla 21. Componentes del vector momento dipolar para el conformero tT obtenidas a distintos niveles de teoría: B3LYP/6-31G(d,p), B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ y ω B97XD/6-31+G(d)...	40
Tabla 22. Energías de formación (incluyendo correcciones del punto cero) de $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ y $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ obtenidas a distintos niveles de teoría.	42

INDICE DE FIGURAS:

Figura 1. Enlaces con libertad de rotación de la molécula $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	14
Figura 2. Estructuras de los conformeros del 2-metoxietanol.	16
Figura 3. Energías relativas de los conformeros de $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ a distintos niveles de cálculo.....	18
Figura 4. Espectro de vibración del conformero tGg- a nivel B2PLYP-D3.....	22
Figura 5. Enlaces con libertad de rotación de la molécula $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$	26
Figura 6. Estructuras de los conformeros del 2-metoxietanotiol.	27
Figura 7. Energías relativas de los conformeros de $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ a distintos niveles de cálculo.....	28
Figura 8. Espectro de vibración del conformero tGg- a nivel B2PLYP-D3/aug-cc-pVTZ.....	31
Figura 9. Enlaces con libertad de rotación de la molécula $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	34
Figura 10. Estructuras de los conformeros del metoxipropionitrilo.	36
Figura 11. Energías relativas de los conformeros de $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ a distintos niveles de cálculo.....	37
Figura 12. Espectro de vibración del conformero tT a nivel B2PLYP-D3.....	40