



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Química

**Espectros de rotación en jets supersónicos:
complejo pirrol...piridina**

Autor: Beatriz Torres Sánchez

Tutor: M^a Isabel Peña



ÍNDICE

1. Resumen / Abstract.....	pag.3
2. Introducción.....	pag.4-7
3. Objetivos.....	pag.8
4. Metodología.....	pag.9-29
4.1. Estrategia general.....	pag.9
4.2. Espectroscopía de rotación.....	pag.10-18
4.3. Técnica experimental.....	pag.19-26
4.4. Métodos computacionales.....	pag.26-29
5. Resultados y discusión.....	pag.30-45
5.1. Resultados computacionales.....	pag.30-33
5.2. Asignación y análisis del espectro de rotación.....	pag.33-45
6. Conclusiones.....	pag.46
7. Referencias.....	pag.47-50
8. Anexos.....	pag.51-57



1. Resumen / Abstract

Resumen:

Este trabajo tiene como finalidad entender las interacciones intermoleculares no covalentes responsables de la estructura de biomoléculas relevantes como el ADN. En concreto, se ha elegido el complejo intermolecular pirrol...piridina con el enlace de hidrógeno N-H...N como arquetipo de las interacciones que tienen lugar entre las bases nitrogenadas de Watson-Crick. Para llevar a cabo dicho estudio, se ha generado el complejo en un jet supersónico e investigado por espectroscopia de microondas de banda ancha en el rango de frecuencias de 2 a 8 GHz. La combinación de la espectroscopia de microondas con los cálculos teóricos ha posibilitado la identificación de la especie más estable del dímero pirrol...piridina en fase gaseosa.

Abstract:

The present work focuses on understanding the intermolecular non-covalent interactions which are responsible of the structure of relevant biomolecules such as DNA. Specifically, we have adopted the hydrogen-bonded pyrrole...pyridine aromatic pair as a model of the Watson-Crick base pairs in DNA. The complex has been generated in a supersonic jet and probed by broadband microwave spectroscopy in the frequency range from 2 to 8 GHz. The combination of microwave spectroscopy and computational calculations has made possible the identification of the preferred arrangement and binding interaction of the dimer pyrrole...pyridine in gas phase.



2. Introducción:

La relevancia de las interacciones no covalentes en la determinación de las propiedades de la materia fueron investigadas por J. D. van der Waals en 1873, cuando las introdujo en su ecuación de estado [1]. Desde entonces, numerosos estudios teóricos y experimentales [2][3] han intentado entender las interacciones no covalentes describiendo sus efectos en química, física y biología. El enlace de hidrógeno, las interacciones dipolo-dipolo y las interacciones de dispersión son responsables de la estructura de importantes biomoléculas, de las propiedades físicas de las fases condensadas y de los procesos de reconocimiento molecular. Igualmente, desempeñan un papel relevante en la química supramolecular, donde se estudia la química de enlaces no covalentes intermoleculares para formar entidades o agregados supramoleculares [4].

El estudio a escala molecular de enlaces no covalentes debe realizarse en fase gaseosa, donde los sistemas objeto de estudio se encuentran en un entorno libre interacciones. Sin embargo, la formación de una cantidad apreciable de complejos en condiciones de equilibrio en fase gas requiere la disminución de la temperatura de la mezcla, lo que provoca su condensación. Este problema se ha resuelto con el uso de los **jets supersónicos**. Un jet supersónico se forma a través de una expansión adiabática de una muestra diluida en un gas portador (Ne en nuestro caso) que pasa a través de una tobera de una cámara que se encuentra a una presión moderada (1-10 bar) a otra con una presión muy reducida (10^{-6} - 10^{-7} mbar) formando el jet supersónico. La velocidad dependerá de la relación entre ambas presiones. Si esa relación supera el valor crítico, el flujo alcanzará velocidades supersónicas al final de la tobera. Los sistemas moleculares que arrastra el gas portador toman la velocidad límite éste, de manera que la energía cinética aumenta debido al enfriamiento de los niveles de rotación y vibración. En la primera etapa de la expansión se producen complejos intermoleculares debido a las colisiones terciarias. Cuando la expansión progresa, el número de colisiones disminuye hasta llegar a una región libre de colisiones denominada “zona de silencio”. [5]



En los últimos años, la combinación de los jets supersónicos con diferentes técnicas espectroscópicas en fase gaseosa ha posibilitado el estudio de interacciones intermoleculares en clusters modelo formados por agua, benceno y gases nobles, entre otros [6]. En particular, el estudio de los complejos intermoleculares mediante espectroscopia de microondas con transformada de Fourier y jets supersónico proporciona información valiosa sobre su estructura y conformación. Esta técnica permite estudiar cada confórmero/tautómero de una misma biomolécula por separado, como si se tratasen de especies químicas distintas. [7]

Las ventajas que tiene incorporar el jet supersónico a la espectroscopía de microondas se pueden resumir en los siguientes puntos: [5]

- ◆ Formación de complejos intermoleculares en cantidades detectables.
- ◆ Las moléculas y complejos se analizan en un entorno libre de colisiones, es decir, se pueden considerar aisladas.
- ◆ Los espectros de rotación se simplifican, únicamente están poblados los niveles de rotación y vibración más bajos.

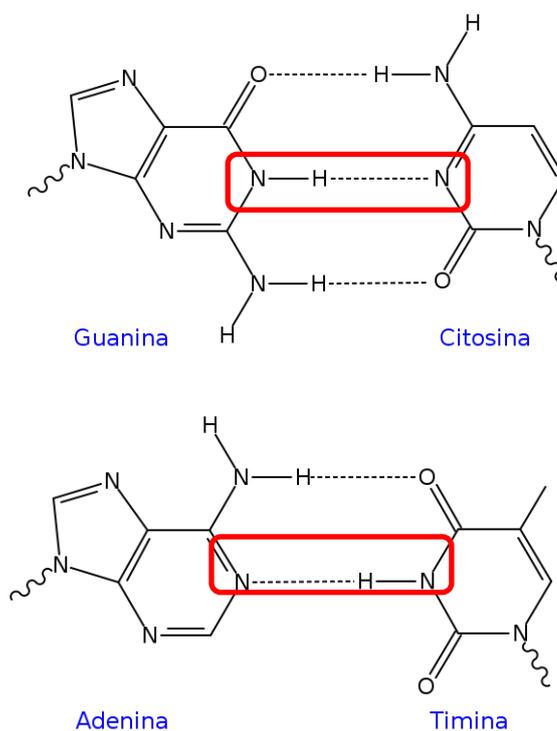


Figura 1. Pares de bases nitrogenadas de Watson-Crick adenina-timina y guanina-citosina.

Interacciones en bases nitrogenadas: Complejo pirrol...piridina

El enlace de hidrógeno, en particular, ha sido y es objeto de muchas investigaciones por su importante papel en la estructura de biomoléculas, como en la doble hélice del ADN [8]. La molécula de ADN es una de las biomoléculas más importantes que, entre otras funciones, almacena y transfiere información genética. La estructura secundaria del ADN es el resultado del balance de una serie de interacciones entre los constituyentes individuales del ADN y el entorno. En las interacciones fundamentales están implicadas las bases nitrogenadas formando pares básicos en configuraciones apiladas o planas. Estas se forman mediante dos o más interacciones de enlace de hidrógeno intermolecular (Figura 1). En ellos reside la capacidad que tienen los ácidos nucleicos para contener información genética y replicación mediante procesos de ruptura y formación de enlaces.

Las interacciones no covalentes en los pares de bases nitrogenadas han sido estudiadas en fase gas mediante técnicas de espectroscopía electrónica de ionización multifotónica



estimulada por resonancia, para obtener los espectros UV-VIS e IR de diversos tipos de pares básicos y sus miméticos [9] que han permitido establecer su naturaleza y obtener información sobre la energética de su formación. Sin embargo, en ningún caso se ha llegado al detalle estructural suficiente propio de los espectros de rotación. En base a los excelentes resultados que se han obtenido en los estudios de las bases nitrogenadas [10][11][12][13] mediante espectroscopia de microondas de alta resolución y jets supersónicos, en la presente memoria se han investigado las interacciones en las bases nitrogenadas abordando el estudio del complejo **pirrol...piridina** (Figura 2) como modelo de los pares básicos de Watson-Crick del ADN.

Los enlaces de hidrógeno se pueden clasificar teniendo en cuenta la energía disociación en fuertes (15-40 kcal/mol), moderados (4-15 kcal/mol) y débiles (1-4 kcal/mol).[7][14] La naturaleza de la interacción varía en función de la naturaleza de los grupos dador y aceptor del protón. Así, mientras que los enlaces de hidrógeno fuertes pueden considerarse cuasi-covalentes, ya que en ellos existe transferencia de carga, en los enlaces moderados la naturaleza de la interacción es predominantemente electrostática. La contribución electrostática va disminuyendo hasta llegar a ser del orden de las fuerzas dispersivas en los enlaces de hidrógeno débiles. Por ser los más comunes en la naturaleza, los enlaces de hidrógeno moderados han sido los más estudiados y a este grupo pertenece la interacción N-H...N del complejo cuyo análisis se presenta en esta memoria (Figura 2). Esta interacción es uno de los puentes de hidrógeno que tienen lugar en los dos pares básicos de Watson-Crick.

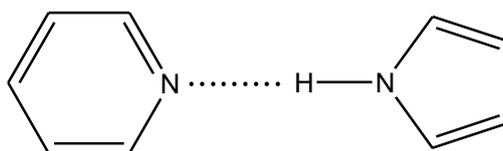


Figura 2: Complejo pirrol...piridina mostrando el enlace intermolecular N...H-N.



3. Objetivos:

- Generación por primera vez del complejo formado entre los monómeros de piridina y pirrol en un jet supersónico.
- Caracterización espectroscópica del dímero pirrol...piridina a través de la espectroscopia de microondas con transformación de Fourier.
- Análisis del espectro de rotación: asignación de las transiciones de rotación y medida de las frecuencias.
- Optimización de la geometría del complejo utilizando diferentes métodos de cálculo.
- Comparación de los parámetros espectroscópicos teóricos y experimentales (constantes de rotación, constantes de cuadrupolo nuclear, momentos dipolares) para la posterior identificación conformacional del complejo.
- Aportar una primera estructura del dímero pirrol-piridina y de su enlace de hidrógeno intermolecular $\text{NH}\cdots\text{N}$.

4. Metodología:

4.1 Estrategia general:

La metodología utilizada en el estudio del complejo pirrol...piridina combina estratégicamente una serie de etapas para la interpretación y análisis del espectro de rotación, así como para la identificación de las posibles estructuras que presenta el complejo pirrol...piridina. La sistemática descrita en el diagrama de bloques de la Figura 3 se ejecuta en paralelo a lo largo de dos líneas de flujo que hacen referencia a la metodología teórica y la metodología experimental. Ambas se explican con detalle en los siguientes apartados.

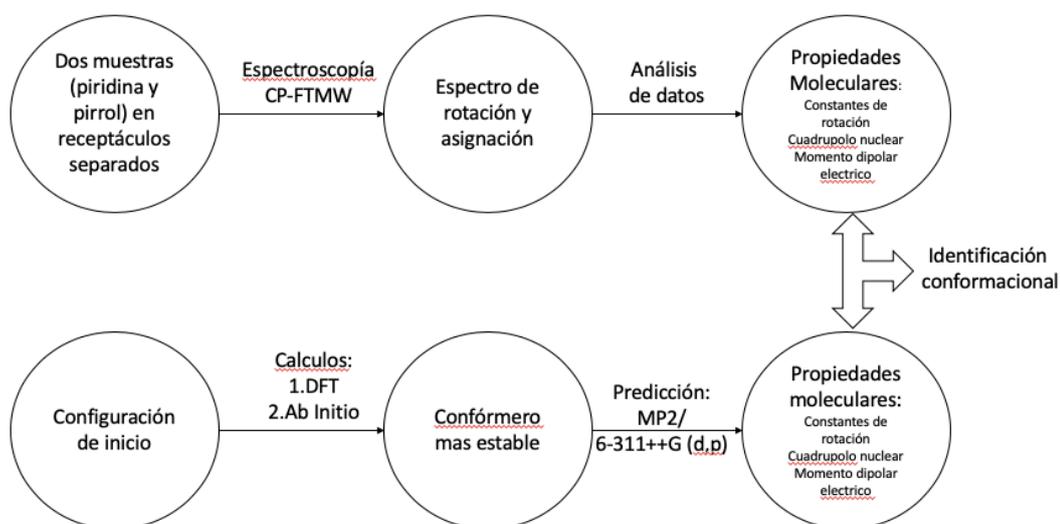


Figura 3: Esquema de la estrategia para la identificación conformacional.



4.2 Espectroscopia de rotación:

La espectroscopia de rotación se basa en la medición de las transiciones moleculares entre los niveles de energía rotacionales, que se observan en la región de microondas. Las transiciones de rotación de las moléculas más pesadas, como biomoléculas o clusters, se observan en la región centimétrica (cm), mientras que las de las moléculas más ligeras se observan en la región milimétrica (mm) o sub-milimétrica (sub-mm). A partir de estas transiciones, se pueden obtener parámetros espectroscópicos que están directamente relacionados con la estructura molecular. [15]

Todas las teorías de la estructura molecular parten de la **Aproximación de Born-Oppenheimer**, en la cual se separa el movimiento de los núcleos del de los electrones. Los núcleos se mueven en el potencial creado por los electrones. Además se considera que el movimiento del centro de masas se puede separar y que los movimientos internos sean equivalentes a los movimientos de traslación, rotación, vibración y electrónico.

$$H = H_e + H_n$$

$$\Psi(r,R) = \Psi_e(r,R) \Psi_n(R)$$

$$E_{\text{int}} = E_{\text{tras}} + E_{\text{elec}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}}$$

donde H_e es el hamiltoniano de los electrones, H_n es el hamiltoniano del núcleo, Ψ_e es la función de onda electrónica, Ψ_n es la función de onda del núcleo, E_{tras} es la energía de traslación, E_{elec} es la energía electrónica, E_{vib} es la energía de vibración y E_{rot} es la energía de rotación.



La mecánica clásica de la rotación molecular:

Los movimientos de rotación de moléculas poliatómicas se pueden estudiar en primera aproximación con el modelo de rotor rígido. Este modelo se basa en que la molécula rota sin que sus distancias internucleares se vean alteradas.

La discusión de los espectros de rotación comienza con una consideración del Hamiltoniano de rotación. Para un único eje de giro el Hamiltoniano sigue la siguiente ecuación:

$$H_{rot} = T = \frac{1}{2} \sum m(\omega \wedge r)(\omega \wedge r) = \frac{1}{2} [\omega^2 \sum m(y^2 + z^2) + \omega^2 \sum m(x^2 + y^2) + \omega^2 \sum m(x^2 + y^2)] =$$

$$- \omega_x \omega_y \sum m_i(x_i y_i) - \omega_x \omega_z \sum m_i(x_i z_i) - \omega_y \omega_z \sum m_i(y_i z_i)$$

$$H_{rot} = T = \frac{1}{2} [I_{xx} \omega_{xx}^2 + I_{yy} \omega_{yy}^2 + I_{zz} \omega_{zz}^2 + 2I_{xy} \omega_x \omega_y + 2I_{xz} \omega_x \omega_z + 2I_{yz} \omega_y \omega_z]$$

donde m, ω e I representan, la masa, velocidad angular y el momento de inercia, respectivamente.

$$H_{rot} = \frac{1}{2} \omega^t I \omega = \frac{1}{2} (\omega_x \ \omega_y \ \omega_z) \begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{xy} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{xz} & I_{yz} & I_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{xy} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{xz} & I_{yz} & I_{zz} \end{pmatrix} \rightarrow \text{Tensor del momento inercia}$$

En este tensor de inercia, los elementos diagonales son los denominados momentos de inercia y los elementos no diagonales son los productos de inercia.



Tanto los hamiltonianos clásicos como los mecánicos cuánticos dependen de los momentos de inercia. El sistema de referencia molecular, en general, se establece en el sistema de ejes inerciales principales (PAS, con los ejes denotados a, b, c), donde el tensor de inercia es diagonal.

$$I_{abc} = \begin{pmatrix} I_a & 0 & 0 \\ 0 & I_b & 0 \\ 0 & 0 & I_c \end{pmatrix}$$

Los tres momentos principales de inercia se definen de manera que $I_a < I_b < I_c$.

Las moléculas se pueden clasificar en términos de sus valores de su momento de inercia de la siguiente manera: [16][17]

- Moléculas lineales: $I_a = 0 < I_b = I_c$
- Trompos esféricos: $I_a = I_b = I_c$
- Trompos simétricos: Prolate: $I_a < I_b = I_c$
Oblate: $I_a = I_b < I_c$
- Trompos asimétricos: $I_a < I_b < I_c$

Para las moléculas lineales y trompos simétricos, la posición de los ejes principales se puede representar en expresiones analíticas y el cálculo de los niveles de energía es sencillo. Sin embargo, la mayoría de las moléculas químicamente importantes son trompos asimétricos, para las cuales el cálculo no es sencillo.

La presencia de movimientos de gran amplitud o interacciones eléctricas y magnéticas, pueden agregar complejidad adicional a los espectros. [2]



Niveles de energía y funciones de onda:

Para moléculas lineales los niveles de energía de rotación se expresan en términos de los números cuánticos J y M_J , que corresponden al número cuántico de momento angular y a la proyección del momento angular en los ejes fijos en el espacio respectivamente, y cuyos valores son: $J = 0, 1, 2, \dots$ y $M_J = -J, \dots, 0, \dots, +J$. Sin embargo, la energía de rotación sólo dependerá del número cuántico J , de tal manera que los niveles de rotación se encuentran $(2J+1)$ degenerados.

$$E(J) = BJ (J + 1)$$

$$\psi(J, M_J) = Y_J^{M_J}(\theta, \varphi)$$

$$B = \frac{h^2}{8\pi^2 I_b}$$

donde $Y_J^{M_J}(\theta, \varphi)$ son los armónicos esféricos y B la constante de rotación.

En un trompo simétrico el estado de rotación también va a depender de la componente de momento angular sobre el eje de simetría de la molécula (K), por lo tanto la función de onda dependerá de los tres números cuánticos: $\psi(J, K, M_J)$. La energía rotación dependerá de que la molécula sea prolata u oblate:

* Prolate: $E(J, K) = BJ (J + 1) + (A - B)K^2$

* Oblate: $E(J, K) = BJ (J + 1) + (C - B)K^2$

donde de la misma manera:

$$A = \frac{h^2}{8\pi^2 I_a}$$



$$C = \frac{h^2}{8\pi^2 I_c}$$

En este caso los valores de la degeneración son $(2J + 1)^2$.

Sin embargo, en los trompos asimétricos no se puede describir el movimiento de la molécula en torno a un único eje molecular; K no es un buen número cuántico y no se puede utilizar. Los niveles de energía de rotación de un trompo asimétrico se etiquetan con dos números pseudo-cuánticos (K_{-1} y K_{+1}), que corresponden a los casos límite de los niveles de energía del trompo simétrico prolata (J, K_{-1}) y oblata (J, K_{+1}).

Los niveles de energía de rotación se designan así con el número cuántico de momento angular total, J, y los dos números pseudo-cuánticos (K_{-1} y K_{+1}).

La notación de los niveles de energía de rotación se explica en el diagrama de correlación (Figura 4).

- * En el lado izquierdo del diagrama de correlación tenemos el límite prolata, con la energía de rotación aumentando con J y K.
- * En el lado derecho tenemos el límite oblata, en el que la energía de rotación disminuye con K.
- * El centro del diagrama representa la parte asimétrica, en la que todos los niveles de K (excepto $K = 0$), previamente degenerados para el rotor simétrico, se divide en valores $+K$ y $-K$ (degeneración $2J + 1$). El orden aproximado de los niveles de energía para el rotor asimétrico se puede obtener correlacionando los niveles de energía de los casos prolata y oblata.

El grado de simetría del trompo asimétrico se puede calcular de la siguiente manera mediante el parámetro de asimetría (κ):

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C}$$

Este parámetro de asimetría varía entre los valores $+1$ (oblata) y -1 (prolata).

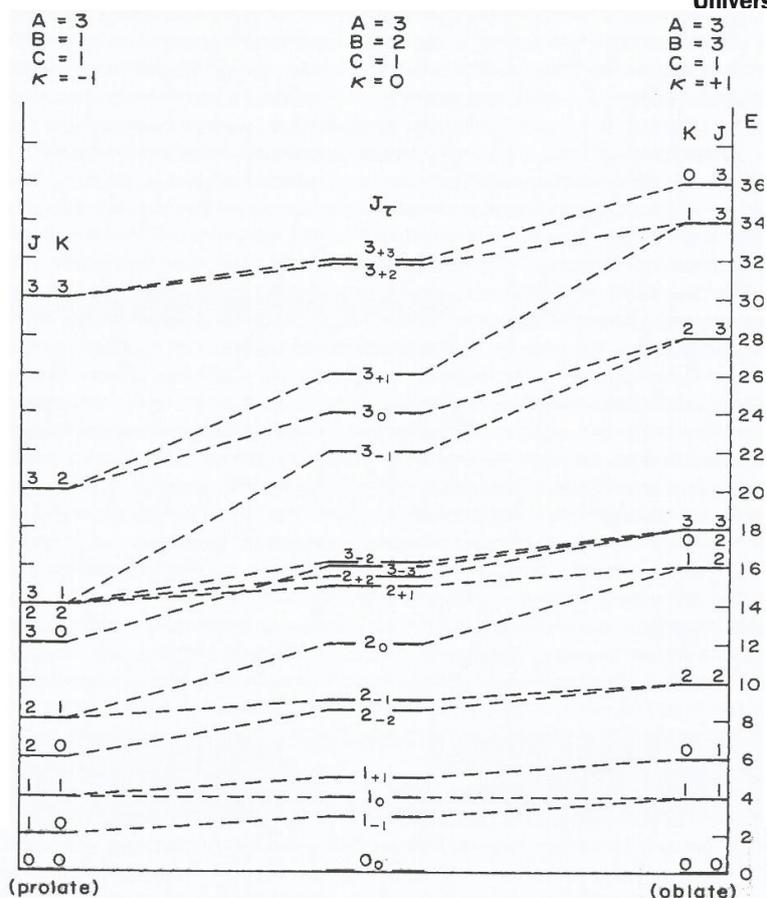


Figura 4: Diagrama de correlación

Reglas de selección: [18] [16][17]

Para que una molécula tenga espectro de rotación es condición necesaria que la molécula sea polar, es decir, que el momento dipolar eléctrico permanente $\mu \neq 0$. Las reglas de selección y la intensidad de las transiciones de rotación dependen de la magnitud de estas componentes de momento dipolar.

Estas reglas de selección se obtienen de la resolución de la integral del momento de transición:

$$\langle \psi'_{rot} / \mu / \psi''_{rot} \rangle = \int \psi^*_{rot} \mu \psi''_{rot} d\tau$$

donde ψ_{rot} son las funciones de onda de rotación de la molécula y μ es el momento dipolar.



Resumiendo:

- * Para moléculas diatómicas, lineales y trompos simétricos:

$\mu \neq 0$; momento dipolar permanente

$\Delta J = \pm 1$; conservación del momento angular

$\Delta M_J = 0, \pm 1$; sólo tiene sentido en presencia de un campo externo

- * Para trompos asimétricos:

$\mu \neq 0$; momento dipolar permanente

$\Delta J = 0, \pm 1$:

$\Delta J = 1$ R- Branch

$\Delta J = 0$ Q- Branch

$\Delta J = -1$ P- Branch

Dependiendo de cuál de las componentes del momento dipolar permanente sea distinto de cero tendremos tres tipos de espectro:

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

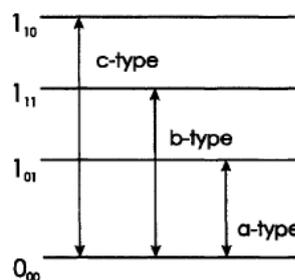


Figura 5: Esquema de las transiciones de rotación en trompos asimétricos según su momento dipolar.

Distorsión centrífuga: Rotor semirrígido

Las moléculas reales no son rígidas, ya que la longitud del enlace aumenta con la energía de rotación. En particular, la fuerza centrífuga asociada a la rotación molecular puede producir un ligero estiramiento en los enlaces y cierta deformación en los ángulos moleculares. El resultado es un incremento en los momentos de inercia que conducen a una disminución de las constantes de rotación, por lo tanto una reducción de energía entre los niveles de rotación. La teoría de la distorsión centrífuga ha sido estudiada por Watson. [19]

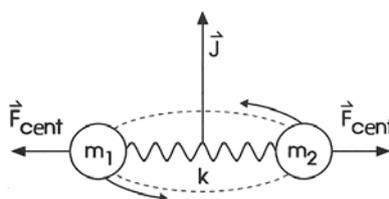


Figura 6: Representación del Rotor no-rígido

Efectos de la distorsión centrífuga:

La longitud del enlace de la molécula va a crecer con J.

- Al aumentar la velocidad de rotación de la molécula, aumentará la fuerza centrífuga que es la encargada de que el enlace se alargue.
- El alargamiento del enlace se encuentra impedido por la fuerza restauradora ($F = -kx$).



La molécula al alargar el enlace hace un gasto de energía que se realiza a costa de la energía de rotación.

$$E_{\text{rot}} = BJ(J + 1) - D_J J^2(J + 1)^2$$

donde D_J es la constante de distorsión centrífuga

Acoplamiento cuadrupolo nuclear:

En este trabajo se estudian moléculas que contienen un átomo o varios átomos de nitrógeno. El átomo de nitrógeno presenta un momento angular de espín $I=1$, por lo tanto, su distribución de carga nuclear no es esférica y presenta un momento de cuadrupolo nuclear (Q). La interacción entre el momento de cuadrupolo nuclear (Q) y el gradiente del campo eléctrico creado por las cargas moleculares produce un acoplamiento de momentos angulares de espín (I) y de rotación (J) generando un momento angular total F ($F=I+J$). Aparece así un nuevo número cuántico asociado $F = I + J, I + J - 1, \dots, |I - J|$.

Los espectros de rotación de sistemas moleculares donde existe un acoplamiento de cuadrupolo presentan un patrón de estructura hiperfina característico, debido al desdoblamiento de cada transición rotacional.

Cuando se tratan sistemas donde hay dos núcleos que presentan momento de cuadrupolo nuclear como el complejo pirrol...piridina, el análisis del espectro se complica considerablemente. [16] [20]

4.3 Técnica experimental:

El espectro de rotación se ha obtenido utilizando la técnica de espectroscopía de microondas de banda ancha con jet supersónico. El espectrómetro, denominado CP-FTMW (Chirped-Pulse Fourier Transform Microwave spectroscopy) permite la excitación de un rango amplio de frecuencias de 2 a 8 GHz (6 GHz de ancho de banda) sin sacrificar sensibilidad o selectividad. El pulso de excitación o “chirped pulse” se crea mediante generadores de onda arbitraria de última generación que incorporan los últimos avances de la electrónica digital, mientras que la captura del espectro en el dominio temporal se realiza mediante un osciloscopio digital con suficiente resolución temporal (de hasta 50 GSamples/s).

El instrumento utilizado es similar al descrito por Neill et al. [21] Un esquema del mismo se muestra en la Figura 7.

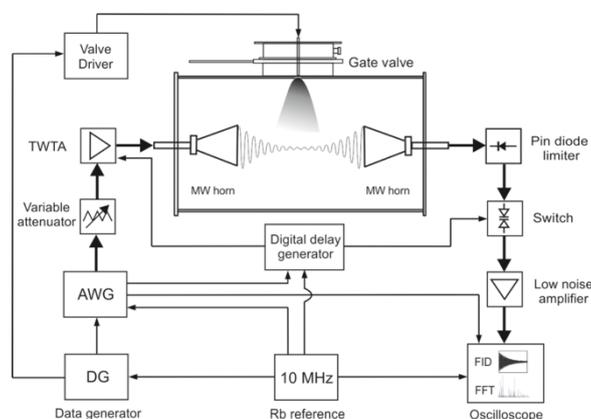


Figura 7 : Esquema del instrumento para la espectroscopia de MW con jet supersónico.

El jet supersónico se genera gracias a dos cámaras que se encuentran unidas por un orificio o tobera. Una primera cámara denominada de premezcla o de estancamiento donde se encuentra el gas portador (en este trabajo se utilizó Ne)

que se encuentra en unas condiciones de estancamiento : P_0 (1-5 bar) y T_0 (25 °C) y arrastra la muestra de estudio. La segunda cámara denominada de expansión se encuentra a un vacío mayor, $\sim 10^{-6}$ mbar, creando una gran diferencia de presión entre ambas cámaras. Para poder crear este vacío en la cámara de expansión se utiliza un sistema de bombas de vacío, que en este caso está formado por una bomba difusora y una bomba rotativa primaria.

La bomba difusora se trata de una bomba de tipo cinética: las moléculas de gas son arrastradas hacia abajo por medio de colisiones con moléculas de vapor de aceite y liberadas a través de una boca de descarga. El aceite se calienta y asciende por las chimeneas y se libera hacia la parte inferior a través de unas toberas. Cuando choca con las paredes que se encuentra refrigeradas se condensa y desciende hasta el calentador. Estas bombas pueden alcanzar vacíos de 10^{-7} mbar, y necesitan el uso de una bomba rotatoria previa. La desventaja que presentan este tipo de bombas es que pueden sufrir contaminación debido a un reflujo de aceite.[22]

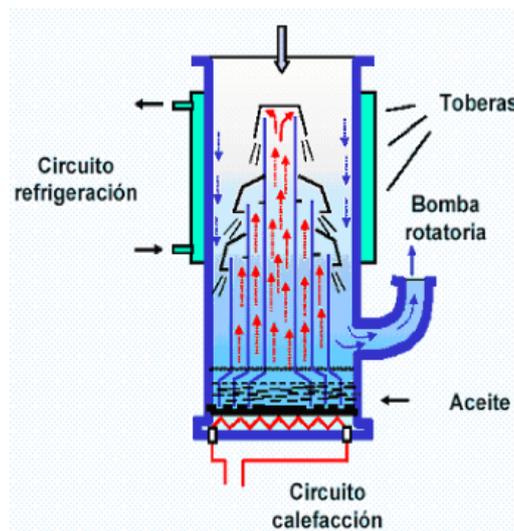


Figura 8 : Esquema de una Bomba difusora

En cuanto a la bomba rotativa consiste en un espacio cilíndrico y donde en su interior gira un cilindro de menor tamaño; pueden alcanzar presiones de 10^{-3} mbar.[22]

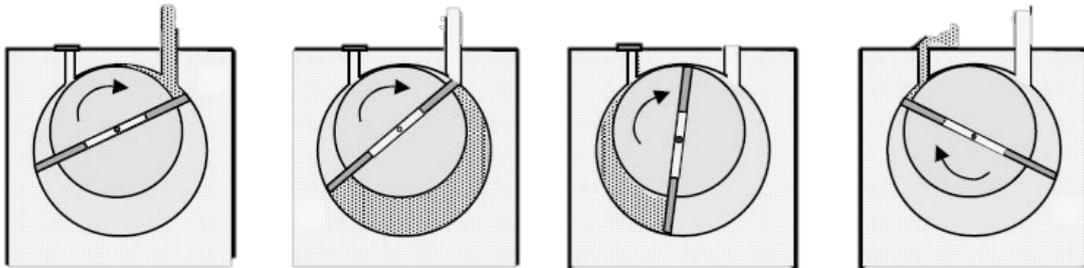


Figura 9: Esquema de funcionamiento de una bomba rotativa

Se dice que se ha creado un chorro supersónico cuando la relación de presiones supera un valor crítico G : $(P_0/P_r) > G$. Este valor depende de la naturaleza del gas portador.

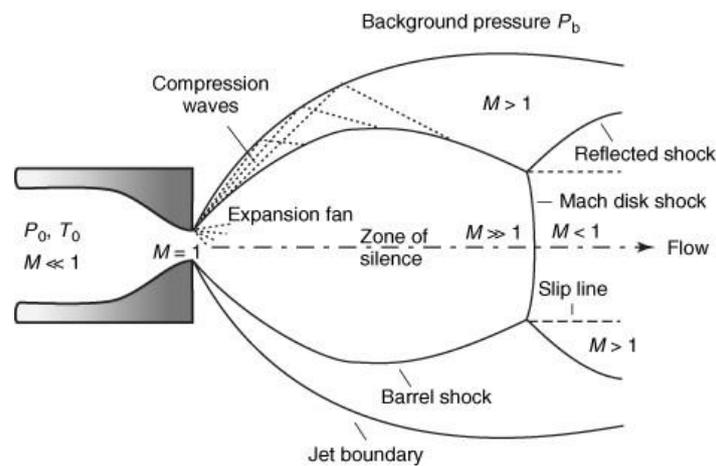


Figura 10: Estructura del chorro supersónico.



La velocidad se calcula mediante el número de Mach (M):

$$M = \textit{Velocidad de flujo} / \textit{Velocidad del sonido en el medio}$$

En el jet supersónico o expansión supersónica se observan distintas zonas que se diferencian en el valor M. Estos valores de M son: en la tobera M=1 y en la cámara de expansión $M \gg 1$. La zona más importante es la onda de choque frontal (disco de Mach) que se encuentra perpendicular a la dirección del flujo. La “zona de silencio” es donde se produce la interacción espectroscópica, y se crea un enfriamiento drástico que permite el análisis espectral. Se puede calcular la distancia del disco de Mach a la tobera con la siguiente ecuación:

$$\frac{z_M}{D} = 0,67 \times \sqrt{\frac{P_0}{P_r}}$$

En la figura 11 se puede observar las diferentes zonas que se encuentran en un chorro supersónico en función de la temperatura y de la densidad numérica, es decir, el número de partículas por unidad de volumen. En el disco de Mach se puede observar que hay baja temperatura y baja densidad numérica, ya que se encuentra en un color azul, esto se debe a las propiedades de la expansión. El denominado “barril de choque” representa el retorno de equilibrio termodinámico.

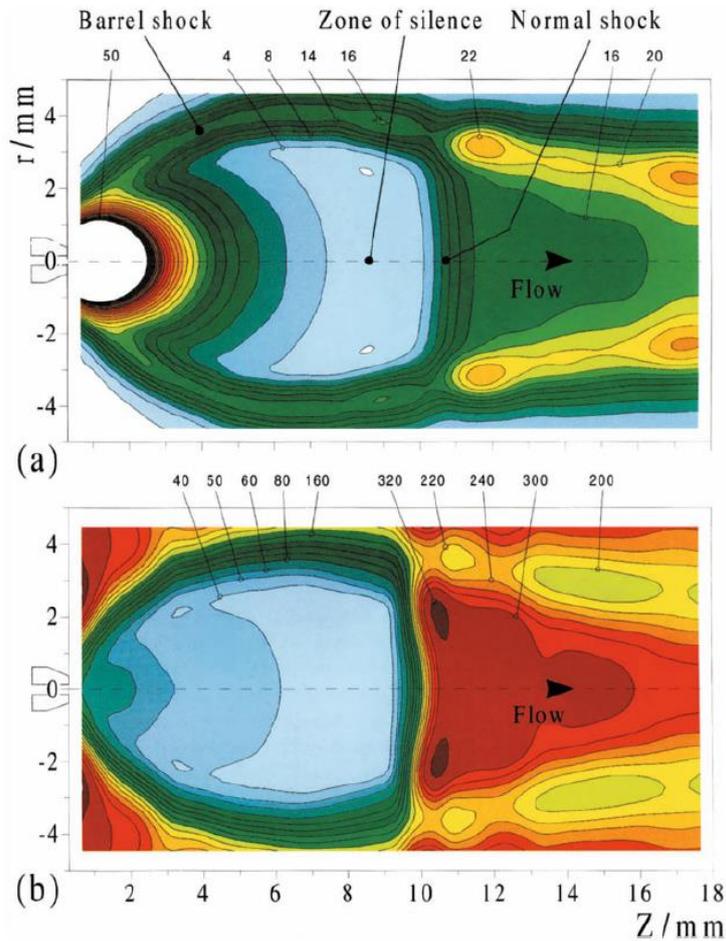


Figura 11: Representación de la densidad numérica y de las temperaturas de rotación de un chorro supersónico

Secuencia de operación

La operación del instrumento es pulsada y cíclica (Figura 12) y consta de 4 etapas fundamentales:

1. **Formación del pulso molecular.** Se realiza la apertura de la válvula de inyección durante un tiempo que oscila entre 0.1 y 1 ms para formar el jet supersónico con presiones de empuje que varían entre 1 y 5 bar.
2. **Polarización.** Se produce al aplicar un pulso de microondas ("chirped pulse") de 4 μs que barre linealmente todo el intervalo de operación (2-8 GHz) a muy alta velocidad, con potencias de hasta 20 W. Provoca la polarización macroscópica de la muestra en la expansión supersónica. Esta polarización afecta a todos aquellos



niveles moleculares con separaciones energéticas en resonancia con alguna de las frecuencias de la banda de trabajo.

3. **Emisión molecular.** Cuando cesa el pulso de polarización, las moléculas emiten espontáneamente radiación coherente a las frecuencias de resonancia (“free induction decay” o FID).

4. **Detección.** Tras un pequeño retardo ($\sim 2 \mu\text{s}$), se registra la señal de emisión molecular en el dominio del tiempo durante $40 \mu\text{s}$. Posteriormente, mediante transformación de Fourier (herramienta matemática), se obtiene la señal en el dominio de frecuencias.

Para incrementar la sensibilidad y reducir el consumo de muestra, se adquieren 4 espectros de rotación de banda ancha en cada ciclo de inyección de muestra, aprovechando una de las características del osciloscopio digital que segmenta la memoria y permite que los múltiples registros cortos se unan en un único registro largo (Figura 12).

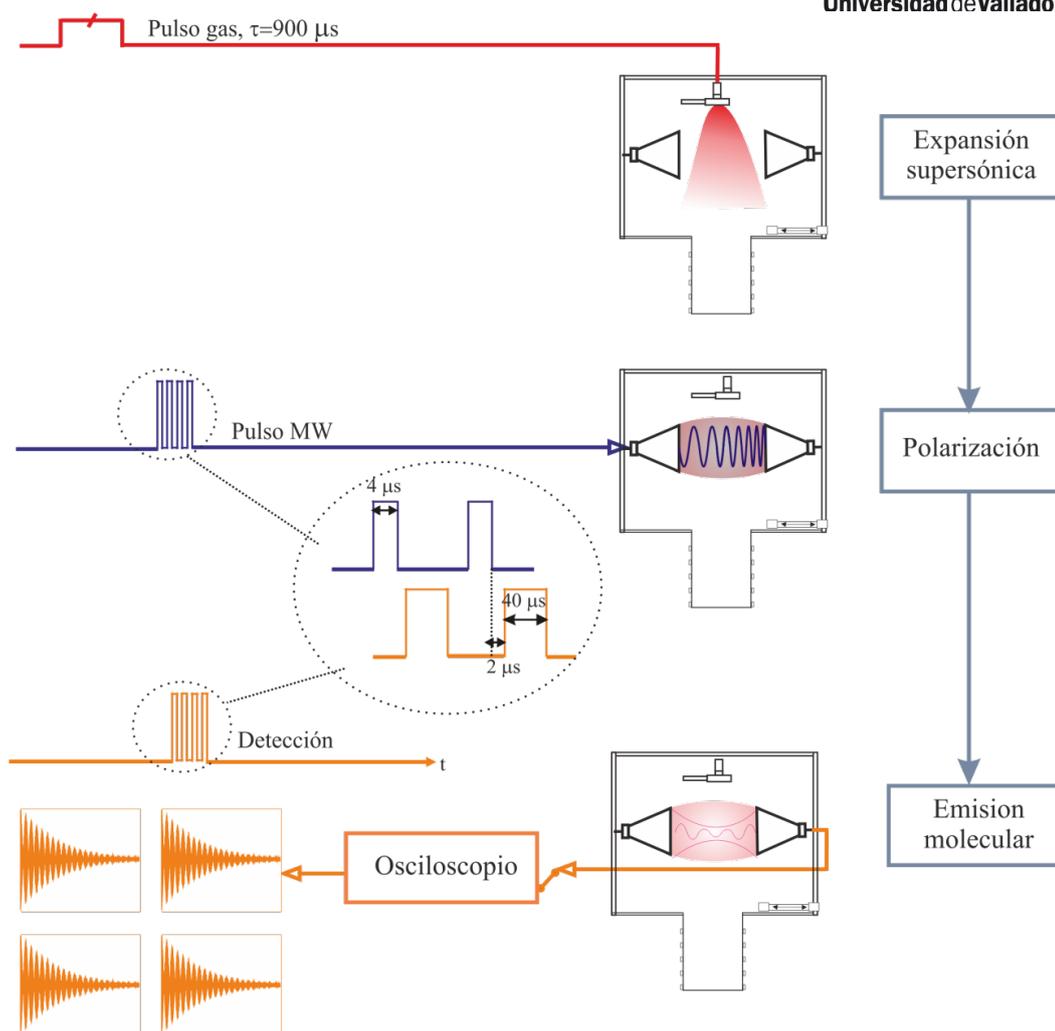


Figura 12: Secuencia de operación del instrumento.

Condiciones experimentales pirrol...piridina

Para la generación del complejo pirrol...piridina se emplearon dos receptáculos (uno detrás de otro) donde se situaron las muestras de cada uno de los monómeros (piridina 99% y pirrol 99%), y una válvula convencional. La piridina y el pirrol son compuestos líquidos muy volátiles, con presiones de vapor de 15 mmHg y 7 mmHg a 23 °C, respectivamente, no siendo necesario su calentamiento previo. A continuación, se hizo fluir Ne (3 bar) a través de los receptáculos para formar la expansión supersónica y generar el dímero. Se comprobaron algunas transiciones conocidas de ambos monómeros para corroborar que el experimento funcionaba.



La máxima intensidad del espectro se logró aplicando pulsos de microondas de 0.4 μ s de duración en cada pulso de gas de 0.9 ms. El registro de la señal de emisión molecular (fid) se realizó en el dominio del tiempo durante varias horas acumulando un elevado número de espectros (1100000 fids) con el fin de conseguir una buena relación señal/ruido. La precisión en la medida de la frecuencia de cada transición es menor de 10 kHz.

4.4 Métodos computacionales :

Los métodos computacionales permiten el estudio de las estructuras moleculares. Estos métodos utilizan teorías, conceptos y modelos de la química teórica, incorporados al software científico diseñado para calcular la estructura y dinámica de moléculas y agregados moleculares en estado gaseoso, líquido y sólido.

En general, se pueden clasificar en métodos clásicos o de mecánica molecular y métodos cuánticos. Los primeros únicamente llegan al detalle atómico mientras que los segundos hasta el nivel de detalle electrónico.[23][24][25]

Métodos clásicos o Mecánica molecular:

Utiliza las ecuaciones de la mecánica clásica junto con las funciones del potencial empírico que representa las interacciones covalentes o no covalentes intramoleculares. Emplea la aproximación de Born-Oppenheimer y no tiene en cuenta la existencia de los electrones. Son útiles para la obtención de los distintos conformeros que puede tener una molécula. [23][24][25]

En el caso de sistemas moleculares sencillos y bastante rígidos, como el nuestro, basta con la propia intuición química para realizar una propuesta inicial de los posibles conformeros.



Métodos cuánticos:

Las diferentes metodologías de la química cuántica se diferencian en la manera de afrontar el planteamiento del Hamiltoniano y en el cálculo de los elementos de determinante secular. A continuación se van a desarrollar varios de ellos, que son los utilizados en la presente memoria.

Métodos ab initio

Basados en diferentes métodos que permiten resolver la ecuación de Schrödinger asociado al Hamiltoniano molecular. Este tipo de método no incluye parámetros empíricos o semi-empírico en las ecuaciones.

El tipo de cálculo más simple de estructura electrónica es el *método de Hartree-Fock* (HF), el cual corresponde a una extensión de la teoría de orbitales moleculares, en donde la correlación electrónica, correspondiente a la repulsión electrón-electrón, no se toma en cuenta, sino que su efecto promedio se incluye en los cálculos.

La solución obtenida se aproxima a la solución exacta la ecuación no relativista de Schrödinger.

En estos métodos se necesita definir un nivel de teoría y un conjunto base.

En los modelos monoeléctricos, la función de onda Hartree-Fock es descrita por una sola configuración electrónica o determinantes de Slater. Esta es adecuada para la representación de la naturaleza del estado fundamental de las moléculas, es decir, cerca de las estructuras del equilibrio de los sistemas.

Hay ciertas situaciones donde es necesario describir estados electrónicos con más de una configuración electrónica, el método más conocido es CAS-SCF.[23][24][25]

En nuestro caso, hemos utilizado el método perturbativo de Møller-Plesset de segundo orden (MP2). Este método se basa en dar soluciones exactas para un problema



análogo para el Hamiltoniano de Hartree-Fock, \hat{H}_0 , en lugar del Hamiltoniano exacto, \hat{H} . Supone que la función de onda Hartree-Fock y la energía son próximas a la función de onda exacta y a la energía del estado fundamental, de esta manera se puede escribir el Hamiltoniano exacto como:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda V$$

donde V es una perturbación y λ es un parámetro a dimensional. Con este modelo se obtienen resultados únicos.

Teoría del funcional de la densidad

Se podría llamar métodos semi-empíricos, ya que varios de ellos utilizan parámetros derivados de datos empíricos. En este método la energía total se expresa en términos de densidad total en vez de utilizar la función de onda. En estos tipos de cálculo, existe un Hamiltoniano aproximado y una expresión aproximada para la densidad electrónica total, no ofrecen una solución exacta de la ecuación de Schrödinger. Pueden llegar a ser muy precisos y con un coste más bajo que los modelos de interacción de configuraciones y Møller-Plesset. La única desventaja que presentan es que no hay una manera sistemática de mejorar los métodos.

Los métodos de funcional híbrido combinan el intercambio de densidad del funcional con el intercambio de términos Hartree-Fock [23][24][25]. La energía Hartree-Fock se puede representar como la suma de energía cinética, E_T , la energía potencial electrón-núcleo, E_V , la de Coulomb, E_J , y la de intercambio, E_K (energía de interacción electrón-electrón).

$$E^{HF} = E_T + E_V + E_J + E_K$$

Tanto la energía cinética como la energía potencial y la de Coulomb se mantienen para los modelos del funcional de la densidad, mientras que la energía de intercambio se sustituye por la energía de intercambio/ correlación, E_{XC} , que viene de la solución del problema del gas de electrones idealizado:



$$E^{\text{DFT}} = E_T + E_V + E_J + E_{\text{XC}}$$

Todas las componentes dependen de la densidad electrón total, $\rho(r)$, excepto la energía cinética.

$$\rho(r) = 2 \sum_i |\Psi_i(r)|^2$$

donde Ψ_i representa los orbitales que son análogos a los orbitales moleculares de Hartree-Fock. Si se conoce el funcional exacto de intercambio/correlación, la aproximación del funcional de la densidad será exacta.

Tras esta explicación, en este trabajo se ha utilizado para la obtención de las propiedades moleculares teóricas, el método perturbativo de Møller-Plesset de segundo orden (MP2) con una base 6-311++G(d,p). Esta base está creada con orbitales de core que se representan en términos de seis gaussianas y orbitales de valencia desdoblados en tres y una componente gaussiana. También se ha utilizado B3LYP donde la obtención del funcional resultante es muy rápido y versátil pero con algunas deficiencias, ya que no tiene en cuenta interacciones de dispersión. Para suplir esta deficiencia, se han utilizado calculos B3LYP con dispersión. Por último los funcionales de Minnesota desarrollados por Truhlar, generalmente designados como M04, M05, M06, etc. Estos funcionales se denominan meta-GGA, porque incluyen términos que dependen de la densidad de energía cinética y se basan en funcionales flexibles parametrizados. Los funcionales M0x están destinados a tener una aplicabilidad general en química y, en particular, tienen en cuenta empíricamente las interacciones de dispersión. Esta propiedad hace que estos funcionales sean muy útiles para el estudio de moléculas estables o complejos intermoleculares donde la dispersión juega un papel importante. Estos funcionales también tienen un coste computacional muy reducido, por lo que son muy efectivos para propósitos prácticos. En particular, se ha utilizado el M062X.



5. Análisis de los resultados y discusiones:

5.1 Resultados computacionales :

Como ya se ha mencionado previamente en la introducción, la piridina y el pirrol interactúan a través de sus grupos funcionales estableciéndose un enlace de hidrógeno N–H···N. Otros posibles conformeros que exhiben interacciones intermoleculares diferentes al enlace de hidrógeno son muy inestables.

La optimización de la geometría del dímero se ha llevado a cabo utilizando diferentes niveles de teoría (MP2, B3LYP, B3LYP-D3, M062X) y un conjunto de bases, en concreto la 6-311G++(d,p). Para realizar estos cálculos se ha utilizado el paquete de programas Gaussian09 [26]. Estos cálculos permiten predecir las propiedades moleculares más relevantes para la asignación e interpretación de los espectros de rotación. Éstas son las constantes de rotación, las constantes de acoplamiento de cuadrupolo nuclear y las componentes de los momentos dipolares eléctricos. Los resultados se recogen en la tabla 1 donde se aprecian las diferencias entre los distintos niveles de cálculo.



Tabla 1: Parámetros espectroscópicos del complejo pirrol...piridina obtenidos con diferentes niveles de teoría.

Parámetros	MP2/ 6-311++G(d,p)	B3LYP/ 6-311++G(d,p)	B3LYP-D3/ 6-311++G(d,p)	M062X/ 6-311++G(d,p)
A^a /MHz	3504,0	3641,0	3640,0	3481,6
B /MHz	411,8	384,9	392,2	427,8
C /MHz	400,7	376,6	383,3	410,7
$ \mu_a $ /D	5,6	5,9	5,9	5,2
$ \mu_b $ /D	0,4	0,0	0,0	0,3
$ \mu_c $ /D	0,0	0,0	0,0	0,2
χ_{aa} , N-6	-3,56	-4,93	-4,92	-3.86
χ_{bb} , N-6	0,73	1,64	1,65	0.47
χ_{cc} , N-6	2,83	3,29	3,26	3.39
χ_{aa} , N-16	0,53	0,81	0,72	0.46
χ_{bb} , N-16	-1,49	-2,37	-2,24	-1,00
χ_{cc} , N-16	0,96	1,56	1,53	0,54
E^b /h	-457,225747	-458,5924402	-458,6036633	-458,3853512
E_{ZPC}^c /h	-457,055153	-458.420522	-458,431790	-458,211511
E_{GIBBS}^d /h	-457,096548	-458.460778	-458,472500	-458,250995

A^a, B, C son las constantes de rotación, μ_a, μ_b, μ_c son los momentos dipolares, $\chi_{aa}, \chi_{bb}, \chi_{cc}$ son las constantes de cuadrupolo nuclear. E^b es la energía electrónica. E^c es la energía corregida en el punto cero. E^d es la energía de Gibbs.

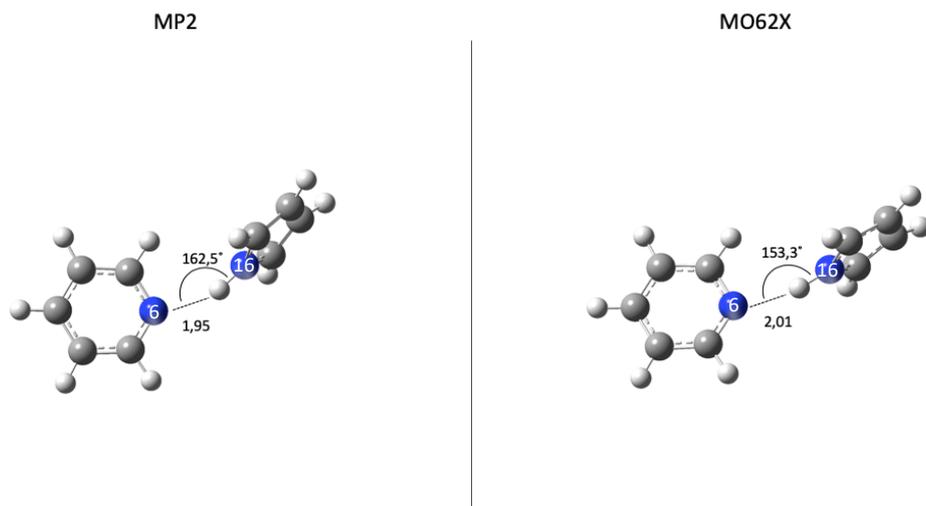


Figura 13 : Estructuras del complejo pirrol...piridina del cálculo MP2 y MO62X, indicando la distancia y el ángulo del enlace N-H...N.

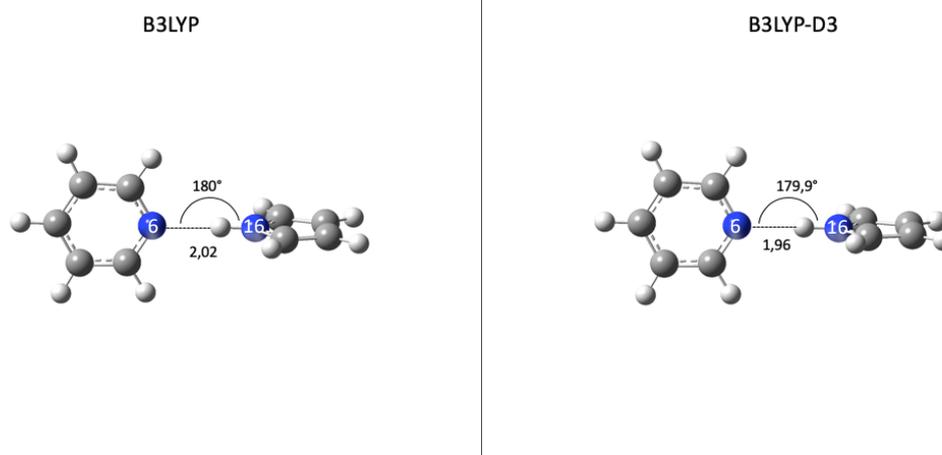


Figura 14 : Estructuras del complejo pirrol...piridina del cálculo B3LYP y B3LYP-D3, indicando la distancia y el ángulo del enlace N-H...N.

Todos ellos predicen el complejo piridina...pirrol como un trompo asimétrico cuasi-prolate con un elevado momento dipolar en la componente a (Tabla 1). Los cálculos realizados en la presente memoria predicen una estructura donde el pirrol y la piridina se encuentran uno perpendicular al otro, en contraste con lo calculado en un estudio previo [27], en el que ambos monómeros se encuentran en el mismo plano. Otro hecho destacable es que los cálculos MP2 y MO62X (Figura 13) predicen un **enlace de**



hidrógeno N-H...N no lineal, mientras que los cálculos B3LYP y B3LYP-D3 (Figura 14) predicen un enlace de hidrógeno que sí es lineal. Esta desviación de la linealidad podría deberse a la estabilización adicional que aportan posibles interacciones secundarias C-H...N entre uno de los hidrógenos de la piridina y el átomo de nitrógeno del pirrol con longitudes de enlace comprendidas entre 2.83 (M062X) y 3.02 Å (MP2).

5.2 Asignación y análisis del espectro de rotación :

Como se puede observar en la Figura 15, el espectro de rotación de banda ancha realizado en el intervalo de frecuencias de 2 a 8 GHz es muy denso con líneas dominantes que no pertenecen a nuestro sistema molecular de interés. Con el fin de facilitar la asignación del complejo pirrol...piridina, se ha llevado a cabo, en una primera etapa, el análisis del espectro de los monómeros y de todas las especies relacionadas con los mismos que han sido estudiadas previamente por espectroscopia de microondas (piridina, pirrol, piridina...Ne, piridina...Ne₂, pirrol...pirrol, piridina...agua, etc.). La utilización de Ne como gas portador y el agua residual que contiene el mismo, así como la propia humedad del tanque, hace que se formen complejos de piridina y pirrol con Ne y agua en cantidades apreciables.

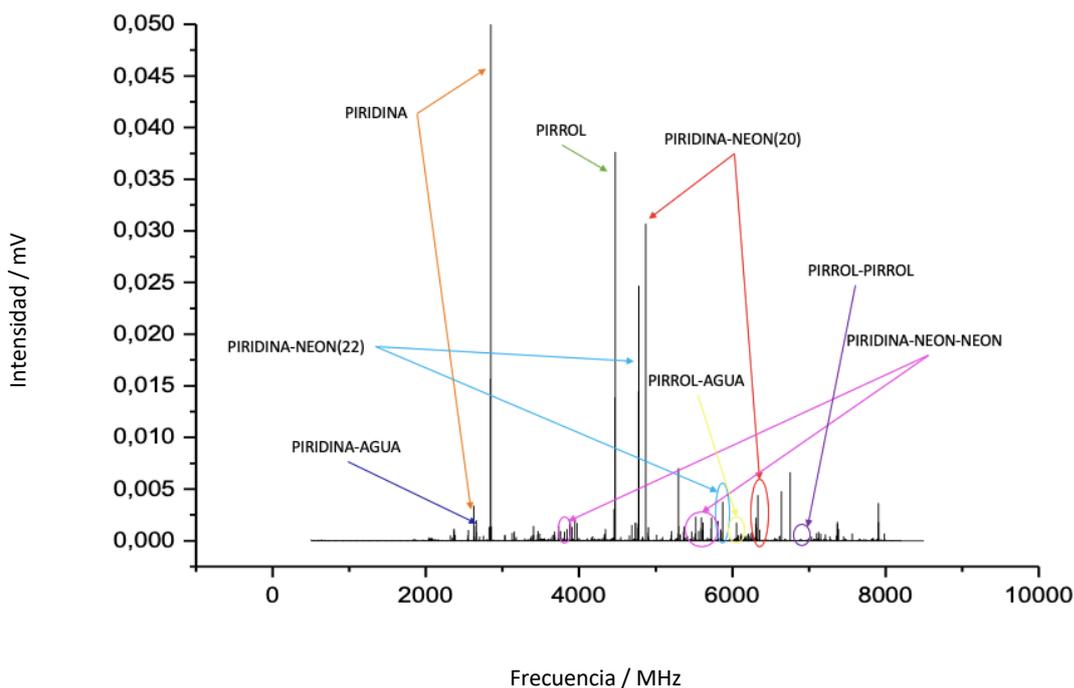


Figura 15: Espectro de rotación obtenido con CP-FIMW en el intervalo de frecuencias de 2 a 8 GHz indicando transiciones de especies conocidas.

Piridina y pirrol

Los monómeros piridina y pirrol han sido estudiados previamente mediante espectroscopia de microondas [28][29][30][31], donde se midieron transiciones de tipo α . A partir de las constantes de rotación obtenidas en estos estudios se realizaron las predicciones del espectro de rotación en la región 2-8GHz [32] y se asignaron y midieron por primera vez dos transiciones muy intensas de la rama Q tipo α para cada una de las especies. Todas las transiciones exhiben estructura hiperfina de acoplamiento de cuadrupolo nuclear debido a la presencia de un núcleo de ^{14}N . En las figuras 16 y 17 se muestra un ejemplo de una de las transiciones observadas tanto para la piridina como para el pirrol.



Tabla 2 :Frecuencias de las transiciones que se observan en el espectro del pirrol y la piridina.

TRANSICIÓN				FRECUENCIAS /MHz		FRECUENCIAS / MHz	
J K ₋₁ K ₊₁	J K ₋₁ K ₊₁	F'	F''	PIRROL	F'	F''	PIRIDINA
2 2 0	2 2 1	2	1	4341,6969	1	2	2623,0699
		2	3	4341,9413	3	2	2623,7444
		2	2	4342,4052	2	2	2624,9347
		3	3	4342,8150	3	3	2625,3181
		1	1	4343,0420	1	1	2625,5209
		2	3	4343,2968	2	3	2626,5102
		1	2	4343,7477	2	1	2627,3848
1 1 0	1 1 1	1	0	4468,2478	0	1	2843,5967
		0	1	4468,6327	2	1	2845,1655
		2	2	4469,0599	2	2	2845,5912
		1	2	4469,2129	1	1	2846,2022
		2	1	4469,4441	1	2	2846,6301
		1	1	4470,2667	1	0	2847,2839

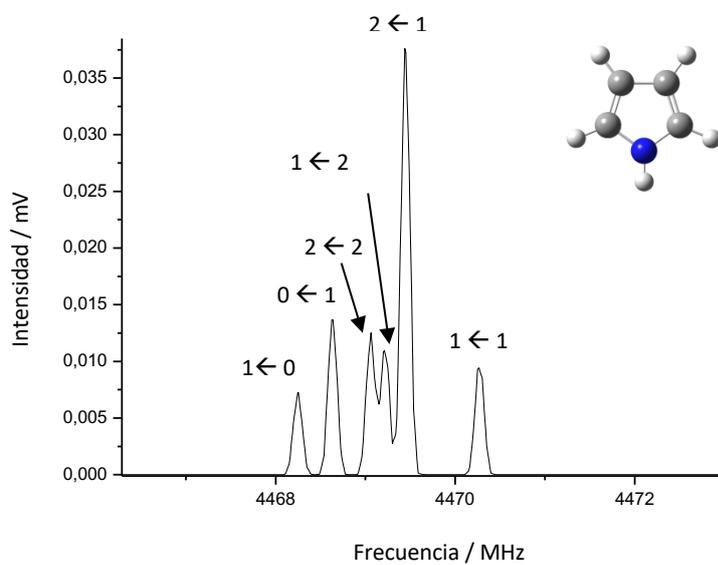


Figura 16 : Transición de rotación $1_{1,0} \leftarrow 1_{1,1}$ del pirrol mostrando la estructura hiperfina de cuadrupolo nuclear.

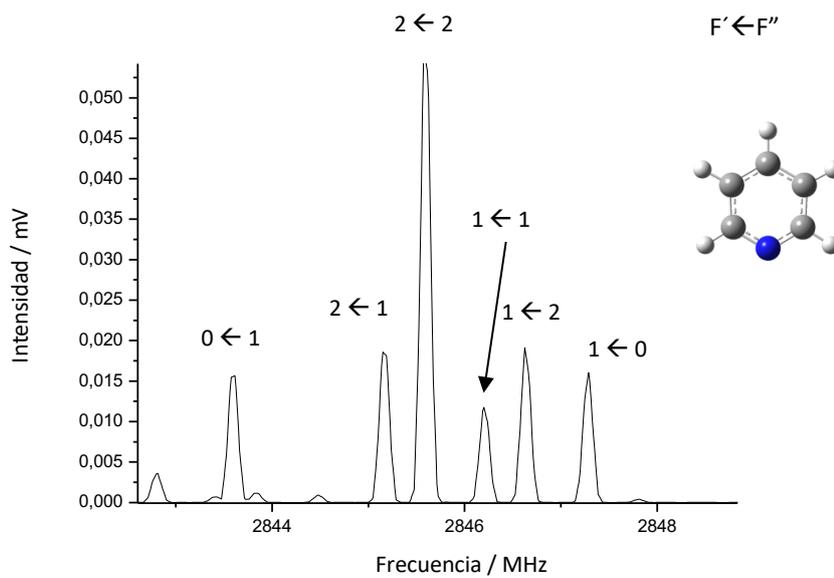


Figura 17: Transición de rotación $1_{1,0} \leftarrow 1_{1,1}$ de la piridina mostrando la estructura hiperfina de cuadrupolo nuclear.

Piridina...Ne

Procediendo de forma similar, a partir de las constantes de rotación obtenidas en un estudio previo del complejo piridina...Ne (Figura 18) en el intervalo de frecuencias de 6-18,5GHz [33], se realizó una predicción del espectro en la región de 2 a 8 GHz [32]. El neón posee dos especies isotópicas, ^{20}Ne y ^{22}Ne , cuyas abundancias son 90,48% y 9,25% respectivamente. Se asignaron cinco transiciones, dos de tipo b y tres de tipo a , para las dos especies isotópicas piridina... ^{20}Ne y piridina... ^{22}Ne en abundancia natural. Igualmente, estas transiciones presentan una estructura hiperfina que se debe al acoplamiento de cuadrupolo nuclear. Un ejemplo de las mismas se encuentra recogido en las figuras 19 y 20. El listado completo de las frecuencias de estas transiciones se pueden consultar en los anexos (Anexos 1 y 2).

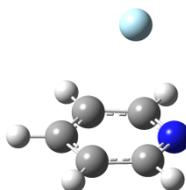


Figura 18: Estructura de la piridina...Ne

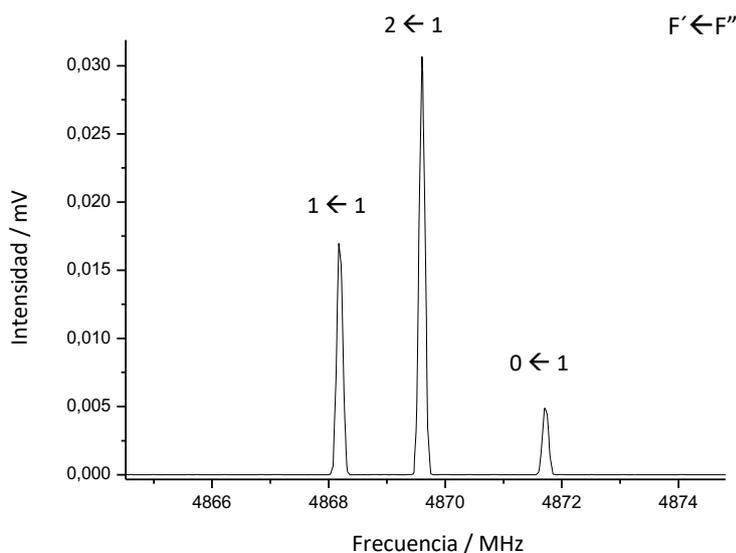


Figura 19: Transición de rotación $1_{1,1} \leftarrow 0_{0,0}$ de la piridina- ^{20}Ne

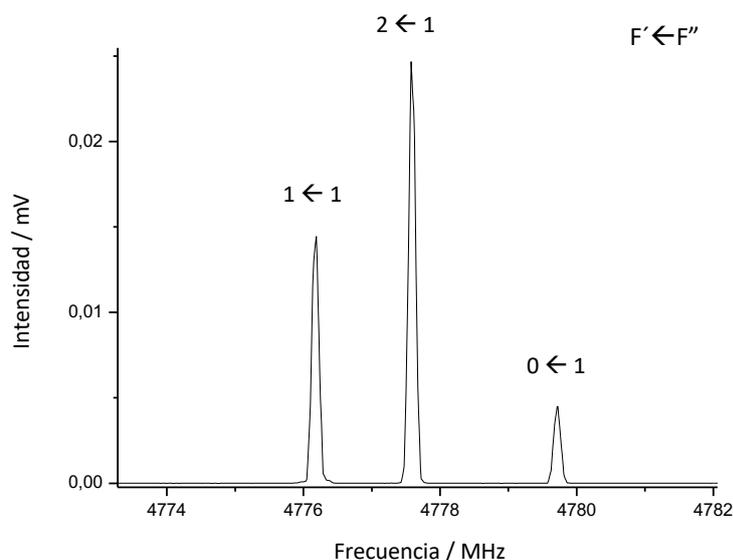


Figura 20: Transición de rotación $1_{1,1} \leftarrow 0_{0,0}$ de la piridina- ^{22}Ne

Piridina $\cdots\text{Ne}_2$

En este caso tenemos dos núcleos de Ne que junto a la piridina forman un trímero (Figura 21). Se pueden observar tres especies isotópicas en abundancia natural: piridina $\cdots^{20}\text{Ne}^{20}\text{Ne}$, piridina $\cdots^{22}\text{Ne}^{20}\text{Ne}$ y piridina $\cdots^{22}\text{Ne}^{22}\text{Ne}$. Partiendo de las constantes de rotación de un estudio realizado con anterioridad, donde se analizaron estas especies en el intervalo de frecuencias de 6-18 GHz [34], se realizó una predicción [32] para poder asignarlas en el intervalo de frecuencias del presente trabajo. Se han asignado tanto para la especie piridina $\cdots^{20}\text{Ne}^{20}\text{Ne}$ y piridina $\cdots^{22}\text{Ne}^{20}\text{Ne}$ 14 transiciones, y para la especie piridina $\cdots^{22}\text{Ne}^{22}\text{Ne}$ 10 transiciones. Las medidas de las frecuencias de las transiciones se pueden consultar en los Anexos 3, 4 y 5. La mayor parte de las transiciones son muy débiles. Todas ellas presentan una estructura hiperfina debido al acoplamiento de cuadrupolo nuclear que se ha mencionado con anterioridad. En las figuras 20, 21 y 22 se puede observar la misma transición para cada especie isotópica con su correspondiente estructura hiperfina.

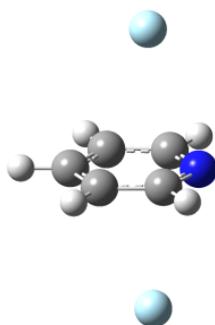


Figura 21: Estructura piridina...Ne₂

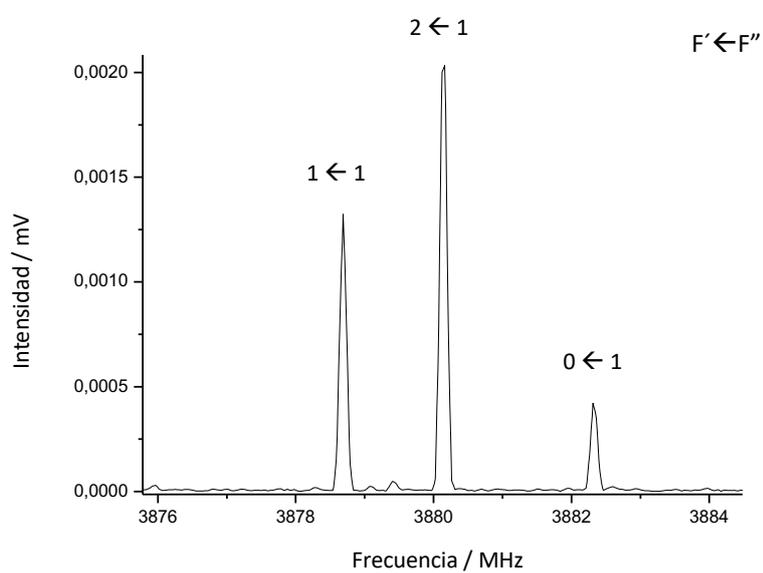


Figura 22 : Transición de rotación $1_{1,1} \leftarrow 0_{0,0}$ para piridina...²⁰Ne²⁰Ne

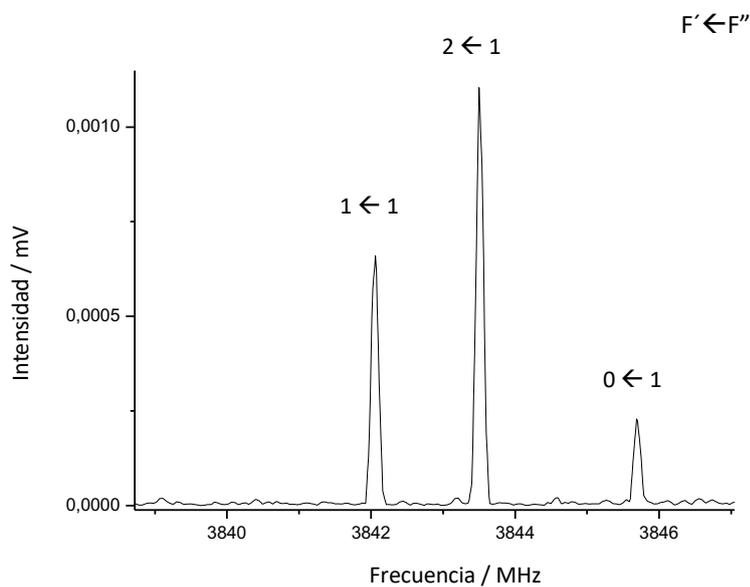


Figura 23 : Transición de rotación $1_{1,1} \leftarrow 0_{0,0}$ para piridina... $^{20}\text{Ne}^{22}\text{Ne}$

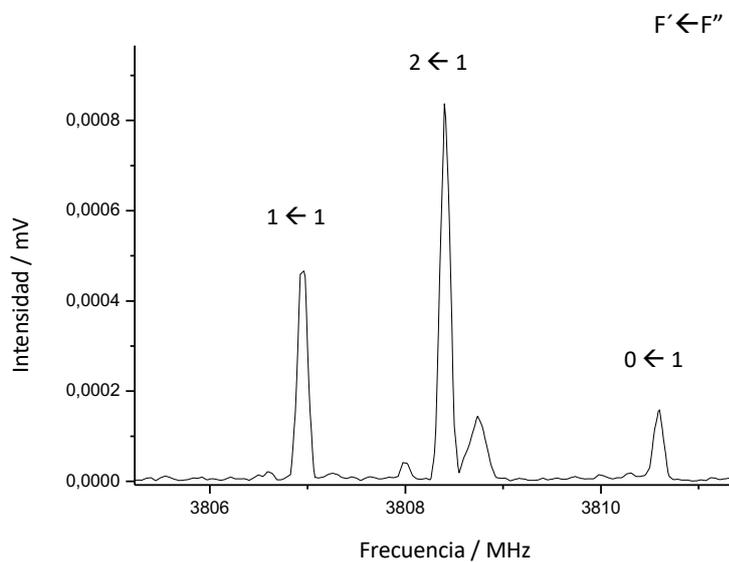


Figura 24 : Transición de rotación $1_{1,1} \leftarrow 0_{0,0}$ para piridina... $^{22}\text{Ne}^{22}\text{Ne}$

Como era de esperar, en los tres casos el patrón de estructura hiperfina es el mismo. La principal diferencia radica en la intensidad de sus espectros, siendo el espectro del complejo piridina... $^{20}\text{Ne}^{20}\text{Ne}$ el más intenso, acorde con las abundancias naturales de los isótopos.

Pirrol...pirrol

Para la asignación de esta especie en nuestro espectro de rotación se ha hecho uso de las constantes de rotación de un estudio previo [35] en el rango de frecuencias de 8-18 GHz para realizar la predicción en el rango de frecuencias del presente trabajo, 2-8 GHz [32]. Las transiciones que se han asignado para esta especie son muy débiles y de tipo α (Anexo 6). Además, este complejo presenta una estructura hiperfina muy complicada debido al acoplamiento de cuadrupolo nuclear de los dos núcleos de ^{14}N que la componen. En muchas transiciones, la estructura hiperfina no se resuelve o se resuelve parcialmente (Figura 25).

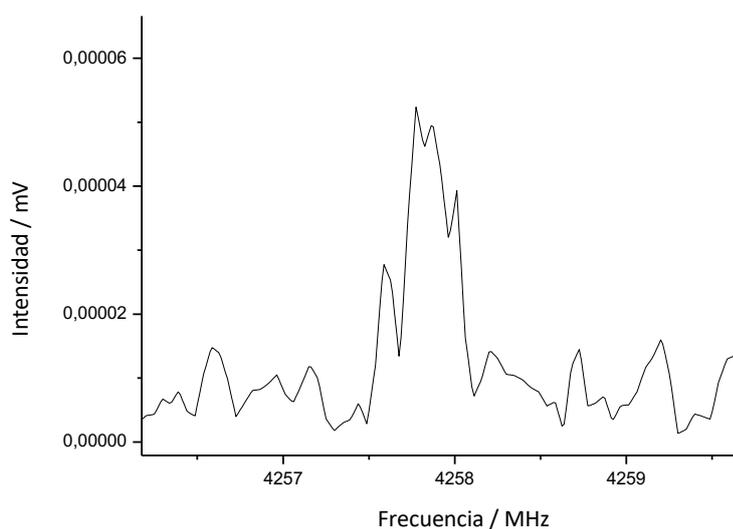


Figura 25: Transición de rotación $3_{1,2} \leftarrow 2_{1,1}$ del dímero pirrol-pirrol.

Piridina...H₂O y pirrol...H₂O

Estos complejos han sido estudiados previamente [36][37] en el mismo rango de frecuencias que se ha utilizado en este trabajo, por tanto, no ha sido necesario realizar una predicción como en las especies anteriores. Las transiciones observadas en nuestro espectro son de tipo α para el pirrol...H₂O, y de tipo α , b y c para el complejo piridina...H₂O. Las transiciones no son muy intensas en general. En las figuras 26 y 27 se pueden observar las transiciones más intensas de los dos complejos.

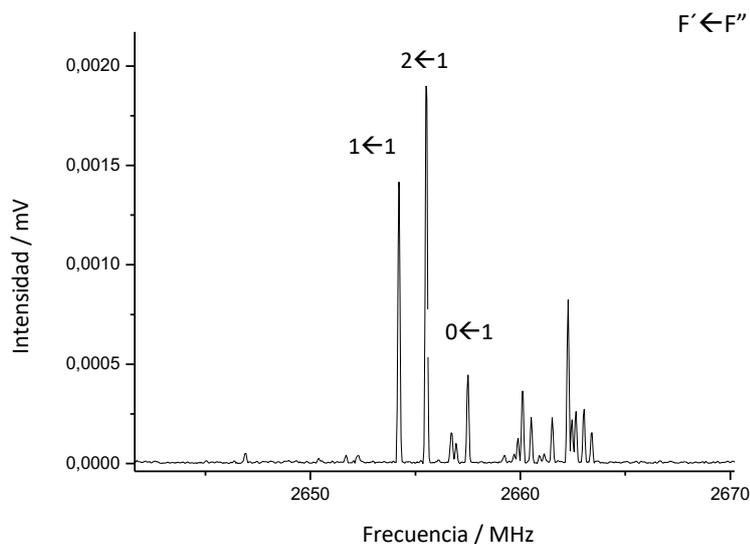


Figura 26 : Transición de rotación $1_{0,1} \leftarrow 0_{0,0}$ de la piridina \cdots H₂O

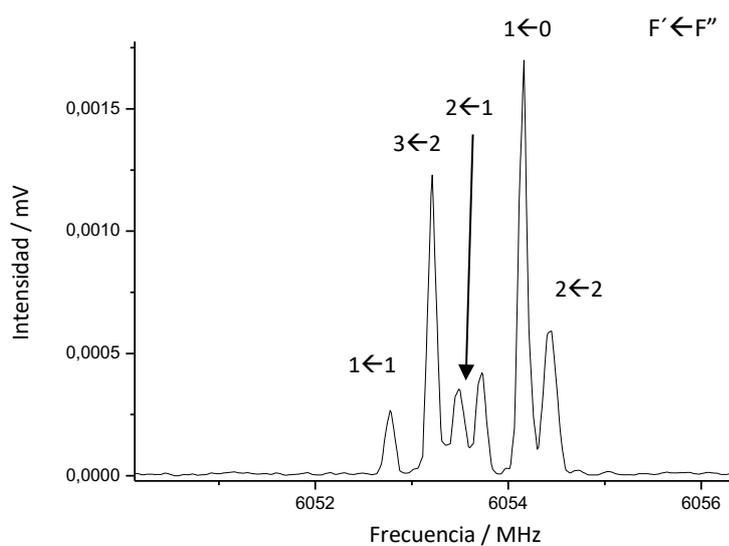


Figura 27: Transición de rotación $2_{0,2} \leftarrow 1_{0,1}$ del pirrol \cdots H₂O

Ambos complejos exhiben efecto túnel. Este efecto aparece debido a que la molécula de agua unida tanto al pirrol como a la piridina no se encuentra en el mismo plano, sino que se encuentra desplazada un cierto grado del eje principal (Figuras 28 y 29), pudiéndose encontrar en dos configuraciones equivalentes. La consecuencia es una duplicación del espectro para cada estado.

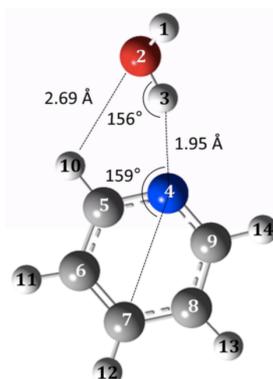


Figura 28 : Estructura de piridina \cdots H₂O

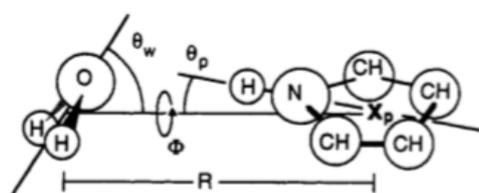


Figura 29 : pirrol \cdots H₂O

Pirrol \cdots piridina

En una segunda etapa, se procedió a eliminar del espectro todas las líneas medidas para las especies anteriores. En el espectro resultante (Figura 30), de menor intensidad que el original, se identificaron sets de transiciones de tipo α de la rama R ($J+1 \leftarrow J$) separados aproximadamente $B+C$ (~789 MHz) próximos a un trompo asimétrico cuasi-prolate. Dada la complejidad del espectro debido entre otras cosas, a la estructura hiperfina de acoplamiento de cuadrupolo nuclear originada por los dos núcleos de ¹⁴N, se midieron los centros de frecuencias de un set de ocho transiciones de tipo α con $K_{-1}=0$ (Tabla 3). Las transiciones medidas se ajustaron con el modelo de rotor rígido [32] fijando la constante A al valor *ab initio*. Las constantes de rotación determinadas experimentalmente, B y C se encuentran recogidas en la Tabla 1.

A partir de este ajuste inicial, se realizó la predicción de otras transiciones de tipo α , pero no se encontró ninguna. En ocasiones, la visión clásica de las longitudes y ángulos de enlaces fijos no permite explicar los datos experimentales. Una función de potencial de doble mínimo podría explicar la dinámica molecular de nuestro sistema, como se ha

observado en otros complejos con piridina: piridina-agua, piridina-acetileno[36][38]. Este hecho estaría en concordancia con la estructura optimizada a nivel MP2 y M062X, en los que se observa una desviación de la linealidad del enlace de hidrógeno con ángulos de $\sim 160^\circ$.

A pesar de ello, los valores experimentales de las constantes de rotación B y C son comparables a los predichos con errores relativos del orden de 3% para los métodos de cálculo B3LYP y MP2, y de sólo 2% para B3LYP-D3. El error relativo aumenta hasta 6% si se compara con el nivel de teoría M062X.

Por todo lo dicho, se deduce que la especie detectada es el complejo pirrol...piridina. La observación de transiciones de tipo α relativamente intensas constituye una prueba adicional de dicha identificación.

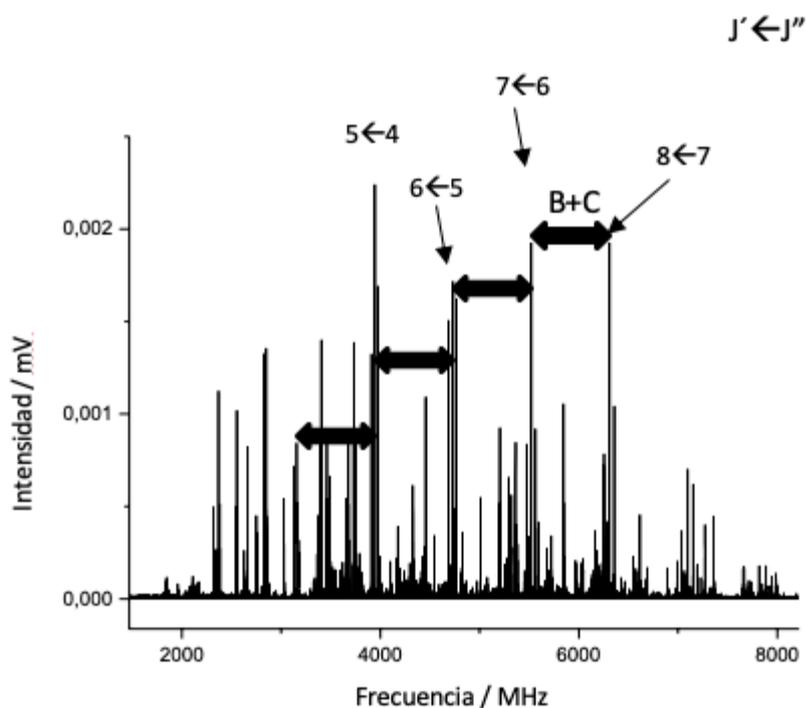


Figura 30: Espectro de rotación de banda ancha después de quitar las líneas conocidas. Complejo pirrol...piridina



Tabla 3 : Listado de frecuencias complejo pirrol...piridina.

TRANSICIONES	Frecuencias / MHz	OBSERVADO – CALCULADO / MHz
$J'' K''_{-1} K''_{+1} J' K'_{-1} K'_{+1}$		
3 0 3 ← 2 0 2	2367,740	-0,001
4 0 4 ← 3 0 3	3156,800	-0,013
5 0 5 ← 4 0 4	3945,725	-0,010
6 0 6 ← 5 0 5	4734,488	0,017
7 0 7 ← 6 0 6	5522,975	-0,005
8 0 8 ← 7 0 7	6311,238	0,008
9 0 9 ← 8 0 8	7099,188	0,007
10 0 10 ← 9 0 9	7886,788	-0,009

Tabla 4: Parámetros espectroscópicos experimentales del complejo pirrol...piridina en comparación con los teóricos predichos a diferentes niveles de teoría.

Parámetros	Experimental	MP2/ 6-311++G(d,p)	B3LYP/ 6-311++G(d,p)	B3LYP-D3/ 6-311++G(d,p)	M062X/ 6-311++G(d,p)
A^a /MHz	[3504] ^b	3504,0	3641,0	3640,0	3481,6
B /MHz	400,8820(99) ^c	411,8	384,9	392,2	427,8
C /MHz	388,4150(87)	400,7	376,6	383,3	410,7
$B + C$	789	812	761	775	838
$ \mu_a $ /D	OBSERVADO	5,6	5,9	5,9	5,2
$ \mu_b $ /D	-	0,4	0,0	0,0	0,3
$ \mu_c $ /D	-	0,0	0,0	0,0	0,2
σ^d / kHz	10,0	-	-	-	-
N^e	8	-	-	-	-

A^a, B, C son las constantes de rotación, μ_a, μ_b, μ_c son los momentos dipolares. ^b Constante A fijada al valor predicho por el cálculo ab initio MP2/6-311++G(d,p). ^c Error estándar en unidades del último dígito. ^d Desviación rms del ajuste. ^e Número de transiciones.



6. Conclusiones:

1. Los resultados aportados en la presente Memoria son una prueba más de la consolidación de la técnica **CP-FTMW** desarrollada en estos últimos años. La caracterización de hasta 11 especies químicas diferentes en el seno de un jet supersónico son una prueba fehaciente de la potencialidad de la misma.

2. Mediante dicha técnica ha sido posible la generación y caracterización del complejo pirrol...piridina en el intervalo de frecuencias 2-8 GHz. Estos resultados constituyen un primer paso en el **estudio del enlace de hidrógeno intermolecular N-H...N entre análogos de las bases nitrogenadas en fase gas.**

3. Se ha realizado la optimización de la estructura del complejo utilizando diferentes métodos de cálculo DFT y *ab initio*, y se han comparado directamente con los parámetros estructurales obtenidos del espectro de rotación. Estos constituyen el banco de pruebas perfecto para comprobar la validez de los modelos teóricos.

Un análisis más exhaustivo del espectro de rotación permitirá en un futuro determinar otros parámetros espectroscópicos de especial relevancia (constante de rotación A , constantes de acoplamiento de cuadrupolo nuclear) y arrojar más información acerca de la estructura y de la dinámica molecular de este sistema. En cualquier caso, estas primeras experiencias abren nuevas perspectivas para la **generación y caracterización de los pares básicos del ADN en fase gas**, aportando información relevante sobre su estructura y propiedades moleculares.



7. Referencias:

- [1] J. Van der Waals, *Over de Continuïteit van den Gas-en Vloeistofoestand*. Leiden, 1873.
- [2] P. Kollman, "Noncovalent Interactions," *Acc. Chem. Res*, vol. 10, pp. 365–371, 1977.
- [3] K. Müller-Dethlefs and P. Hobza, "Noncovalent Interactions: A Challenge for Experiment and Theory," *Chem, Rev*, vol. 100, pp. 143–168, 2000.
- [4] J. Lehn, "Supramolecular Chemistry-Scope and Perspectives. Molecules, Supermolecules and Molecules Devices," *Chem, Int. Ed. Engl*, vol. 27, pp. 89–112, 1988.
- [5] D. Levy, *Jet Spectroscopy and Molecular Dynamics*, J.M. Hollas, 1995.
- [6] D. Millen, "Atomic and Molecular Beam Methods," G.Scoles., New York, Oxford, 1988.
- [7] D. Loru, I. Peña, and M. E. Sanz, "The role of secondary interactions on the preferred conformers of the fenchone-ethanol complex," *Phys. Chem.*, vol. 21, pp. 2938–2945, 2019.
- [8] J. Watson and F. H. Crick, "Molecular Structure of Nucleic Acids: A Structure for Deoxyribose Nucleic Acid," *Nature*, vol. 171, pp. 737, 1953.
- [9] C. Plützer, I. Hünig, K. Kleinermannsm, E. Nir, and M. S. de Vries, "Pairing of Isolated Nucleobases: D0be Resonance Laser Spectroscopy of Adenine-Thymine," *CHEMPHYSCHEM*, vol. 4, pp. 838–842, 2003.
- [10] J. C. Lopez, I. Peña, M. E. Sanz, and J. L. Alonso, "Probing thymine with laser ablation molecular beam Fourier transform microwave spectroscopy," *J. Chem. Phys.*, vol. 126, pp. 191103-1/191103-4, 2007.
- [11] J. L. Alonso, I. Peña, J. C. Lopez, and V. Vaquero, "Rotational Spectra Signatures



- of Four Tautomers of Guanine," *Angew. Chemie*, vol. 48, pp. 6141–6143, 2009.
- [12] J. L. Alonso, V. Vaquero, I. Peña, J. C. Lopez, S. Mata, and W. Caminati, "All Five Forms of Cytosine Revealed in the Phase," *Angew. Chemie*, vol. 125, pp. 2387–2390, 2013.
- [13] V. Vaquero, M. E. Sanz, J. C. Lopez, and J. L. Alonso, "The Structure of Uracil: A Laser Ablation Rotational Study," *J. Chem. Phys.*, vol. 111, pp. 3443–3445, 2007.
- [14] J. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*. Oxford, 1997.
- [15] P. F. Bernath, "Spectra of Atoms and Molecules," 3^o ed. , 2016, p. 488.
- [16] P. P. Morante, "Microsolvation of biomolecular models by microwave spectroscopy: structure and cooperative effects."
- [17] W. Gordy and L. . Cook, *Microwave Molecular Spectra*. New York, 1984.
- [18] P. O. S.A.Cooke, "Decoding Pure Rotational Molecular Spectra for Asymmetric Molecules," *Austin Nenin*.
- [19] J. K. Watson, "Vibrational Spectra and Structure," *A Ser. Adv.*, vol. 6, pp. 1–89, 1977.
- [20] h. m. Foley, "Note on the nuclear electric Quadrupole spectrum of a homonuclear diatomic molecular in a magnetic field phys". 1947.
- [21] J. L. Neill, S. T. Shipman, L. Alvarez-Valtierra, A. Lesarri, Z. Kisiel, B. H. Pate " Rotational Spectroscopy of Iodobenzene and Iodobenzene-Neon with a direct digital 2-8 GHz chirped pulse Fourier transform microwave spectrometer," *J. Mol. Spec.*, vol. 269, pp. 21-29, 2011.
- [22] UBA, "Técnicas de vacío." [Online]. Available: http://materias.df.uba.ar/l4ba2017c2/files/2012/07/vacio_lab04_Acha.pdf.
- [23] D. Young, *Introduction to computational chemistry*. Cytoclonal Pharmaceutics. Inc.



- [24] F. Jensen, *Introduction to computational chemistry*, 2^o Edición. John Wiley & Sons, 1999.
- [25] C. J. Cramer, *Essentials of computational Chemistry*. John Wiley & Sons, 2002.
- [26] M. Frisch *et al.*, "Gaussian 09." 2009.
- [27] Z. Lan, L. M. Frutos, A. L. Sobolewski, and W. Domcke, "Photochemistry of hydrogen-bonded aromatic pairs: Quantum dynamical calculations for the pyrrole–pyridine complex," *PNAS*, vol. 105, pp. 12707–12712, 2008.
- [28] F. Mata and M. J. Quintana, "Microwave spectra of Pyridine and Monodeuterated pyridines. Revised Molecular Structure of Pyridine," *J. Mol. Struct.*, vol. 42, pp. 1–5, 1977.
- [29] B. BAK, L. HANSEN, and J. RASTRUP-ANDERSEN, "Microwave Determination of the Structure of Pyridine," *J. Chem. Phys.*, vol. 22, 1954.
- [30] L. NYGAARD, J. TORMOD NIELSEN, J. KIRCHHEINER, G. MALTESEN, J. RASTRUP-ANDERSEN, and G. OLE SORENSEN, "Microwave Spectra of Isotopic Pyrroles, Molecular Structure, Dipole Moment and 14N Quadrupole Coupling Constants of Pyrrole," *J. Mol. Struct.*, vol. 3, pp. 491–506, 1969.
- [31] B. BAK, D. CRISTENSEN, L. HANSEN, and J. RASTRUP-HANDERSEN, "Microwave Determination of the Structure of pyrrole," *J. Chem. Phys.*, vol. 24, 1956.
- [32] H. M. Pickett, "The Fitting and Prediction of Vibrationrotation Spectra with Spin Interactions," *J. Mol. Spectrosc.*, vol. 148, pp. 371–377, 1991.
- [33] B. Velino and W. Caminati, "Fourier transform microwave spectrum of pyridine–neon," *J. Mol. Struct.*, pp. 176–179, 2008.
- [34] L. Evangelisti, L. B. Favero, B. M. Giuliano, S. Tang, S. Melandri, and W. Caminati, "Microwave Spectrum of [1,1]-Pyridine-Ne₂," *J. Phys. Chem.*, pp. 14227–14230, 2009.



- [35] G. Columberg and A. Bauder, "Pure rotational spectrum, quadrupole coupling constants and structure of the dimer of pyrrole," *J.Chem.Phys*, vol.106, pp. 504-510, 1997.
- [36] R. B. Mackenzie, C. T. Dewberry, R. D. Cornelius, C. J. Smith, and K. R. Leopold, "Multidimensional Large Amplitude Dynamics in the Pyridine – Water Complex," *J. Chem. Phys. A*, vol. 121 , pp. 855-860, 2017.
- [37] M. J. Tubergen, A. M. Andrews, and R. L. Kuczkowski, "Microwave Spectrum and Structure of a Hydrogen-Bonded Pyrrole-Water Complex1," *J. Phys. Chem.*, vol. 97, pp. 7451–7457, 1993.
- [38] R. B. Mackenzie *et al.*, "Intramolecular competition between n-pair and π -pair hydrogen bonding: Microwave spectrum and internal dynamics of the pyridine–acetylene hydrogen-bonded complex," *J. Chem. Phys.*, vol. 143, pp. 104309, 2015.



8. Anexos:

Anexo 1: Piridina-²⁰Ne:

TRANSICIÓN $J'' K''_{-1} K''_{+1} \leftarrow J' K'_{-1} K'_{+1}$	F'	F''	FRECUENCIAS /MHZ	OBSERVADA – CALCULADA /MHZ
1 1 1 \leftarrow 0 0 0	1	1	4868,18660	-0,0100
	2	1	4869,60250	0,00279
	0	1	4871,71600	-0,00099
2 0 2 \leftarrow 1 1 1	1	0	6329,92260	-0,00265
	3	2	6332,62240	0,00706
	1	1	6333,45030	-0,00354
	2	2	6333,64130	-0,00508
	2	1	6335,06190	0,00421
2 1 2 \leftarrow 1 1 1	1	0	7447,61730	0,00444
	2	2	7449,00520	-0,00095
	3	2	7449,47250	0,00141
	2	1	7450,41400	-0,00346
	1	1	7451,14000	-0,00144
2 0 2 \leftarrow 1 0 1	1	1	7466,45160	0,00472
	3	2	7467,98460	-0,01236
	1	0	7468,88980	-0,00016
	2	2	7469,03580	0,00780
2 1 1 \leftarrow 1 1 0	3	2	7485,96850	0,00300
	2	1	7487,05290	0,00301



Anexo 2: Piridina-²²Ne:

TRANSICIÓN $J'' K''_{-1} K''_{+1} \leftarrow J' K'_{-1} K'_{+1}$	F'	F''	FRECUENCIAS /MHZ	OBSERVADA – CALCULADA /MHZ
1 1 1 ← 0 0 0	1	1	4776.17930	0.00583
	2	1	4777.58490	-0.00561
	0	1	4779.71620	-0.00021
2 0 2 ← 1 1 1	1	0	5870.42420	0.00393
	3	2	5873.11590	-0.00586
	1	1	5873.96040	-0.00281
	2	2	5874.15740	-0.00046
2 1 2 ← 1 1 1	2	1	5875.58010	0.00520
	1	0	7081.36840	0.00137
	2	2	7082.76210	-0.00155
	3	2	7083.22680	-0.00516
	2	1	7084.18000	-0.00070
2 0 2 ← 1 0 1	1	1	7084.91600	0.00603
	1	1	7098.80280	0.00348
	3	2	7100.34130	-0.01346
	1	0	7101.24740	-0.00146
2 1 1 ← 1 1 0	2	2	7101.40230	0.01144
	3	2	7116.87380	0.00310
	2	1	7117.94900	-0.00310



Anexo 3: Piridina-²⁰Ne-²⁰Ne:

TRANSICIÓN $J'' K''_{-1} K''_{+1} \leftarrow J' K'_{-1} K'_{+1}$	F'	F''	FRECUENCIAS /MHZ	OBSERVADA – CALCULADA /MHZ
1 1 0 ← 1 0 1	0	1	2033,24950	-0.00070
	2	1	2033,89980	-0.00008
	1	1	2034.33480	0.00238
	2	2	2034.92240	-0.00111
	1	2	2035.35820	0.00215
	1	0	2036.90060	0.00947
2 1 1 ← 2 0 2	1	1	2043.42660	0.00886
	3	3	2043.67730	-0.00095
	2	2	2044.15030	0.00342
3 1 2 ← 3 0 3	2	2	2056.80960	0.00074
	4	4	2057.07630	-0.00408
	3	3	2057.85050	-0.00591
4 1 3 ← 4 0 4	3	3	2074.89270	0.00435
	5	5	2075.11700	-0.00663
	4	4	2076.04340	0.00223
3 0 3 ← 2 1 2	2	1	3543.93990	0.00300
	4	3	3544.59080	0.00073
	2	2	3546.18310	0.00359
1 1 1 ← 0 0 0	1	1	3878.68690	-0.00117
	2	1	3880.14580	0.00102
	0	1	3882.32290	-0.00752
4 0 4 ← 3 1 3	3	2	5411.13840	0.00440
	5	4	5411.49450	-0.00378
	4	3	5412.83480	-0.00316
2 1 2 ← 1 0 1	2	1	5723.60790	0.00292
	1	1	5724.32990	0.00170
	2	2	5724.62340	-0.00521
	3	2	5725.09390	0.00140
	1	1	5726.88140	-0.00551
3 2 3 ← 3 1 2	3	3	6062.36040	0.00336
	4	4	6064.24800	0.00126
	2	2	6064.91090	0.00232
2 2 0 ← 2 1 1	2	2	6075.39510	-0.00165
	3	2	6076.48110	-0.00780
	2	3	6076.95640	-0.00115



Universidad de Valladolid

	1	2	6077.09660	0.00052
	2	1	6077.81850	-0.00596
	3	3	6078.05000	0.00030
	1	1	6079.52650	0.00270
2 2 1 ← 2 1 2	2	2	6103.94200	0.00538
	3	3	6104.56960	0.00025
	1	1	6104.92500	0.00535
3 2 2 ← 3 1 3	4	4	6117.56560	-0.00682
	3	3	6117.77320	0.00193
5 0 5 ← 4 1 4	4	3	7282.06200	0.00346
	6	5	7282.31360	-0.00141
	5	4	7283.54870	-0.00252
3 1 3 ← 2 0 2	3	2	7564.03450	-0.00309
	2	2	7564.30680	0.00058
	3	3	7565.12900	-0.00076
	4	3	7565.32830	0.00019
	2	1	7566.01040	0.00561

Anexo 4: Piridina-²⁰Ne-²²Ne:

TRANSICIÓN $J'' K''_{-1} K''_{+1} \leftarrow J' K'_{-1} K'_{+1}$	F'	F''	FRECUENCIAS /MHZ	OBSERVADA – CALCULADA /MHZ
1 1 0 ← 1 0 1	0	1	2068.04750	-0.00650
	2	1	2068.70700	0.00246
	1	1	2069.13820	0.00058
	2	2	2069.72560	-0.00239
	1	2	2070.15760	-0.00347
	1	0	2070.15760	0.00692
2 1 1 ← 2 0 2	1	1	2077.62120	0.00722
	3	3	2077.87370	-0.00094
	2	2	2078.34370	0.00020
3 1 2 ← 3 0 3	2	2	2090.08870	0.00369
	4	4	2090.35980	0.00333
	3	3	2091.12740	-0.00483
4 1 3 ← 4 0 4	3	3	2106.92000	-0.00216
	5	5	2107.15100	-0.00645
	4	4	2108.08670	0.01271
3 0 3 ← 2 1 2	2	1	3291.80430	-0.00297
	4	3	3292.46670	0.00562
	2	2	3294.05000	-0.00191
1 1 1 ← 0 0 0	1	1	3842.05730	0.00537
	2	1	3843.50400	-0.00504



Universidad de Valladolid

	0	1	3845.69240	-0.00289
4 0 4 ← 3 1 3	3	2	5086.12070	0.00663
	5	4	5086.47920	0.00047
	4	3	5087.81920	-0.00148
2 1 2 ← 1 0 1	2	1	5615.53720	-0.00335
	1	1	5616.26650	0.00174
	2	2	5616.56520	0.00119
	3	2	5617.03100	0.00250
	1	1	5618.81580	-0.00723
3 2 1 ← 3 1 2	3	3	6169.50380	-0.00157
	4	4	6171.38980	-0.00675
	2	2	6172.07440	0.01548
2 2 0 ← 2 1 1	2	2	6181.62400	-0.00375
	3	2	6182.71780	-0.00228
	2	3	6183.19840	0.00943
	2	1	6184.05170	-0.00441
	3	3	6184.28180	0.00049
	1	1	6185.75460	-0.00114
2 2 1 ← 2 1 2	2	2	6208.34760	0.00221
	3	3	6208.98350	0.00615
	1	1	6209.32610	-0.00105
3 2 2 ← 3 1 3	4	4	6221.07240	-0.01571
	3	3	6221.29030	0.00291
5 0 5 ← 4 1 4	4	3	6883.90850	0.00318
	6	5	6884.16000	-0.00211
	5	4	6885.39760	-0.00393
3 1 3 ← 2 0 2	3	2	7384.86730	0.00355
	2	2	7385.12850	-0.00467
	3	3	7385.96100	0.00489
	4	3	7386.15650	0.00148
	2	1	7386.82760	-0.00442



Anexo 5: Piridina-²²Ne-²²Ne:

TRANSICIÓN $J'' K''_{-1} K''_{+1} \leftarrow J' K'_{-1} K'_{+1}$	F'	F''	FRECUENCIAS /MHZ	OBSERVADA – CALCULADA /MHZ
1 1 0 ← 1 0 1	2	2	2102.85240	0.00069
3 0 3 ← 2 1 2	2	1	3051.27000	0.02348
	4	3	3051.89360	-0.00692
	2	2	3053.47480	-0.01631
1 1 1 ← 0 0 0	1	1	3806.95100	0.00060
	2	1	3808.40410	-0.00244
	0	1	3810.59270	0.00134
2 1 2 ← 1 0 1	2	1	5512.22230	0.00272
	1	1	5512.94760	0.00186
	2	2	5513.24093	-0.00243
	3	2	5513.70920	0.00256
	1	0	5515.49740	-0.00133
3 2 1 ← 3 1 2	3	3	6271.38600	0.00324
	4	4	6273.27300	-0.00026
	2	2	6273.93800	0.00260
2 2 0 ← 2 1 1	2	2	6282.66280	-0.01202
	3	2	6283.76370	-0.00153
	2	3	6284.23640	0.00140
	1	2	6284.37730	0.00584
	2	1	6285.09710	-0.00446
	3	3	6285.32330	-0.00211
	1	1	6286.80280	0.00459
2 2 1 ← 2 1 2	2	2	6307.72190	-0.00047
	3	3	6308.35740	0.00654
	1	1	6308.69960	0.00092
3 2 2 ← 3 1 3	4	4	6319.61970	-0.01480
	3	3	6319.84600	0.01480
5 0 5 ← 4 1 4	4	3	6503.97720	-0.00884
	6	5	6504.24820	0.00709
	5	4	6505.48580	0.00211
3 1 3 ← 2 0 2	3	2	7213.60880	-0.00189
	2	2	7213.88040	-0.00210
	3	3	7214.69510	-0.00603
	4	3	7214.90390	0.00211
	2	1	7215.58330	0.00496



Anexo 6: Pirrol-Pirrol:

TRANSICIÓN $J'' K''_{-1} K''_{+1} \leftarrow J' K'_{-1} K'_{+1}$	FRECUENCIAS /MHZ	OBSERVADA – CALCULADA /MHZ
2 1 2 \leftarrow 1 1 1	2743.95000	0.05464
2 0 2 \leftarrow 1 0 1	2790.71250	0.06834
3 1 3 \leftarrow 2 1 2	4115.41250	0.03887
3 0 3 \leftarrow 2 0 2	4184.12500	0.04246
3 1 2 \leftarrow 2 1 1	4257.86250	-0.00905
4 1 4 \leftarrow 3 1 3	5486.22500	-0.07400
4 0 4 \leftarrow 3 0 3	5575.28750	0.01964
4 1 3 \leftarrow 3 1 2	5676.25000	-0.01141
5 0 5 \leftarrow 4 0 4	6963.48750	0.01476