



---

**Universidad de Valladolid**

Facultad de Ciencias

## **TRABAJO FIN DE GRADO**

Grado en Química

**Estudio computacional y espectroscópico de derivados metilados de  
ciclohexanol**

***Autora: JOANA BAEZA VILLARREAL***

***Tutores: Alberto Lesarri Gómez, Marcos Juanes San José***

## ÍNDICE:

<b>1. RESUMEN – ABSTRACT</b>	3
<b>2. INTRODUCCIÓN</b>	
2.1 INTERÉS ESTRUCTURAL	4
2.2 MOTIVACIÓN DEL ESTUDIO	6
2.3 ANTECEDENTES Y TRABAJOS PREVIOS	7
2.4 PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS	12
<b>3. MÉTODOS COMPUTACIONALES</b>	
3.1 ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER	16
3.2 APROXIMACIÓN DE BORN-OPPENHEIMER	17
3.3 SUPERFICIE DE ENERGÍA POTENCIAL (SEP)	18
3.4 MÉTODOS AB INITIO: MP2	21
3.5 TEORÍA DEL FUNCIONAL DE DENSIDAD (DFT)	25
3.6 FUNCIONES DE BASE	27
<b>4. MÉTODOS EXPERIMENTALES</b>	
4.1 ESPECTROSCOPIA DE ROTACIÓN	30
4.2 ESPECTRÓMETRO DE BANDA ANCHA	37
<b>5. RESULTADOS TEÓRICOS</b>	
5.1 PROBLEMÁTICA CONFORMACIONAL	42
5.2 CICLOHEXANOL	47
5.3 2-METILCICLOHEXANOL	52
5.4 3-METILCICLOHEXANOL	60
5.5 4-METILCICLOHEXANOL	67
<b>6. RESULTADOS EXPERIMENTALES</b>	
6.1 ESPECTRO DE ROTACIÓN DEL 2-METILCICLOHEXANOL	75
<b>7. CONCLUSIONES</b>	81
<b>8. BIBLIOGRAFÍA</b>	83
<b>9. LISTADO DE TABLAS Y FIGURAS</b>	85

## 1. RESUMEN – ABSTRACT

En este trabajo se ha realizado un estudio sobre la estabilidad conformacional de las moléculas de 2-metil, 3-metil y 4-metilciclohexanol, cada una de las cuales presenta isómeros cis/trans para el grupo metilo, sustituciones axial/ecuatorial para el grupo hidroxilo y conformeros gauche y trans para la orientación del hidrógeno del grupo alcohol. El trabajo ha consistido en una investigación computacional y espectroscópica. Los resultados computacionales incluyen la predicción de las propiedades moleculares y estabilidad conformacional empleando dos métodos mecanocuánticos de orbitales moleculares (B3LYP y MP2). El estudio espectroscópico ha utilizado espectroscopía de microondas en chorro supersónico y se ha limitado al 2-metilciclohexanol. Los métodos teóricos indican que las moléculas de 2-metil y el 4-metilciclohexanol tienen preferencia por la conformación trans-ecuatorial-gauche, mientras que el 3-metilciclohexanol prefiere la conformación cis-ecuatorial-gauche. Las formas gauche siempre son de menor energía que las trans y las diferencias entre los isómeros ecuatorial y axial son de 5-19 kJ mol<sup>-1</sup>. El espectro de rotación del 2-metilciclohexanol ha permitido identificar únicamente el conformero trans-ecuatorial-gauche.

In this project we carried out a study on the conformational stability of the 2-methyl, 3-methyl and 4-methylcyclohexanol molecules, each of which presents cis / trans isomers for the methyl group, axial / equatorial substitutions for the hydroxyl group and gauche and trans conformers for the hydrogen orientation of the alcohol group. The work has consisted of a computational and a spectroscopic research. Computational results include the prediction of molecular properties and conformational stability using two molecular orbitals quantum-mechanics methods (B3LYP and MP2). The spectroscopic study has used supersonic jet microwave spectroscopy and has been limited to 2-methylcyclohexanol. Theoretical methods indicate that the 2-methyl and 4-methylcyclohexanol molecules have a preference for the trans equatorial-gauche conformation, while 3-methylcyclohexanol prefers the cis equatorial gauche conformation. Gauche forms are always of lower energy than trans and the differences between the equatorial and axial isomers are 5-19 kJ mol<sup>-1</sup>. The rotation spectrum of 2-methylcyclohexanol has allowed us to identify only the trans-equatorial-gauche conformer.

## 2. INTRODUCCIÓN

### 2.1 INTERÉS ESTRUCTURAL

Este trabajo se dedica al estudio de las moléculas de 2-metilciclohexanol, 3-metilciclohexanol y 4-metilciclohexanol, usando métodos teóricos de orbitales moleculares y espectroscopía de rotación en fase gas.

Las tres moléculas se caracterizan por la presencia de varios isómeros. Se denominan isómeros estructurales<sup>1</sup> (o constitucionales<sup>2,3</sup>) a los compuestos que conservan la misma fórmula molecular, pero difieren en el orden en que se enlazan los átomos en la molécula, es decir, tienen diferente distribución de los enlaces entre sus átomos. Debido a esto se pueden presentar tres diferentes modos de isomería (isomería de cadena o esqueleto, isomería de grupo funcional, e isomería de posición). Esta última es la que presentan los compuestos de nuestro estudio, ya que estos se diferencian por la posición en 2, 3 y 4 del grupo funcional metilo en el ciclohexanol, y no se puede pasar de uno a otro si no es con ruptura del enlace a través de una reacción química.

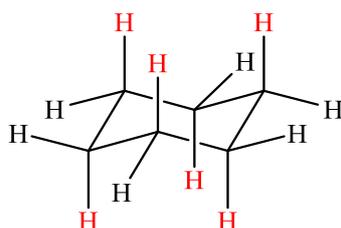
Los compuestos analizados presentan también un segundo tipo de isomería espacial, o estereoisomería,<sup>1-3</sup> que se produce cuando dos moléculas de igual constitución difieren en la ordenación espacial. En nuestro caso es posible obtener isómeros cis-trans dependiendo de la orientación relativa del grupo metilo y del hidroxilo, que pueden estar del mismo lado de un plano de referencia (cis) o en lados opuestos (trans). Los estereoisómeros pueden separarse en muchos casos y presentar distintas propiedades físico-químicas.

Por último, dentro de cada estereoisómero podemos encontrar varias conformaciones. Los conformeros son estereoisómeros que se caracterizan por interconvertirse (modificando su orientación espacial) mediante rotación de los enlaces simples. En nuestro caso la existencia de un grupo hidroxilo puede producir conformaciones gauche o trans, dependiendo de la orientación del grupo O-H respecto al enlace C-H contiguo.

Para una molécula aislada la interconversión entre conformeros depende de las barreras de potencial intramoleculares, que son diferentes para distintos grupos funcionales y cada conformación representa un mínimo local de la superficie de energía potencial.<sup>4</sup> Es importante señalar también que, dependiendo de la barrera de interconversión, puede ser posible la observación de los diferentes conformeros como especies separadas, como ocurre con las moléculas de nuestro estudio.

Las tres moléculas estudiadas son anillos saturados de seis miembros. En estos anillos la conformación más estable es la de silla<sup>5</sup> (simetría  $D_{3d}$ ), que permite disminuir la energía de tensión entre carbonos tetraédricos contiguos manteniendo los sustituyentes alternados entre carbonos vecinos. Existen otras conformaciones de alta energía que no se consideran en este trabajo (torcida o twist, media-silla y bote).

Los sustituyentes de un anillo de seis miembros se pueden disponer de forma axial o ecuatorial. En el esquema 2.1 los hidrógenos de color rojo pertenecen a la disposición axial y los que están en negro a la disposición ecuatorial.

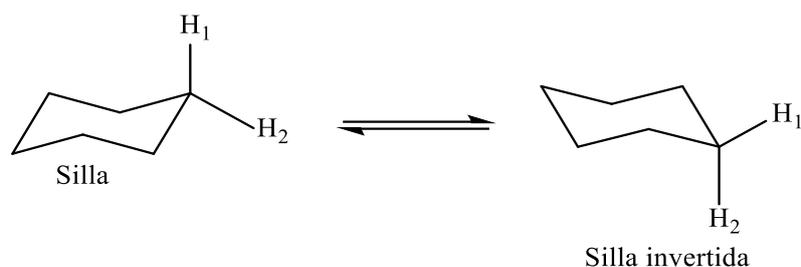


Esquema 2.1: Posiciones axial (rojo) y ecuatorial (negro) de los sustituyentes de un anillo saturado de seis miembros en conformación silla.

Los sustituyentes axiales se pueden intercambiar por los ecuatoriales y viceversa en un proceso que se conoce como inversión del anillo, que se muestra en el Esquema 2.2. La curva del potencial de inversión pasa a través de varias conformaciones intermedias como media silla, bote torcido y bote (estado de transición) y se caracteriza por una barrera de potencial de unos  $43 \text{ kJ mol}^{-1}$ .<sup>5</sup>

Debemos tener en cuenta que este proceso de inversión del ciclohexano da lugar a dos conformaciones en silla, que son equivalentes para el ciclohexano, pero que pueden ser distintas cuando se introducen sustituyentes.

El equilibrio de inversión se puede caracterizar con diferentes técnicas experimentales y métodos teóricos, tanto en fase gas (molécula aislada) como en fases condensadas (molécula en interacción con el disolvente o el cristal), con el fin de obtener a partir de las funciones de potencial y barreras de interconversión la estabilidad relativa y las estructuras de las formas más estables.



Esquema 2.2: Inversión del ciclohexano. Este proceso depende de las barreras de potencial en la superficie de energía potencial

A modo de ejemplo, mediante RMN (barrido dinámico con la variable de temperatura) se ha obtenido una energía de Gibbs en disolución  $\Delta G^\ddagger = 10,25 \text{ kcal mol}^{-1}$  ( $42,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).<sup>5</sup>

La energía de los diferentes isómeros del ciclohexano depende del número, tipo y posición de los sustituyentes. A modo de ejemplo, cuando se produce una única sustitución el isómero más estable suele ser ecuatorial. Esto se explica debido a que, por ejemplo, si ponemos un metilo en el carbono 1, existirá una interacción repulsiva denominada 1,3-diaxial con los hidrógenos de los carbonos 3 y 5. Esta interacción se incrementa cuando los sustituyentes son voluminosos. Si la sustitución es ecuatorial, esta interacción no existe. Por ello existe una tendencia general a situar el sustituyente más voluminoso en posición ecuatorial.

En este trabajo estudiaremos la conformación más estable de las tres sustituciones metiladas en posición 2, 3 y 4 de ciclohexanol, examinando la estabilidad de la molécula aislada en fase gas primero mediante métodos computacionales de orbitales moleculares. Para este estudio determinaremos la energía electrónica relativa y la energía libre de Gibbs, que permite calcular la población relativa, y la probabilidad de cada conformero, si lo hubiera, en una mezcla en equilibrio termodinámico. Examinaremos en detalle la estructura tanto del mínimo global (conformero más estable) como de los posibles mínimos locales de la superficie de energía potencial. Posteriormente realizaremos un trabajo experimental empleando espectroscopía de rotación. Por motivos de falta de tiempo este trabajo se ha limitado al 2-metilciclohexanol.

## 2.2 MOTIVACIÓN DEL ESTUDIO

El trabajo se enmarca dentro de las líneas de investigación del grupo, y tiene dos motivaciones. En primer lugar se busca entender los cambios conformacionales y estructurales que se producen cuando se insertan diferentes tipos de sustituyentes en distintas posiciones del anillo

de ciclohexanol. La presencia de diferentes grupos funcionales puede introducir cambios estructurales que pueden alterar la estabilidad de las conformaciones del anillo. Estos cambios se pueden estudiar mediante cálculos teóricos y mediciones experimentales.

La segunda motivación es ampliar la información existente, para disponer de un conjunto amplio de moléculas que permitan una comparación significativa de sus propiedades estructurales. Hasta el momento se han estudiado mediante espectroscopía de rotación únicamente el ciclohexanol<sup>6</sup> y el 1-metilciclohexanol.<sup>7</sup>

En el primer estudio se realizó un análisis computacional y experimental del ciclohexanol y del aducto del ciclohexanol con agua. En este estudio se observa que el conformero del ciclohexanol más estable es el ecuatorial-gauche seguido del ecuatorial-trans. Asimismo se comprobó que los dos conformeros axiales eran menos estables teóricamente ( $2-5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), y no se observaron experimentalmente.<sup>6</sup>

El segundo estudio contiene una investigación computacional y experimental del 1-metilciclohexanol. En este caso se observa que las especies más estables son los conformeros axial-gauche, axial-trans y las menos estables los ecuatorial-trans y ecuatorial-gauche, observándose experimentalmente las cuatro especies. Dentro de las especies ecuatoriales la trans es más estable que la gauche, al contrario que en el caso del ciclohexanol.

Al observar estas dos moléculas vemos que la estabilidad conformacional se invierte, puesto que en el ciclohexanol las especies más estables son las ecuatoriales y en el 1-metilciclohexanol las especies más estables son las axiales. Esto nos llevó considerar que pasaría en los demás casos, cuando el metilo estuviera en las siguientes posiciones 2, 3 o 4. En concreto, ¿cómo afectara el tipo y la posición del sustituyente al equilibrio conformacional?, ¿cuáles serán más estables? y ¿cuáles se observarán experimentalmente?

Por este motivo, nos proponemos realizar este trabajo de fin de carrera, para ampliar los estudios previos y ver lo que ocurre en los casos del 2-metilciclohexanol, 3-metilciclohexanol y 4-metilciclohexanol.

## **2.3 ANTECEDENTES Y TRABAJOS PREVIOS**

La primera parte del TFG se dedicó a la búsqueda bibliográfica, empleando las bases de datos electrónicas Web of Science y SciFinder.

Revisamos inicialmente los trabajos anteriores realizados con espectroscopía de rotación. En el estudio de la dinámica interna del ciclohexanol y del aducto ciclohexanol con agua se realizó un cálculo teórico de las estructuras de los conformeros del ciclohexanol empleando el método de cálculo MP2 (teoría de perturbaciones de segundo orden), y con una base de funciones triple-Z de Pople con funciones difusas y de polarización (6-311++G(d,p)).<sup>6</sup> Por este motivo en este TFG hemos utilizado también este método de cálculo. Además lo hemos ampliado con un segundo cálculo teórico basado en la teoría del funcional de la densidad, en concreto el método B3LYP con la misma base de funciones (6-311++G(d,p)). La parte experimental consistió en un estudio de espectroscopía de microondas de chorro pulsado con transformada de Fourier, que nos servirá para dar validez a los resultados teóricos. No vamos a hablar de los resultados del aducto ciclohexanol-agua, ya que no es objeto de comparación con nuestro estudio.

Los resultados previos del ciclohexanol se recogen en la Tabla 2.3.1.

El segundo de los trabajos que hacemos referencia en el apartado anterior es el estudio del equilibrio conformacional y funciones de energía potencial de la rotación interna del O-H en las especies axiales y ecuatoriales del 1-metilciclohexanol.<sup>7</sup> En este trabajo se realizó un estudio experimental en fase gas del 1-metilciclohexanol con espectroscopia de microondas de chorro pulsado con transformada de Fourier. Los conformeros detectados fueron axial-gauche, axial-trans, ecuatorial-trans y ecuatorial-gauche, mientras que en el caso del ciclohexanol solo se observaron las formas ecuatoriales. El experimento se completó con un estudio computacional a nivel de cálculo MP2 y funciones de base 6-311++G(d,p), como en el ciclohexanol.

Puede mencionarse también que en caso del ciclohexanol y 1-metilciclohexanol las conformaciones gauche se intercambian de manera muy rápida mediante una rotación interna, produciendo un desdoblamiento de las transiciones del espectro correspondientes a dos estados de torsión diferentes en dos estados.<sup>6,7</sup>

Los resultados obtenidos para el 1-metilciclohexanol se muestran en la tabla 2.3.2.

Tabla 2.3.1. Resultados previos determinados para los conformeros ecuatoriales del ciclohexanol<sup>6</sup> (E=ecuatorial, A=axial, G=gauche y T=trans) mediante espectroscopía de rotación. El cálculo teórico se ha realizado empleando el método MP2 y base de funciones 6-311++G(d,p).

Conformeros	E-G		E-T	
	Exp	Teo	Exp	Teo
<b>CONSTANTES DE ROTACIÓN</b>				
A / MHz	4295,7884(8) <sup>a</sup> /4293,3876(7)	4309,1	4288,1884(5) <sup>a</sup>	4304,5
B / MHz	2231,4842(4) /2231,7890(5)	2238,5	2215,7086(6)	2218,0
C / MHz	1612,4343(5) /1612,4672(5)	1617,8	1609,2335(5)	1613,4
<sup>a</sup> <b>DISTORSIÓN CENTRÍFUGA</b>				
D <sub>J</sub> / kHz	0,116(9) <sup>a</sup>		0,120(12) <sup>a</sup>	
D <sub>JK</sub> / kHz	0,25(3)		0,312(38)	
D <sub>K</sub> / kHz	0,52(9)		[0,0]	
d <sub>1</sub> / kHz	-0,029(6)		-0,0422(94)	
d <sub>2</sub> / kHz	-0,006(5)		-0,0171(55)	
<b>MOMENTO DIPOLAR</b>				
μ <sub>a</sub>   / D	0,5		1,4	
μ <sub>b</sub>   / D	1,5		0,0	
μ <sub>c</sub>   / D	1,0		1,4	
<b>ENERGÍAS</b>				
ΔE <sub>total</sub> / kJ mol <sup>-1</sup>	0,00		0,96	
ΔG / kJ mol <sup>-1</sup>	0,00 <sup>b</sup>		0,82	

<sup>a</sup> Los errores entre paréntesis se expresan en unidades del último dígito. <sup>b</sup> Cálculo de la energía de Gibbs a 25°C (298,15 K) y 1atm. Los cálculos de ΔE, ΔG están referidos al conformero más estable. Las celdas vacías son porque no están los datos en el artículo. Exp.=experimental, Teo=teórico.

Tabla 2.3.2. Resultados previos para los conformeros axiales del ciclohexanol<sup>6</sup> (E=ecuatorial, A=axial, G=gauche y T=trans). El cálculo teórico se ha realizado empleando el método MP2 y base de funciones 6-311++G(d,p). Estos conformeros no se observaron experimentalmente.

Conformeros	A-G	A-T
<b>CONSTANTES DE ROTACIÓN</b>		
A / MHz	3556,0	3.581,4
B / MHz	2671,7	2.612,8
C / MHz	2006,3	1.972,8
<b>MOMENTO DIPOLAR</b>		
μ <sub>a</sub> / D	0,5	1,2
μ <sub>b</sub> / D	1,5	0,0
μ <sub>c</sub> / D	0,2	1,6
<b>ENERGÍAS</b>		
ΔE <sub>total</sub> / kJ mol <sup>-1</sup>	1,78	5,73
ΔG / kJ mol <sup>-1</sup>	1,97 <sup>a</sup>	5,57

<sup>a</sup> Cálculo de la energía de Gibbs a 25°C (298,15 K) y 1atm. Los cálculos de ΔE, ΔG están referidos al conformero más estable.

Tabla 2.3.3. Resultados previos determinados para los conformeros axiales del 1-metilciclohexanol<sup>7</sup> (E=ecuatorial, A=axial, G=gauche y T=trans) mediante espectroscopía de rotación. El cálculo teórico se ha realizado empleando el método MP2 y base de funciones 6-311++G(d,p).

Conformeros	A-G		A-T	
	Exp	Teo	Exp	Teo
<b>CONSTANTES DE ROTACIÓN</b>				
<b>A / MHz</b>	3107,7518(5) <sup>a</sup> /3107,202(1)	3119,4	3114,6536(6) <sup>a</sup>	3128,2
<b>B / MHz</b>	1741,9139(4) /1741,9323(5)	1752,1	1728,1207(3)	1732,3
<b>C / MHz</b>	1507,4698(4) /1507,3484(5)	1514,7	1498,0058(5)	1501,6
<b><sup>a</sup> DISTORSIÓN CENTRÍFUGA</b>				
<b>D<sub>J</sub> / kHz</b>	0,122(9)/ 0,0058(12)	0,106	0,098(9)	0,102
<b>D<sub>JK</sub> / kHz</b>	0,44(2)/ -0,12(6)	0,135	0,14(2)	0,129
<b>D<sub>K</sub> / kHz</b>	-0,22(2)/ 0,44(6)	0,103		0,108
<b>d<sub>1</sub> / Hz</b>		-17		-16
<b>d<sub>2</sub> / Hz</b>		2,5		2,7
<b>MOMENTO DIPOLAR</b>				
<b> μ<sub>a</sub>  / D</b>		0,4		1,7
<b> μ<sub>b</sub>  / D</b>		1,1		0,0
<b> μ<sub>c</sub>  / D</b>		1,0		1,0
<b>ENERGÍAS</b>				
<b>ΔE / kJ mol<sup>-1</sup></b>		0,0 <sup>b</sup>		3,03
<b>Δ(E+ZPE) / kJ mol<sup>-1</sup></b>		0,0 <sup>c</sup>		2,52

<sup>a</sup> Los errores entre paréntesis se expresan en unidades del último dígito. <sup>b</sup> Energía absoluta= -349,455877E<sub>h</sub>, <sup>c</sup>Energía absoluta=-349,251770E<sub>h</sub>. Los cálculos de ΔE están referidos al conformero más estable Las celdas vacías son porque no están los datos en el artículo. Exp.=experimental, Teo=teórico.

Tabla 2.3.4. Resultados previos determinados para los conformeros ecuatoriales del 1-metilciclohexanol<sup>7</sup> (E=ecuatorial, A=axial, G=gauche y T=trans) mediante espectroscopía de rotación. El cálculo teórico se ha realizado empleando el método MP2 y base de funciones 6-311++G(d,p).

Conformeros	E-T		E-G	
	Exp	Teo	Exp	Teo
<b>CONSTANTES DE ROTACIÓN</b>				
<b>A / MHz</b>	3061,9203(6) <sup>a</sup>	3075,4	3049,7507(8) <sup>a</sup> / 3050,470(1)	3060,7
<b>B / MHz</b>	1702,6330(4)	1710,2	1709,8878(4)/ 1710,2904(5)	1719,3
<b>C / MHz</b>	1492,2991(5)	1498,4	1497,3632(4)/ 1497,7084(6)	1504,5
<b><sup>a</sup> DISTORSIÓN CENTRÍFUGA</b>				
<b>D<sub>J</sub> / kHz</b>	0,088(8)	0,097	0,106(8) <sup>a</sup> / 0,060(10)	0,099
<b>D<sub>JK</sub> / kHz</b>	0,12(3)	0,098	0,87(3)/ -0,75(5)	0,076
<b>D<sub>K</sub> / kHz</b>		0,117	-0,57(6)/ 0,98(14)	0,149
<b>d<sub>1</sub> / Hz</b>		-13	[0,0]	-13
<b>d<sub>2</sub> / Hz</b>		3,3	1,7(3)	3,1
<b>MOMENTO DIPOLAR</b>				
<b> μ<sub>a</sub>  / D</b>		1,9		0,8
<b> μ<sub>b</sub>  / D</b>		0,0		1,1
<b> μ<sub>c</sub>  / D</b>		0,5		1,1
<b>ENERGÍAS</b>				
<b>ΔE / kJ mol<sup>-1</sup></b>		2,99 <sup>b</sup>		3,35
<b>Δ(E+ZPE) / kJ mol<sup>-1</sup></b>		3,25 <sup>c</sup>		3,75

<sup>a</sup> Los errores entre paréntesis se expresan en unidades del último dígito. <sup>b</sup> Energía absoluta= -349,455877E<sub>h</sub>, <sup>c</sup>Energía absoluta=-349,251770E<sub>h</sub>. Los cálculos de ΔE están referidos al conformero más estable. Las celdas vacías son porque no están los datos en el artículo. Exp.=experimental, Teo=teórico.

Se ha encontrado también un tercer estudio dedicado a los equilibrios conformacionales de los isómeros de metilciclohexanol en fase líquida,<sup>8</sup> estudiados por espectroscopía de RMN de <sup>13</sup>C. En este trabajo se determinaron las constantes de equilibrio y las energías conformacionales para la interconversión axial-ecuatorial de las especies cis y trans del 1,2-, 1,3- y 1,4-metilciclohexanol a partir de mediciones del área de pico en los espectros de <sup>13</sup>C con RMN de baja temperatura. Estas medidas no son directamente comparables con los resultados en fase gas. Por último, hemos encontrado un trabajo con cálculos de teoría del funcional de densidad (DFT) para la predicción de desplazamientos químicos de RMN,<sup>9</sup> también de interés en fases condensadas.

No hemos encontrado otros cálculos ni estudios espectroscópicos de alta resolución.

## 2.4 PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

Recogemos a continuación las propiedades físico-químicas de ciclohexanol y derivados, que son necesarias antes de la preparación del trabajo experimental. En especial, es necesario tener en cuenta los puntos de fusión, ebullición y la presión de vapor para dicho trabajo.

### 2.4.1 CICLOHEXANOL

El ciclohexanol puede presentar un aspecto físico de líquido incoloro, higroscópico o cristales blancos de olor característico. Puede reaccionar violentamente con oxidantes fuertes y ataca a los plásticos. Combustible que por encima de 68°C puede formar mezclas explosivas vapor/aire. En exposición de corta duración puede irritar los ojos, la piel, el tracto respiratorio o puede afectar al sistema nervioso central. Por este motivo, se recomienda trabajar en campanas extractoras, con guantes de nitrilo y gafas.

Tabla 2.4.1 propiedades físico-químicas del ciclohexanol.<sup>10</sup>

<b>Nombres del Ciclohexanol</b>	alcohol ciclohexílico, hexahidrofeno, hexalino, hexalina, hidroxiclohexano, Naxol
<b>CAS</b>	108-93-0
<b>Fórmula molecular</b>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O
<b>Masa molar/ g mol<sup>-1</sup></b>	100,16
<b>Densidad/ g cm<sup>-3</sup></b>	0,96
<b>Punto de ebullición/ °C</b>	161
<b>Punto de fusión/ °C</b>	23
<b><sup>a</sup> Solubilidad en agua</b>	4
<b>Solubilidad en otros disolventes</b>	Soluble en alcohol metílico, etílico, acetona y éter
<b><sup>b</sup> Presión de vapor/ kPa</b>	0,13
<b>Densidad relativa de vapor<sub>(aire=1)</sub></b>	3,5
<b><sup>c</sup> Densidad relativa mezcla vapor/aire</b>	1,00
<b>Punto de inflamación/ °C c.c.</b>	68
<b>Temperatura de autoignición/ °C</b>	300
<b><sup>d</sup> Límites de explosividad</b>	2,4 - 12
<b><sup>e</sup> Coeficientes de reparto</b>	1,2

<sup>a</sup>Solubilidad en agua en g/100ml a 20°C. <sup>b</sup>Presión de vapor en kPa a 20°C. <sup>c</sup>Densidad relativa de la mezcla vapor/aire a 20°C (aire=1). <sup>d</sup>Límites de explosividad, % en volumen de aire. <sup>e</sup>Coeficientes de reparto octanol/agua como log Pow.

### 2.4.2 2-METILCICLOHEXANOL

El 2-metilciclohexanol presenta un aspecto físico de líquido viscoso incoloro, de olor característico. Es inflamable y por encima de 58°C puede formar mezclas explosivas vapor/aire.

En exposición de corta duración puede irritar levemente los ojos y la piel. El vapor en concentraciones altas irrita los ojos y el tracto respiratorio superior. Por este motivo, se recomienda trabajar en campanas extractoras, con guantes de nitrilo y gafas. Presenta dos isómeros geométricos cis y trans, puede presentar configuración óptica.

Tabla 2.4.2. Propiedades físico-químicas del 2-metilciclohexanol.<sup>10</sup>

<b>Nombres del 2-metilciclohexanol</b>	o-metilciclohexanol, 2-hexahidrometilfenol, o-hexahidrometilfenol, hexahidrocresol.
<b>CAS</b>	583-59-5
<b>Fórmula molecular</b>	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O
<b>Masa molar/ g mol<sup>-1</sup></b>	114,19
<b>Densidad/ g cm<sup>-3</sup></b>	0,93
<b>Punto de ebullición/ °C</b>	165 - 166
<b>Otros puntos de ebullición/ °C (cis, dl)</b>	165
<b>Otros puntos de ebullición/ °C (trans, dl)</b>	167,5
<b>Punto de fusión/ °C</b>	-9,5
<b>Otros puntos de fusión/ °C (cis, dl)</b>	7
<b>Otros puntos de fusión/ °C (trans, dl)</b>	-4
<b><sup>a</sup>Solubilidad en agua</b>	insoluble
<b><sup>b</sup>Presión de vapor/ kPa</b>	No disponible
<b>Densidad relativa de vapor<sub>(aire=1)</sub></b>	3,9
<b><sup>c</sup>Densidad relativa mezcla vapor/aire</b>	No disponible
<b>Punto de inflamación/ °C c.c.</b>	58
<b>Temperatura de autoignición/ °C</b>	296
<b><sup>d</sup>Límites de explosividad</b>	No disponible
<b><sup>e</sup>Coefficientes de reparto</b>	1,84

<sup>a</sup>Solubilidad en agua en g/100ml a 20°C. <sup>b</sup>Presión de vapor en kPa a 20°C. <sup>c</sup>Densidad relativa de la mezcla vapor/aire a 20°C (aire=1). <sup>d</sup>Límites de explosividad, % en volumen de aire. <sup>e</sup>Coefficientes de reparto octanol/agua como log Pow.

### 2.4.3 3-METILCICLOHEXANOL

El 3-metilciclohexanol presenta un aspecto físico de líquido viscoso incoloro, de olor característico. Por encima de 62°C pueden formarse mezclas explosivas vapor/aire. En exposición de corta duración puede irritar levemente los ojos y la piel. El vapor en concentraciones altas irrita los ojos y el tracto respiratorio superior. Por este motivo, se recomienda trabajar en campanas extractoras, con guantes de nitrilo y gafas. Presenta dos isómeros geométricos cis y trans, puede presentar configuración óptica. Al igual que el 2-metilciclohexanol.

Tabla 2.4.3. Propiedades físico-químicas del 3-metilciclohexanol.<sup>10</sup>

<b>Nombres del 3-metilciclohexanol</b>	m-metilciclohexanol, 3-hexahidrometilfenol, m-hexahidrometilfenol
<b>CAS</b>	591-23-1
<b>Fórmula molecular</b>	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O
<b>Masa molar/ g mol<sup>-1</sup></b>	114,19
<b>Densidad/ g cm<sup>-3</sup></b>	0,92
<b>Punto de ebullición/ °C</b>	174
<b>Otros puntos de ebullición/ °C (cis, dl)</b>	168
<b>Otros puntos de ebullición/ °C (trans, dl)</b>	167
<b>Punto de fusión/ °C</b>	-41
<b>Otros puntos de fusión/ °C (cis, dl)</b>	-5,5
<b>Otros puntos de fusión/ °C (trans, dl)</b>	-0,5
<b><sup>a</sup> Solubilidad en agua</b>	insoluble
<b><sup>b</sup> Presión de vapor/ hPa</b>	1,7
<b>Densidad relativa de vapor<sub>(aire=1)</sub></b>	No disponible
<b><sup>c</sup> Densidad relativa mezcla vapor/aire</b>	No disponible
<b>Punto de inflamación/ °C c.c.</b>	62
<b>Temperatura de autoignición/ °C</b>	295
<b><sup>d</sup> Límites de explosividad</b>	1,3
<b><sup>e</sup> Coeficientes de reparto</b>	2,05

<sup>a</sup>Solubilidad en agua en g/100ml a 20°C. <sup>b</sup>Presión de vapor en hPa a 25°C. <sup>c</sup>Densidad relativa de la mezcla vapor/aire a 20°C (aire=1). <sup>d</sup>Límites de explosividad, % en volumen de aire. <sup>e</sup>Coeficientes de reparto octanol/agua como log Pow.

#### 2.4.4 4-METILCICLOHEXANOL

El 4-metilciclohexanol presenta un aspecto físico de líquido incoloro. Por encima de 70°C pueden formarse mezclas explosivas vapor/aire. En exposición de corta duración puede irritar levemente los ojos y la piel. El vapor en concentraciones altas irrita los ojos y el tracto respiratorio superior. Por este motivo, se recomienda trabajar en campanas extractoras, con guantes de nitrilo y gafas. Presenta dos isómeros geométricos cis y trans. Al igual que el 2-metilciclohexanol y el 3-metilciclohexanol.

Tabla 2.4.4. Propiedades físico-químicas del 4-metilciclohexanol.<sup>10</sup>

<b>Nombres del 4-metilciclohexanol</b>	p-metilciclohexanol, 4-hexahidrometilfenol, p-hexahidrometilfenol
<b>CAS</b>	589-91-3
<b>Fórmula molecular</b>	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O
<b>Masa molar/ g mol<sup>-1</sup></b>	114,19
<b>Densidad/ g cm<sup>-3</sup></b>	0,92
<b>Punto de ebullición/ °C</b>	173
<b>Otros puntos de ebullición/ °C (cis, dl)</b>	173
<b>Otros puntos de ebullición/ °C (trans, dl)</b>	174
<b>Punto de fusión/ °C</b>	No disponible
<b>Otros puntos de fusión/ °C (cis, dl)</b>	-9,2
<b>Otros puntos de fusión/ °C (trans, dl)</b>	No disponible
<b><sup>a</sup> Solubilidad en agua</b>	insoluble
<b><sup>b</sup> Presión de vapor/ kPa</b>	No disponible
<b>Densidad relativa de vapor<sub>(aire=1)</sub></b>	3,9
<b><sup>c</sup> Densidad relativa mezcla vapor/aire</b>	No disponible
<b>Punto de inflamación/ °C c.c.</b>	70
<b>Temperatura de autoignición/ °C</b>	295
<b><sup>d</sup> Límites de explosividad</b>	No disponible
<b><sup>e</sup> Coeficientes de reparto</b>	1,79

<sup>a</sup>Solubilidad en agua en g/100ml a 20°C. <sup>b</sup>Presión de vapor en kPa a 20°C. <sup>c</sup>Densidad relativa de la mezcla vapor/aire a 20°C (aire=1). <sup>d</sup>Límites de explosividad, % en volumen de aire. <sup>e</sup>Coeficientes de reparto octanol/agua como log Pow.

### 3. MÉTODOS COMPUTACIONALES

El objetivo de las simulaciones computacionales es el estudio cuantitativo de los aspectos estructurales y energéticos de los sistemas químicos, para disponer de información complementaria a la experimentación. La aplicación de la Química computacional, nos permite utilizar métodos numéricos, para la resolución de la ecuación de Schrödinger y predecir observables como la energía, estructuras de equilibrio y propiedades eléctricas o magnéticas (momentos dipolares, etc.).<sup>4</sup>

Sin embargo, existen ciertos inconvenientes que debemos mencionar. En todos los casos se necesita una comprensión, análisis e interpretación de los métodos de cálculo, para poder interpretar los datos obtenidos y su nivel de precisión. Las ecuaciones matemáticas utilizadas en Química computacional, provienen de la aplicación exacta de la mecánica cuántica, pero incorporan aproximaciones en los métodos de cálculo y en la descripción de los orbitales atómicos, que producen diferentes grados de aproximación a los datos experimentales. Por último, hay que tener en cuenta el balance de coste entre tiempo y precisión, para elegir el método apropiado para nuestros cálculos.

Con estos antecedentes, la aplicación de métodos computacionales supone una ayuda muy importante sobre los sistemas a analizar, permitiendo aplicar la técnica experimental más adecuada, y ahorrándonos tiempo y costes en muchas ocasiones.

#### 3.1 ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER

La ecuación mecanocuántica necesaria para estudiar la estructura electrónica es la ecuación de Schrödinger.<sup>4</sup> Para los estados estacionarios, consideramos la ecuación independiente del tiempo:

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (3.1.1)$$

Donde E es la energía total del sistema y  $\Psi$  la función de onda de n-electrones, que depende de la identidad, la posición de los núcleos y el número total de electrones.

El operador hamiltoniano se puede desglosar en dos partes, una electrónica y otra nuclear:

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{elec}} + \hat{H}_{\text{N}} \quad (3.1.2)$$

$$\hat{H}_{\text{elec}} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^{\text{electrones}} \nabla_i^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^{\text{electrones}} \sum_A^{\text{Núcleos}} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^{\text{electrones}} \sum_{j>i}^{\text{electrones}} \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.1.3)$$

$$\hat{H}_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_A^{\text{Núcleos}} \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_A^{\text{Núcleos}} \sum_{A>B}^{\text{Núcleos}} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (3.1.4)$$

Donde  $Z$  es la carga nuclear,  $M_A$  masa del núcleo  $A$ ,  $m_e$  es la masa del electrón,  $r_{AB}$  es la distancia entre los núcleos  $A$  y  $B$ ,  $r_{ij}$  es la distancia entre los electrones  $i$  y  $j$ ,  $r_{iA}$  es a distancia entre el electrón  $i$  y el núcleo  $A$  y  $\epsilon_0$  es la permitividad en el vacío.

Por tanto, el operador hamiltoniano está compuesto por cinco términos: un componente de energía cinética de los núcleos, otro de energía cinética de los electrones y tres componentes de energía potencial, uno de atracción entre núcleos y electrones, otro de repulsión interelectrónica y otro de repulsión internuclear.

Existe el inconveniente de que la ecuación de Schrödinger sólo es resoluble para sistemas de un sólo electrón (átomo de hidrógeno). Por ello, para desarrollar una teoría mecanocuántica, debemos aplicar varias aproximaciones. La primera aproximación se debe a Born y Oppenheimer.

### 3.2 APROXIMACIÓN DE BORN-OPPENHEIMER

La aproximación de Born-Oppenheimer se basa en que las masas de los núcleos y los electrones son muy diferentes ( $m_e < M_A$ ). Esto nos permite suponer que los núcleos se comportan de una manera estacionaria frente a los electrones. Esta aproximación, da lugar a que el término de la energía cinética nuclear en la ecuación (3.1.4) sea 0. Por otro lado, la energía coulombiana núcleo-núcleo (repulsión internuclear), será constante.<sup>4</sup>

La ecuación de Schrödinger electrónica resulta:

$$\hat{H}_{\text{elec}} \Psi_{\text{elec}} = E_{\text{elec}} \Psi_{\text{elec}} \quad (3.2.1)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^{\text{electrones}} \nabla_i^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^{\text{electrones}} \sum_A^{\text{Núcleos}} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^{\text{electrones}} \sum_{j>i}^{\text{electrones}} \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.2.2)$$

Si observamos esta ecuación no aparece la masa nuclear. Para obtener la energía total, debemos añadir a la  $E_{\text{elec}}$  la energía coulombiana núcleo-núcleo, que era contante y es el término último

de la ecuación (3.1.4). Aun así, estas ecuaciones siguen siendo irresolubles debido al término de repulsión interelectrónica y es necesario efectuar aproximaciones adicionales, que veremos más adelante (apartado 3.4 y sucesivos).

La ecuación de Schrödinger electrónica se puede reformular de la siguiente manera, para simplificar la anotación:

$$\hat{H}_{\text{elec}}(r,R) \Psi_{\text{elec}}(r,R) = E(R) \Psi_{\text{elec}}(r,R) \quad (3.2.3).$$

Donde  $\hat{H}_{\text{elec}}$  es el operador hamiltoniano de la parte electrónica (ecuación 3.2.2),  $E$  la energía electrónica con el término de repulsión internuclear y  $\Psi_{\text{elec}}$  función de onda electrónica dependiente de las coordenadas del sistema. Esta aproximación nos permite definir el concepto de superficie de energía potencial.

### 3.3 SUPERFICIE DE ENERGÍA POTENCIAL (SEP)

La superficie de energía potencial es la representación de la energía del sistema en función de los parámetros geométricos de la estructura a estudiar,  $E=E(R)$ , donde  $R$  es el conjunto de coordenadas o variables geométricas del sistema. En realidad, hay que considerarlo como una hipersuperficie, ya que si tenemos  $n$  variables o coordenadas geométricas necesitamos un espacio de dimensión  $n+1$ , para representarlo.

La superficie de energía potencial se puede definir de forma matemática como la suma de la energía electrónica y la componente de la repulsión internuclear.

La información general que podemos obtener con la superficie de energía potencial es:

- Las estructuras de equilibrio, que se corresponden con las posiciones de los mínimos, o valles de SEP. Los mínimos de energía según su coordenada de reacción nos proporcionan las estructuras de equilibrio de los reactivos y productos.
- La energética de una reacción puede calcularse a partir de las diferencias de altura de los mínimos de reactivos y productos.
- El camino de reacción conecta a reactivos y productos a través de un camino de mínima energía.
- Un estado de transición se puede localizar en el punto de mayor energía a lo largo del camino de mínima energía.

- Las constantes cinéticas se pueden calcular a partir de la altura y el perfil de la SEP, alrededor del estado de transición.
- La forma del valle de los reactivos determina la estructura vibracional.

La estructura geométrica se puede determinar experimentalmente (siempre que la molécula tenga una vida suficientemente larga), utilizando diversas técnicas experimentales. Sin embargo, la geometría del estado de transición no se puede medir experimentalmente, porque su población no es lo suficientemente grande para poder efectuar las medidas. Tanto las estructuras de equilibrio como los estado de transición se pueden predecir computacionalmente.

Matemáticamente los máximos y mínimos de la superficie de energía potencial son puntos estacionarios, es decir, que se anula la primera derivada de la energía potencial con respecto a al coordenada de reacción.<sup>4</sup>

$$\frac{\partial V}{\partial R} = 0 \quad (3.3.1)$$

Para un diagrama de energía potencial multidimensional (SEP), las derivadas parciales de la energía con respecto a cada uno de los  $3N-6$  coordenadas geométricas independientes  $R_i$  son cero.

$$\frac{\partial V}{\partial R_i} = 0 \quad i = 1, 2, \dots, 3N - 6. \quad (3.3.2)$$

En el caso unidimensional los reactivos y productos se encuentran en un mínimo de la SEP y se caracterizan por la segunda derivada positiva.

$$\frac{\partial^2 V}{\partial R^2} > 0 \quad (3.3.3)$$

Un estado de transición, pertenece a un máximo de la SEP y está caracterizado por la segunda derivada de la energía negativa.

$$\frac{\partial^2 V}{\partial R^2} < 0 \quad (3.3.4)$$

En el caso de los sistemas multidimensionales, cada una de las coordenadas independientes,  $R_i$ , dan lugar a  $3N-6$  derivadas segundas.

$$\frac{\partial^2 V}{\partial R_1 R_1}, \frac{\partial^2 V}{\partial R_1 R_2}, \frac{\partial^2 V}{\partial R_1 R_3}, \dots, \frac{\partial^2 V}{\partial R_1 R_{3N-6}} \quad (3.3.5)$$

Esto da lugar a una matriz de derivadas segundas, que se denomina Hessiana. Con esta matriz no podemos decir, si la coordenada corresponde a un mínimo, un máximo o a ninguno. Para ver si corresponde la serie original, con las coordenadas geométricas ( $R_i$ ), se reemplazan por una nueva serie de coordenadas ( $\xi_i$ ), dando lugar a una matriz de derivadas segundas que es diagonal. Las nuevas coordenadas ( $\xi_i$ ), se denominan coordenadas normales.

Entonces para mínimos de la energía en la SEP son: todas las segundas derivadas (en coordenadas normales) positivas. Corresponden a estructuras de equilibrio, reactivos, productos e intermedios de reacción.

$$\frac{\partial^2 V}{\partial \xi_i^2} > 0 \quad i = 1, 2, \dots, 3N - 6 \quad (3.3.6)$$

Para los puntos de silla de primer orden de la SEP son: todas las derivadas segundas de la energía (en coordenadas normales) positivas, excepto una negativa (máximo), a lo largo de la coordenada de reacción. Corresponde con un estado de transición.

La coordenada para la cual, la segunda derivada es negativa, se denomina coordenada de reacción ( $\xi_p$ ).

$$\frac{\partial^2 V}{\partial \xi_p^2} < 0 \quad (3.3.7)$$

La diagonalización de la matriz Hessiana permite obtener las constantes de fuerza, a partir de las cuales se pueden calcular las frecuencias de vibración. Cada modo normal de vibración, está asociado a un movimiento de los átomos, con respecto a las posiciones de equilibrio en la SEP. Para un estado de transición, uno de los elementos del Hessiano será un número negativo, esto significa que la frecuencia correspondiente, será imaginaria (la raíz cuadrada de un número negativo). Esto es debido a la ecuación:

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.3.8)$$

La  $k$  es la constante de fuerza, que proviene de la derivada segunda de la energía potencial con respecto a la longitud de enlace,  $R$ , en la posición de equilibrio, y  $\mu$  corresponde a la masa reducida del sistema.

Los cálculos teóricos permiten obtener la energía libre de Gibbs, que permite calcular las poblaciones relativas de Boltzmann de cada especie de una mezcla. Empleando

$$\Delta G = -RT \ln k \quad (3.3.9)$$

Se obtiene

$$\ln k = \frac{-\Delta G}{RT} \Rightarrow k = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} \Rightarrow \frac{N}{N_0} = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} \quad (3.3.10)$$

donde  $k$  será al contante de equilibrio de dos especies,  $\Delta G$  es la energía libre de Gibbs calculada por los métodos teóricos utilizados,  $T$  es la temperatura y  $N/N_0$  es la proporción relativa del confórmero a analizar.

### 3.4 MÉTODOS AB INITIO: MP2

Como hemos dicho antes la ecuación de Schrödinger electrónica es irresoluble y debemos de aplicar otras dos aproximaciones más para obtener una solución al problema.

Una de estas soluciones, es aplicar los métodos ab initio o también conocidos como métodos basados en los primeros principios. Estos métodos resuelven la ecuación de Schrödinger (3.2.7) utilizando como herramienta fundamental la función de onda y haciendo uso únicamente de los valores de las constantes universales. Los métodos ab initio son precisos, pero tienen un coste-tiempo más elevado en comparación con el otro método utilizado en este trabajo, basado en la teoría del funcional de la densidad.

La base teórica de los métodos basados en la función de onda es muy compleja.<sup>11</sup> En la aproximación de Hartree-Fock (HF) suponemos que los electrones se mueven de forma independiente unos de otros. Suponemos también que los electrones individuales están confinados mediante unas funciones denominadas spin-orbital  $\phi_i$ . Cada uno de los  $N$  electrones siente la presencia de un campo medio debido a los  $(N-1)$  electrones restantes. Para asegurarnos de que la función de onda total (polielectrónica) sea antisimétrica, para el intercambio de las coordenadas electrónicas, se escribe en forma de determinante, denominado determinante de Slater.<sup>4</sup>

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \phi_n(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \phi_n(2) \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \phi_n(N) \end{bmatrix} \quad (3.4.1)$$

Los electrones se representan de forma individual por las diferentes filas del determinante. Si intercambiamos las coordenadas de dos electrones, será equivalente a intercambiar dos filas del determinante, multiplicando su valor por -1. Los espín-orbitales son el producto de las funciones espaciales u orbitales moleculares ( $\Psi_i$ ) y las funciones de espín ( $\alpha$  y  $\beta$ ). Como hay dos clases de funciones de espín, solo puede haber en el orbital molecular dos electrones (respetando el Principio de Exclusión de Pauli). El que los electrones estén apareados, es consecuencia de la aproximación de Hartree-Fock.

El conjunto de orbitales moleculares de más baja energía, se obtienen mediante el procedimiento del campo autoconsistente (SCF). La repulsión interelectrónica se considera de forma promediada, asumiendo una distribución de carga inicial, que vamos mejorando de forma iterativa. La idea principal de este método es partir de un conjunto de orbitales iniciales, con los que se construye el potencial promedio experimentado por cada electrón. Mediante un proceso iterativo, se va mejorando el conjunto de orbitales hasta alcanzar la autoconsistencia. El conjunto de orbitales obtenidos en una etapa genera un potencial cuya solución viene dada, por estos mismos orbitales (dentro de un límite de error fijado anteriormente).

Podemos expresar las ecuaciones del modelo HF de forma resumida, aplicando el teorema de variaciones. El problema consiste en obtener el mejor conjunto de orbitales, que nos den la mejor energía  $E_{HF} > E_{exacta}$  y para esto hay que minimizar la expresión de la energía.<sup>11</sup>

Partiendo del determinante de Slater, aplicamos la expresión:

$$\frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = E \quad \xrightarrow{\frac{\partial E}{\partial \phi_i} = 0} \quad \hat{F} \phi_i = \epsilon_i \phi_i \text{ (ecuaciones Fock)} \quad (3.4.2)$$

El operador de Fock  $\hat{F}$ :

$$\hat{F}(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\mu} \frac{Z_{\mu}}{r_{\mu 1}} + \sum_{j=1}^n (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) = \hat{h}(1) + \sum_{j=1}^n (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \quad (3.4.3)$$

El operador que se utiliza es el hamiltoniano efectivo para un orbital  $\chi_i$ .

El problema se reduce a obtener un conjunto de funciones monoeléctricas, que sean solución de las ecuaciones de Fock.  $\hat{J}_j$  es el operador de Coulomb perteneciente a la repulsión de electrón-electrón.

$$\hat{J}_i = \int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(2) \delta\tau_2 \quad (3.4.4)$$

El operador de canje o intercambio es puramente mecano-cuántico, como consecuencia de la antisimetría de la función de onda.

$$\hat{K}_j = \int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(2) \delta\tau_2 \phi_j(1) \quad (3.4.5)$$

Una variante del método Hartree-Fock es el método Hartree-Fock-Roothaan, en el que los orbitales monoeléctricos, se expresan como combinación lineal de funciones de base  $\chi$  (combinación lineal de orbitales atómicos CLOA):

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^m c_{i\mu} \chi_{\mu} \Leftrightarrow \sum_{i=1}^n (F_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) c_{\nu i} = 0 \Leftrightarrow FC = SCE \quad (3.4.6)$$

Son ecuaciones de forma matricial  $FC=SCE$ . Las columnas de la matriz C se corresponden con los coeficientes que definen los orbitales. La matriz E será una matriz diagonal de las energías de los orbitales implicados en el sistema de estudio. Y F será la matriz denominada Fock.

El proceso iterativo consta de las siguientes etapas:

- 1) Elección de las funciones de base ( $\chi$ ).
- 2) Cálculo de las integrales mono y bielectrónicas.
- 3) Estimación de los coeficientes iniciales ( $c_{ij}$ ), orbitales moleculares de partida.
- 4) Construcción de la matriz de Fock.
- 5) Evaluación de la ecuación  $FC = \epsilon SC$  y obteniendo la nueva matriz C como solución.
- 6) Comprobación de la convergencia del proceso. Si converge habremos terminado y obtendremos la solución final (orbitales y energías).
- 7) Si no converge tendremos que repetir el proceso desde el apartado (4) construyendo una nueva matriz de Fock, hasta que termine convergiendo apartado(6).

En general las energías calculadas con estos métodos de Hartree-Fock, son más elevadas que las energías calculadas a partir de la ecuación de Schrödinger o las que obtenemos

experimentalmente, esto es consecuencia de las aproximaciones realizadas. El no tener en cuenta la interacción de los electrones (correlación electrónica), sino hacerlo de manera promediada y el aplicar el teorema variacional a las ecuaciones anteriores. La energía de correlación, se suele cuantificar de la siguiente manera:

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exacta}} - E_{\text{HF}} \quad (3.4.7)$$

El termino de correlación, proviene de la idea de que el movimiento de un electrón, se ajusta o correlaciona con los movimientos de los demás electrones del sistema. Los métodos Hartree-Fock son generalmente aplicables a moléculas pequeñas y proporcionan el valor de un gran número de observables químicos, como la geometría de equilibrio y las energías de reacción. Hoy en día se aplican otros métodos más avanzados, mediante la extensión de este modelo, incluyendo la energía de correlación.

Las mejoras del modelo Hartree-Fock (o métodos post-Hartree-Fock) aumentan la precisión de nuestros cálculos, pero también el coste computacional. En este caso existen dos aproximaciones. La primera es combinar la función de onda HF (asociada al estado electrónico fundamental) con las funciones de onda de varios estados excitados. La segunda es introducir un término en el hamiltoniano, para tener en cuenta la interacción de los electrones.

Con estas aproximaciones, las soluciones de las anteriores ecuaciones de Roothaan-Hall, producen una serie de orbitales moleculares, unos doblemente ocupados y otra serie de orbitales vacíos de energía más alta. El número de orbitales moleculares ocupados, es igual a la mitad del número de electrones para moléculas de capa cerrada y en número de orbitales moleculares vacíos, depende de la elección de la base. Los orbitales moleculares desocupados no se consideran para la energía HF ni para las propiedades del estado fundamental.

Existen varios modelos Post-HF. Comentaremos únicamente el método MP2 utilizado en este trabajo.

#### **- Método de Perturbaciones Møller-Plesset (MP)**

En este modelo se trata, la correlación electrónica como una perturbación sobre la función de Hartree-Fock. Estos modelos en general se basan en que la función de onda de HF y la energía del estado fundamental son soluciones aproximadas de la ecuación de Schrödinger.<sup>4</sup> El hamiltoniano se puede escribir como:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V} \quad (3.4.8)$$

Donde  $V$  corresponde con una pequeña perturbación y  $\lambda$  es un parámetro adimensional.

Si desarrollamos la función de onda exacta y su energía, en términos de la función de onda de HF y de su energía, obtenemos las siguientes series:

$$\Psi = \Psi^{(0)} + \lambda\Psi^{(1)} + \lambda^2\Psi^{(2)} + \lambda^3\Psi^{(3)} + \dots \quad (3.4.9)$$

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} + \dots \quad (3.4.10)$$

Al truncar estas series podemos tener distintos niveles de aproximación de perturbaciones:

- MP1 = HF.
- MP2 = teoría de perturbaciones de segundo orden. Este es el método utilizado para los cálculos teóricos realizados en este trabajo. La energía calculada por el método de perturbaciones de segundo orden, se aproxima más a la energía experimental, que el método HF.
- MPn = teoría de perturbaciones de orden n.

### 3.5 TEORÍA DEL FUNCIONAL DE DENSIDAD (DFT)

La teoría del funcional de densidad (DFT) es un método computacional alternativo, basado en la densidad electrónica, que busca reducir los costes de cálculo. Se puede desarrollar de una forma análoga al método de Hartree-Fock, partiendo de las ecuaciones de Khon-Sham. Esta teoría centra su atención en la densidad electrónica ( $\rho$ ), es decir, se sustituye la función de onda ( $\Psi$ ) que depende de  $3N$  coordenadas, por  $\rho$  que depende únicamente de 3. Se basa en el teorema de Hohenberg-Kohn, que establece que la energía del estado fundamental de un sistema es un funcional de densidad electrónica:  $E=E(\rho)$ . El problema es que se desconoce la forma de este funcional.

La mayoría de funcionales difieren en el tratamiento que se da a la contribución de intercambio y de correlación. La teoría del funcional de densidad utiliza funcionales empíricos, y esto hace que los resultados dependan del funcional elegido.<sup>4</sup> El funcional B3LYP es uno de los más utilizados, y permite mejorar los resultados de HF con una relación coste-tiempo parecida.

En este método la energía se puede escribir como suma de varias contribuciones, en este caso:

- Energía cinética =  $E_T$ .

- Energía potencial electrón-núcleo =  $E_V$ .
- Energía de Coulomb =  $E_J$ .
- Energía de intercambio =  $E_K$ . Energía de interacción electrón-electrón.

$$E_{HF} = E_T + E_V + E_J + E_K \quad (3.5.1)$$

De esta ecuación, los tres primeros términos los dejamos como están y el último término lo reemplazamos por la energía de intercambio-correlación  $E_{xc}$ . Resulta la siguiente ecuación de la energía del funcional de densidad:

$$E_{DFT} = E_T + E_V + E_J + E_{XC} \quad (3.5.2)$$

Excepto la energía cinética, el resto de energías dependen de la densidad electrónica total.

$$\rho(r) = 2 \sum_i^{\text{orbitales}} |\psi_i(r)|^2 \quad (3.5.3)$$

La  $\Psi_i$  corresponde de forma análoga a los orbitales moleculares de Hartree-Fock.

El método utilizado aquí, denominado B3LYP, es un tipo de funcional denominado híbrido, ya que incorpora parte de la energía de intercambio exacta de Hartree-Fock ( $E_x^{HF}$ ) en el funcional de intercambio. Estos funcionales híbridos se denominan no locales, porque el operador de intercambio de Hartree-Fock, corresponde a un potencial no local.<sup>11</sup> De estos funcionales el más utilizado es el propuesto por Becke (B3), que se expresa de la siguiente forma:

$$E_{xc}^{B3} = E_x^{LDA} + a_0(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + a_x \Delta E_x^B + E_c^{LDA} + a_c \Delta E_c^{PW91} \quad (3.5.4)$$

Donde  $a_0$ ,  $a_x$  y  $a_c$  son tres coeficientes que se obtienen, a partir de un ajuste de datos experimentales termodinámicos. A menudo este funcional de intercambio se combina con el funcional de correlación LYP (definido por Lee Yang y Parr), con lo que el método pasa a denominarse B3LYP. Con este método se pueden conseguir resultados de precisión similar a los métodos post Hartree-Fock, pero con una relación coste-tiempo menor. Son una gran alternativa para estudiar sistemas con un gran número de electrones.

### 3.6 FUNCIONES DE BASE

Para poder resolver la ecuación de Schrödinger electrónica de las moléculas poliatómicas mediante el uso de la mecánica cuántica, es necesario utilizar un conjunto de funciones de base de orbitales atómicos. Estas funciones permiten expresar los orbitales moleculares ( $\Phi$ ) como combinación lineal de funciones de base ( $\chi_i$ ) de orbitales atómicos de nuestro sistema (CLOA).

$$\Phi = \sum_i c_i \chi_i \quad (3.6.1)$$

donde  $c_i$  son los coeficientes que definen los orbitales moleculares y  $\chi_i$  son las funciones de base que se puede expresar:

$$\chi = NY(\theta, \gamma)R(r) \quad (3.6.2)$$

Donde  $N$  es la constante de normalización,  $Y(\theta, \gamma)$  es la parte angular (generalmente armónicos esféricos) y  $R(r)$  es la parte radial. Para la parte radial, existen dos posibilidades, funciones de tipo Slater y funciones del tipo Gaussianas.

Las funciones de Slater sin nodos (STO) describen mejor el comportamiento atómico, pero el cálculo numérico de las integrales es costoso. Las funciones de tipo gaussiana son las más utilizadas hoy en día, ya que el cálculo de las integrales es más sencillo, la interpretación analítica también, aunque se necesita un número más elevado de funciones que con Slater. Esto es debido a que, necesitamos el producto de dos gaussianas, para obtener una nueva gaussiana centrada en el punto intermedio de las anteriores.

Para reducir el número de funciones de base utilizamos la contracción de funciones. Esto consiste en que algunas funciones originarias se combinan linealmente entre sí, para dar las nuevas funciones contraídas, que son las que se manejan en el cálculo.

$$R(r) = \sum_j c_j e^{-\xi_j r^2} \quad (3.6.3)$$

Donde  $R(r)$  es la función contraída y  $e^{-\xi_j r^2}$  es la función original o primitiva.

El tamaño de la base determina la calidad del cálculo y pueden ser:

- Base mínima: se utiliza una función por cada orbital atómico ocupado en el estado fundamental del átomo.

- Base doble zeta: se utilizan dos funciones por cada orbital atómico ocupado.
- Base triple zeta: se utilizan tres funciones por cada orbital atómico ocupado. Y así sucesivamente existen cuádruple zeta, quíntuple zeta, etc.

Por ejemplo, para la molécula del agua, existen las bases mínimas siguientes: Para el átomo de oxígeno ( $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ ) son 5 funciones bases mínimas, para una base doble-zeta serán 10 funciones y para una base triple-zeta serán 15 funciones. Para el átomo de hidrógeno ( $1s$ ) una función base mínima, para una base doble-zeta serán 2 funciones y para una base triple-zeta serán 3 funciones.

Un conjunto de bases muy utilizado es el desarrollado por Pople. Entre las bases de Pople tenemos:

- STO-3G. Consiste en un conjunto de bases mínimas (una función por cada orbital ocupado), que se construyen como una combinación lineal de tres funciones, emulando el comportamiento de un orbital de tipo STO. Se puede generalizar y considerar las combinaciones como  $n$  gaussianas (STO- $n$ G).
- Valencia desdoblada (Split valence). En la descripción de los enlaces químicos son más importantes los orbitales de valencia que los orbitales internos (core). Entonces estas bases intentan describir mejor las capas de valencia, utilizando bases desdobladas (doble-zeta, triple-zeta) descritas anteriormente, mientras que los orbitales internos se describen con bases mínimas. Unos ejemplos de estas bases son:
  - 6-31G: cada orbital interno se describe como una única función contraída de 6 funciones gaussianas. Cada orbital de valencia se describe como 2 funciones (doble-zeta), una de ellas es contracción de 3 gaussianas y la otra es 1 única gaussiana primitiva.
  - 6-311G: cada orbital interno se describe como una única función contraída de 6 funciones gaussianas, como antes. Cada orbital de valencia se describe como 3 funciones (triple-zeta), una de ellas contracción de 3 gaussianas y las otras dos corresponden a 1 única gaussiana primitiva.

En las bases mínimas, existe el defecto de que las funciones de base, están centradas en los núcleos y no consideran la zona internuclear. Para solventar este problema, se utilizan las funciones de polarización. Estas bases ayudan a describir los cambios de densidad electrónica de un átomo, en un entorno molecular y son funciones que corresponden, con un número cuántico angular superior. Las funciones de polarización se pueden considerar en términos de

orbitales híbridos de Pauling (sp, pd) o en términos a través de un desarrollo en serie de Taylor de una función. Es decir, las funciones d son las primeras derivadas, de las funciones p y las funciones p son las primeras derivadas, de las funciones s.<sup>4</sup>

En la práctica, lo que se hace es proporcionar a los orbitales de valencia de los elementos del grupo principal (como por ejemplo, átomos de C, O, N) orbitales añadidos de tipo d. Para el caso del H, donde el orbital de valencia es de tipo s, se le añade funciones de tipo p. Esto permite desplazar la distribución electrónica, más allá de las posiciones nucleares y aumenta la flexibilidad de la forma de los orbitales. A modo de ejemplo en la base 6-31G(d) (o 6-31G\*) se añade un conjunto de funciones de polarización de tipo d, para cada átomo principal o pesado. En la base 6-31G(d,p) (o 6-31G\*\*) se le añade además un conjunto de funciones p, para cada átomo de hidrógeno. Es importante incluir funciones de polarización, cuando se emplean métodos de cálculo que incorporan la correlación electrónica.

Se denominan funciones difusas, a las que se extienden a regiones espaciales más alejadas de los núcleos. Son funciones que tienen el mismo número cuántico angular que los orbitales de valencia, pero tienen exponentes más pequeños. Se indican con el signo +. Por ejemplo, en la base 6-31+G se añaden funciones difusas, para los átomos pesados y para el átomo de C se añaden funciones (s y p) de menor exponente. En la base 6-31++G se añade una función difusa (s) para cada átomo de hidrógeno.

En nuestro trabajo hemos utilizado la base de Pople 6-311++G(d,p) para los dos niveles de cálculo teórico MP2 (método de perturbaciones de segundo orden Møller-Plesset) y B3LYP (método híbrido que utiliza el funcional (B3) de Becke y un funcional triparamétrico (LYP) desarrollado por Lee Yang y Parr). En esta base cada orbital interno, se describe como una única función contraída de 6 funciones gaussianas. Cada orbital de valencia, se describe como 3 funciones (triple-zeta), una de ellas contracción de 3 gaussianas y las otras dos corresponden a 1 única gaussiana primitiva. Se añaden funciones de polarización de tipo d, para los átomos pesados y de tipo p para los hidrógenos. Además, se incluyen funciones difusas de tipo s y p, para los átomos pesados y tipo s para los átomos de hidrógeno.

Esta base nos permite definir mejor las distribuciones electrónicas entre los núcleos y proporciona un buen equilibrio, entre coste-tiempo y precisión.

## 4. MÉTODOS EXPERIMENTALES

### 4.1 ESPECTROSCOPIA DE ROTACIÓN

Como hemos dicho en el apartado anterior la aproximación de Born-Oppenheimer nos permite separar los movimientos de los electrones y de los núcleos. Se puede considerar que el movimiento del centro de masas del sistema es separable, y esto nos permite identificar los movimientos internos de rotación y vibración.<sup>12</sup> Con esto será posible analizar los niveles de energía de rotación molecular para cada estado electrónico y vibracional.

Las transiciones entre los niveles de rotación se pueden estudiar con técnicas espectroscópicas en la zona del espectro de microondas.

Para considerar el movimiento de una molécula poliatómica se puede utilizar las coordenadas cartesianas, de forma que el hamiltoniano se puede representar como:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{1}{m_i} \left( \frac{\partial}{\partial x_i^2} + \frac{\partial}{\partial y_i^2} + \frac{\partial}{\partial z_i^2} \right) + V \quad (4.1.1)$$

Estas coordenadas no distinguen los movimientos de vibración, rotación y traslación. Así que lo que utilizamos es un sistema de coordenadas en el centro de masas de la molécula, que puede separarse del resto de movimientos externos.

Con esto podemos separar los movimientos rotacionales de los vibracionales, obteniendo la ecuación de Schrödinger, para la energía de rotación-vibración de la molécula poliatómica. Esto nos permite analizar de manera independiente cada transición, entre los niveles de energía de rotación.

$$\psi_{\text{int}} = \psi_{\text{rot}} \psi_{\text{vib}} \quad (4.1.2)$$

$$E_{\text{int}} = E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} \quad (4.1.3)$$

Como en el caso del estudio teórico, es necesario introducir modelos aproximados para poder interpretar estos espectros de rotación. Como primera aproximación, utilizamos el modelo del rotor rígido, que consiste en considerar las distancias entre los átomos de la molécula como posiciones fijas. Para representar la rotación de la molécula como un cuerpo rígido, se consideran dos sistemas de coordenadas, uno fijo en el espacio (X,Y,Z) y otro centrado en la molécula (x, y, z). De esta manera la molécula rota y los núcleos no se desplazan con respecto

al centro de masas. También consideramos que no actúan fuerzas externas, con lo que la energía de rotación se puede considerar como energía cinética. La energía potencial interna se mantiene constante, debido a que no cambian las distancias internucleares del sistema. Entonces el hamiltoniano clásico viene descrito por:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i (\omega r_i)^2 = \frac{1}{2} \omega^2 \sum_{i=1}^N m_i r_i^2 = \frac{1}{2} I \omega^2 \quad (4.1.4)$$

Donde  $m_i$ ,  $v_i$ ,  $r_i$ ,  $\omega$  e  $I$ , representan la masa, la velocidad, el vector de posición del núcleo, con respecto, al sistema de coordenadas fijo en el espacio y la velocidad angular, con la que rota el sistema fijo de la molécula, con respecto al sistema fijo en el espacio y el momento de inercia.

Para definir el momento angular de rotación de la molécula, la ecuación correspondiente será la suma de los momentos angulares ( $L$ ), de cada núcleo del sistema.

$$L = \sum_{i=1}^N m_i r_i \times v_i = \sum_{i=1}^N m_i r_i \times (\omega \times r_i) = I \omega \quad (4.1.5)$$

Si sustituimos esta expresión en el hamiltoniano ecuación (4.1.4), obtenemos:

$$H = \frac{L^2}{2I} \quad (4.1.6)$$

Si la rotación la consideramos sobre los tres ejes del espacio, la relación del momento angular total y la velocidad angular, se puede describir de forma matricial:

$$\begin{pmatrix} L_x \\ L_y \\ L_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \end{pmatrix} \quad (4.1.7)$$

Se puede escribir la expresión de las matrices (4.1.7) de forma abreviada como  $L = I \omega$ , donde  $I$  representa el tensor del momento de inercia. Los elementos de la diagonal de esta matriz son los momentos de inercia y los elementos que están fuera de la diagonal, son los productos de inercia. La orientación del sistema de ejes fijos en la molécula es arbitraria, con lo que podemos elegir que la matriz de inercia sea diagonal. Esto se cumple para los ejes que se denominan ejes principales de inercia (a,b,c). En este sistema podemos representar el tensor de inercia, como una matriz diagonal como la siguiente:

$$I_{a,b,c} = \begin{pmatrix} I_a & 0 & 0 \\ 0 & I_b & 0 \\ 0 & 0 & I_c \end{pmatrix} \quad (4.1.8)$$

Por convenio  $I_a$  será el momento de inercia más pequeño y  $I_c$  el más grande, de manera que tendremos que  $I_a \leq I_b \leq I_c$ . La ventaja de utilizar el sistema de ejes principales, es que el momento angular sobre cada eje, actúa de forma independiente con respecto al resto.<sup>12</sup>

Si aplicamos la simetría, podemos clasificar las moléculas, según sus propiedades de rotación. Así podemos clasificar a los rotores rígidos, según los valores de los momentos principales de inercia como:

- Lineales:  $I_a = 0, I_b = I_c$ .
- Trompo simétrico alargado (prolate):  $I_a < I_b = I_c$ .
- Trompo simétrico achatado (oblate):  $I_a = I_b < I_c$ .
- Trompo esférico:  $I_a = I_b = I_c$ .
- Trompo asimétrico:  $I_a \neq I_b \neq I_c$ .

La localización de los ejes de inercia principales en moléculas lineales y simétricas es sencilla, pero para moléculas con trompos asimétricos, es más complicado porque es necesario diagonalizar el tensor de inercia.

La molécula de ciclohexanol y sus derivados metilados son trompos asimétricos.

A partir del hamiltoniano clásico (4.1.4) podemos obtener el operador hamiltoniano mecanocuántico, que corresponde al movimiento de rotación.<sup>12</sup>

$$H = \frac{J_a^2}{2I_a} + \frac{J_b^2}{2I_b} + \frac{J_c^2}{2I_c} \quad (4.1.9)$$

Los operadores del momento angular se corresponden con  $J_a, J_b$  y  $J_c$ . El hamiltoniano tiene solución exacta para moléculas lineales, trompos simétricos y trompos esféricos.

Para una molécula lineal, el estado de rotación viene definido por los números cuánticos  $J$  (número cuántico del momento angular) y  $M_J$  (proyección del momento angular sobre el eje  $Z$  del sistema externo). Estos números cuánticos pueden tomar los siguientes valores:  $J = 0, 1, 2, \dots$  y  $M_J = -J, \dots, 0, \dots, +J$ .

La energía de rotación sólo dependerá de los valores del número cuántico  $J$  y no de  $M_J$ , por lo que los niveles de energía de rotación estarán degenerados  $(2J+1)$  veces. Entonces las expresiones para la energía y la función de onda (rotor rígido) serán:

$$E(J) = BJ(J + 1) \quad (4.1.10)$$

$$\Psi(J, M_J) = Y_J^{M_J}(\theta, \varphi) \quad (4.1.11)$$

La función de onda será igual a las expresiones de los armónicos esféricos  $Y_J^{M_J}(\theta, \varphi)$  y la  $B$  es la constante de rotación que en unidades de energía:

$$B = \frac{h^2}{8\pi^2 I_b} \quad (4.1.12)$$

En el caso del trompo simétrico, el estado de rotación depende de otra componente, que es el momento angular sobre el eje de simetría de la molécula ( $K$ ). Entonces las funciones de onda, dependerán de los tres números cuánticos ( $J, K, M_J$ ):  $\Psi(J, K, M_J)$ . La energía dependerá únicamente del número cuántico  $J$ :  $E(J)$ .

Las expresiones de la energía dependen del tipo de trompo simétrico:

$$\text{Trompo simétrico prolata: } E(J, K) = BJ(J + 1) + (A - B)K^2 \quad (4.1.13).$$

$$\text{Trompo simétrico oblate: } E(J, K) = BJ(J + 1) + (C - B)K^2 \quad (4.1.14).$$

Así que de forma similar, tenemos las constantes de rotación  $A$  y  $C$ , además de la  $B$  anterior, en unidades de energía:

$$A = \frac{h^2}{8\pi^2 I_a} \quad , \quad C = \frac{h^2}{8\pi^2 I_c} \quad (4.1.15)$$

Dado que la energía depende del número cuántico  $J$  y los números cuánticos  $K$  y  $M_J$  pueden tomar  $(2J+1)$  valores, la degeneración será de  $(2J+1)^2$ .

Para introducir los números cuánticos de un trompo asimétrico, debemos considerar un diagrama de correlación, donde cada estado de rotación, se correlaciona con los casos límite de los niveles de energía, del trompo simétrico prolata y oblate. Cada estado de rotación del trompo asimétrico, se rotula con el número cuántico angular ( $J$ ) y con los números pseudo-cuánticos ( $\kappa_a$  y  $\kappa_c$ ) que corresponden con los casos extremos del trompo simétrico alargado y achatado

( $J, K_a, K_b$ ). Así podemos escribir una transición como  $J_{K'_a, K'_c} \leftarrow J_{K''_a, K''_c}$  (dos tildes nivel de partida y una tilde nivel de llegada). Cuando se consideran los niveles de energía de un trompo asimétrico, la degeneración asociada al número cuántico  $K$  (proyección del momento angular sobre el eje  $z$ , interno de la molécula) del trompo simétrico se rompe. El grado de asimetría se puede cuantificar mediante un parámetro denominado  $k$ , que varía entre  $-1$  (prolate) y  $+1$  (oblate), y se describe con la expresión:<sup>12</sup>

$$k = \frac{2B - A - C}{A - C} \quad (4.1.16)$$

Las funciones de onda de un trompo asimétrico se describen como una combinación lineal de las funciones de onda de los trompos simétricos. Sólo existe solución exacta de la energía, en los niveles más bajos. Por tanto, el hamiltoniano de los trompos asimétricos, sólo se puede resolver por sistemas numéricos o programas de cálculo teórico, como los que hemos utilizado en este trabajo.

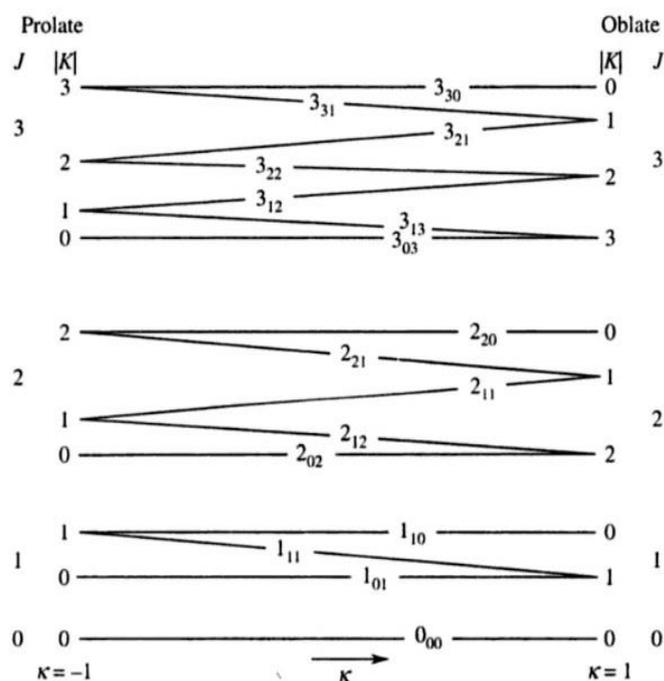


Figura 4.1 Diagrama de correlación de los niveles de energía del trompo asimétrico.

Aunque en primera aproximación, hemos considerado que los enlaces eran rígidos (modelo del rotor rígido), la realidad es muy distinta. Esto es debido a que los enlaces de las moléculas, son elásticos y al rotar se alargan, como podemos deducir en una molécula diatómica. Cuanto más

rápido rote la molécula, el valor de  $J$  aumenta y mayor es la fuerza centrífuga, que alarga el enlace. Por otro lado, existe una fuerza restauradora, que es contraria a la fuerza centrífuga, y se representa por la ley de Hooke (considerando el enlace como un oscilador armónico):

$$F_{\text{restauradora}} = -k(x - x_0) \quad (4.1.17)$$

Debido a esta observación, en la expresión de los niveles de energía debemos de incluir contribuciones, debidas a las constantes de distorsión centrífuga. Esta nueva aproximación se denomina modelo del rotor semirrígido.<sup>12</sup>

Para una molécula diatómica es fácil construir la ecuación, igualando las fuerzas restauradora y centrífuga, obteniendo la expresión:

$$E(J) = BJ(J + 1) - DJ^2(J + 1)^2 \quad (4.1.18)$$

donde el primer término, corresponde con la expresión de la energía de un rotor rígido.

Para un trompo simétrico prolata, la expresión debe incluir tres constantes de distorsión centrífuga ( $D_J$ ,  $D_{JK}$ ,  $D_K$ ):

$$E(J) = BJ(J + 1) + (A - B)K^2 - D_J J^2(J + 1)^2 - D_{JK} J(J + 1)K^2 - D_K K^4 \quad (4.1.19)$$

Para un trombo asimétrico, existen 5 constantes de distorsión centrífuga. En este trabajo hemos empleando la reducción simétrica del Hamiltoniano, en la que las constantes de distorsión centrífuga son  $D_J$ ,  $D_K$ ,  $D_{JK}$ ,  $d_1$ ,  $d_2$ . Las constantes de distorsión se pueden determinar experimentalmente, cuando se dispone de un conjunto amplio de transiciones y permiten verificar las predicciones computacionales.

Las condiciones para que una transición esté permitida, se denominan reglas de selección, y se calculan a partir de la resolución de la integral del momento dipolar de transición.<sup>12</sup>

$$\langle \Psi'_{\text{rot}} | \mu | \Psi''_{\text{rot}} \rangle = \int \Psi'^*_{\text{rot}} \mu \Psi''_{\text{rot}} d\tau \neq 0 \quad (4.1.21)$$

Las funciones de onda de rotación son  $\Psi_{\text{rot}}$  (con dos tildes la de partida y con una tilde la de llegada) y  $\mu$  representa el momento dipolar permanente. Para que una transición de rotación esté permitida la molécula debe tener un momento dipolar eléctrico permanente ( $\mu_a \neq 0$ ,  $\mu_b \neq 0$ ,  $\mu_c \neq 0$ ). La intensidad del espectro depende de la magnitud de cada una de esas componentes.

Las reglas de selección para los números cuánticos J y M son:  $\Delta J=0,\pm 1$  y  $\Delta M= 0,\pm 1$ , en donde podemos clasificar para J:

- Líneas del espectro con  $\Delta J= +1$ , se denominan Rama R.
- Líneas del espectro con  $\Delta J= 0$ , se denominan Rama Q.
- Líneas del espectro con  $\Delta J= -1$ , se denominan Rama P.

Para los pseudo-números cuánticos  $K_{-1}$  y  $K_{+1}$  las transiciones dependen del tipo de componente del momento dipolar permanente, que sea distinto de cero (tipo a, tipo b, tipo c). Las reglas de selección de los pseudo-números cuánticos, figuran en la Tabla 4.1.1 y en la Figura 4.2.

Tabla 4.1.1. Reglas de selección de los pseudo-números cuánticos  $K_{-1}$  y  $K_{+1}$ .

Reglas de selección	$\Delta K_{-1}$	$\Delta K_{+1}$
$\mu_a$	par	impar
$\mu_b$	impar	impar
$\mu_c$	impar	par

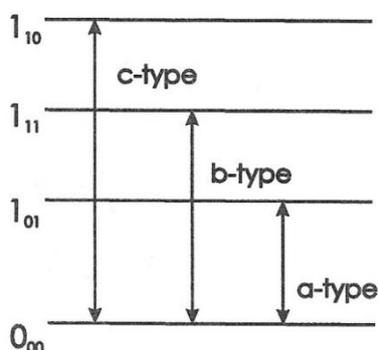


Figura 4.2. Ejemplos de transiciones del trompo asimétrico.

Por ejemplo, si tenemos la transición  $2_{1,2} \leftarrow 1_{1,1}$

$$\Delta J = 2 - 1 = 1 \text{ (rama R).} \quad \Delta K_{-1} = 1 - 1 = 0 \text{ par.} \quad \Delta K_{+1} = 2 - 1 = 1 \text{ impar.}$$

Si vamos a la tabla 4.1.1, observamos esta transición está permitida por la componente del momento dipolar  $\mu_a$ . Estas reglas las aplicaremos en la parte experimental (capítulo 6).

El espectro de rotación de los trompos asimétricos, suele ser complicado de interpretar, ya que existe un número elevado de transiciones permitidas y no siguen un patrón para identificarlas.

De ahí que realicemos las predicciones teóricas, para poder asignar las transiciones experimentales. Generalmente, identificamos las primeras transiciones para determinar las tres constantes de rotación (A,B,C) y este proceso se debe repetir de forma iterativa, refinando las predicciones y realizando nuevas mediciones, hasta obtener los valores precisos de los parámetros espectroscópicos. En nuestro caso, sólo realizamos una medición experimental del 2-metilciclohexanol, que discutiremos en el capítulo 6.

Con respecto a la determinación estructural, las constantes de rotación nos proporcionan los momentos de inercia de la molécula (véase las expresiones (4.1.12) y (4.1.15)), que podemos utilizar para determinar los parámetros estructurales (distancias de enlace, ángulos y ángulos diedros).

## 4.2 ESPECTRÓMETRO DE BANDA ANCHA

La espectroscopia del microondas, se basa en el estudio de las transiciones entre niveles de energía de rotación molecular. La técnica utilizada en este trabajo se conoce como espectroscopía de microondas con transformada de Fourier (FTMW) en chorro supersónico y con excitación multifrecuencia (chirp-pulse). Esta técnica nos permite registrar la señal de emisión molecular, que se produce mediante un pulso de la excitación. La técnica de excitación se basa en un pulso de multifrecuencia (chirp-pulse, CP-FTMW) que permite excitar toda la región de la banda del estudio, en concreto de (2-8 GHz) sin necesidad de realizar barridos. Posteriormente, con la transformada de Fourier podemos pasar del dominio temporal al dominio de frecuencias, para obtener nuestro espectro experimental. La muestra será introducida en forma de chorro supersónico.<sup>13</sup>

Cada ciclo de operación conlleva una serie de etapas, que se controlan a través del software informático y que describimos a continuación:

1. Generación del chorro supersónico, con apertura de válvula de inyección en el seno de la cavidad de expansión.
2. Excitación de la muestra, empleando un pulso de multifrecuencia. Este pulso barre todo el intervalo de frecuencias de 2-8GHz a una velocidad elevada (1,5 GHz/ $\mu$ s).
3. La excitación de la muestra en fase gas, conlleva la aparición de un momento dipolar macroscópico y produce la excitación de muchas transiciones moleculares.

4. El sistema comienza a relajarse dando lugar a una emisión espontánea, que se refleja en una señal transitoria, que contiene las frecuencias de resonancia del sistema (free induction decay, FID, o decaimiento de inducción libre).
5. A continuación, se procede a la detección en el dominio del tiempo, de la señal emitida por la molécula. El tiempo de registro es del orden de  $40\mu\text{s}$ , lo que nos obliga a utilizar un sistema de detección que actúe en tiempo real. El osciloscopio digital recibe la FID y con el programa de ordenador, se realiza la transformada de Fourier.
6. Para conseguir una buena relación de señal-ruido, se registran un número elevado de espectros y el programa informático, realiza un promedio.

A continuación vemos un diagrama de bloques del espectrómetro de microondas utilizado en esta parte experimental.

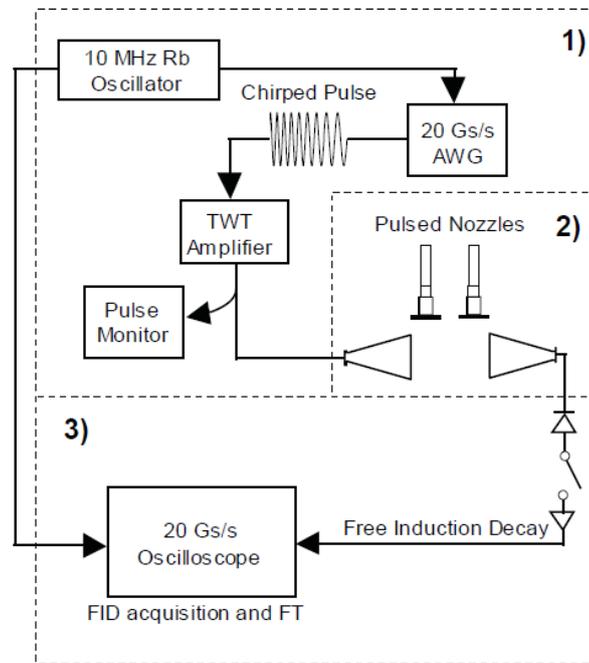


Figura 4.3. Espectrómetro de microondas con transformada de Fourier en chorro supersónico.

Para la generación del chorro supersónico, se necesitan dos cámaras unidas mediante una tobera. La primera cámara se denomina de estancamiento o premezcla, y contiene la muestra de estudio diluida ( $<1\%$ ) en un gas noble atómico que puede ser He, Ar o Ne que actuará como gas de arrastre en la expansión. La presión de la cámara de estancamiento ( $P_0$ ) es de 1-5 bar y temperatura ambiente. La tobera es un orificio circular con un diámetro de 1,4 mm, cerrado con

un pistón, controlado por una válvula electromecánica de solenoide. Los líquidos poco volátiles se pueden colocar en la válvula de inyección y vaporizar por calentamiento, como nos ha ocurrido con el 2-metilciclohexanol.

La segunda cámara se denomina de expansión, donde existe un alto vacío (en torno a una presión de  $10^{-6}$ - $10^{-7}$  mbar),  $P_r$ , que hace que exista una diferencia de presión elevada, con la cámara de estancamiento. Esta segunda cámara, se evacua a través de un sistema de bombas de vacío, que remueven el gas residual y mantienen el vacío. En nuestro caso empleamos dos bombas: una difusora y otra rotativa primaria.

La bomba difusora, trabaja con aceites minerales de baja presión de vapor, que se calientan por medio de una resistencia eléctrica y al alcanzar la parte superior del aparato se enfrían y se redirigen hacia abajo mediante unos difusores, creando un vacío (Figura 4.4). Las bombas difusoras logran crear un alto vacío de hasta  $10^{-7}$  mbar, pero no pueden trabajar solas y necesitan de una bomba primaria con presiones en torno a  $10^{-2}$ - $10^{-3}$  mbar. Estas bombas requieren de un sistema de refrigeración continua con un sistema de circuito cerrado de agua, ya que alcanzan elevadas temperaturas.

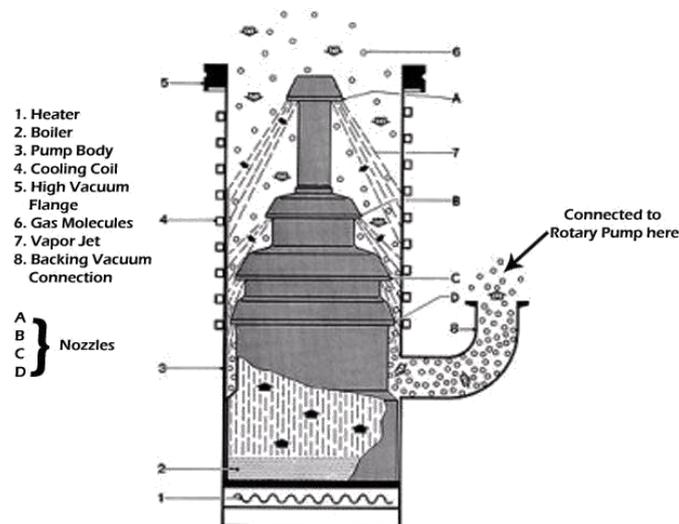


Figura 4.4. Bomba difusora.

La bomba rotativa utiliza una succión por palas, trabaja desde presión atmosférica y suministra un vacío de  $10^{-2}$ - $10^{-3}$  mbar (Figura 4.5).

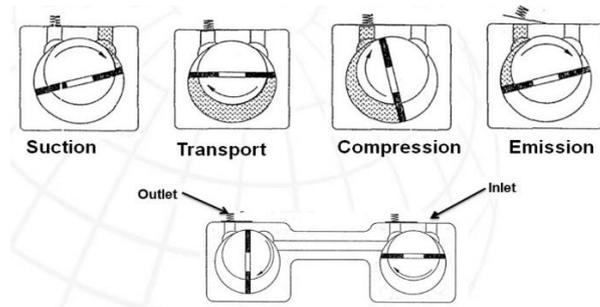


Figura 4.5. Bomba rotativa de doble etapa.

El chorro supersónico se genera abriendo la válvula de inyección de la cámara de expansión, que crea una expansión adiabática. El flujo de gas alcanza un régimen supersónico y las moléculas en expansión entran en una región libre de colisiones.

Se alcanza un chorro supersónico solo cuando la relación de presiones supera un valor crítico, denominado  $G > (P_0/P_T)$ . Este valor  $G$ , depende de la naturaleza del gas portador y de la relación de las capacidades caloríficas a presión y volumen constante o factor  $\gamma$  mediante la relación:<sup>13</sup>

$$G = \left(\frac{\gamma + 1}{2}\right)^{\gamma(\gamma-1)} \quad \text{siendo } \gamma = \frac{C_p}{C_v} = 1,667, \text{ para He, Ne, Ar} \quad (4.2.1)$$

La velocidad se caracteriza por el número de Mach ( $M$ ):

$$M = \frac{\text{Velocidad de flujo}}{\text{Velocidad del sonido en el medio de propagación}} \quad (4.2.2)$$

De acuerdo con esto tendremos para la tobera  $M=1$  y para la cámara de expansión  $M \gg 1$ . Cuando avanza la expansión la temperatura y la densidad del gas disminuye con la distancia, con esto disminuye el número de colisiones. Esto se debe a la distribución diferente de velocidades fuera del eje del chorro. El eje central estará rodeado por una región de ondas de choque (Figura 4.6). La región de ondas de choque frontal, perpendicular al flujo (disco de Mach), está originado por las colisiones del chorro con el gas de fondo. La región de flujo isentrópico es conocida como zona de silencio, esto es debido a que no se percibe el sonido, porque las partículas viajan a mayor velocidad, que la onda mecánica del sonido y es en esta zona, donde se produce la interacción espectroscópica. Se puede calcular la relación de distancia del disco de Mach ( $z_M$ ) con la tobera (diámetro  $D$ ) con la ecuación:

$$\frac{z_M}{D} = 0,67 \sqrt{\frac{P_0}{P_r}} \quad (4.2.3)$$

Cuanto mayor sea esta zona, más alejado está el disco de choque central y las dimensiones de la zona dependen del cociente ( $P_0/P_r$ ). En nuestro caso, el disco de Mach se encontraría más lejos que el tamaño de la cavidad de vacío, lo que nos garantiza el estudio espectroscópico.<sup>13</sup>

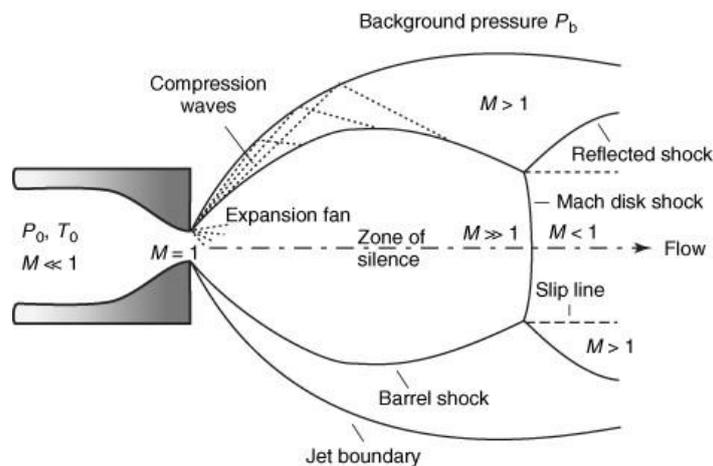


Figura 4.6. Zonas del chorro supersónico.

La expansión supersónica produce un enfriamiento molecular muy fuerte, debido a que la energía interna de las moléculas, se convierte a energía cinética en la expansión. Para los estados de rotación, el valor de la temperatura es aproximadamente de 2 K, con lo que se poblarán únicamente los niveles de rotación más bajos en energía. Este enfriamiento favorece el análisis del espectro, que resultaría mucho más complicado, si se realizara a temperatura ambiente.

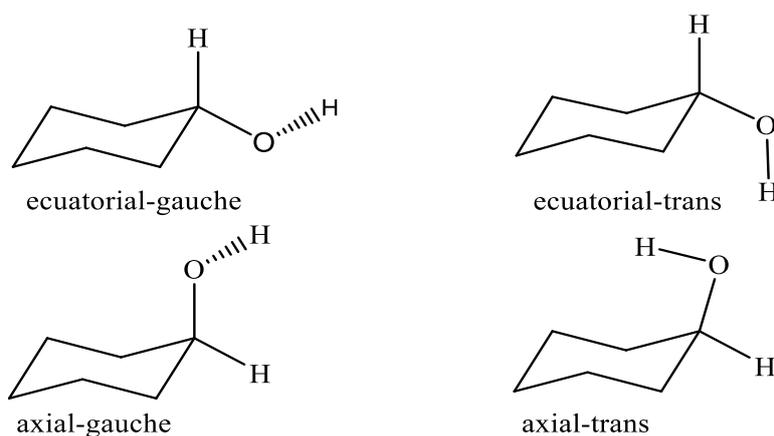
Por otro lado, la ausencia de colisiones en la expansión, elimina el ensanchamiento por presión y las colisiones con las paredes de la cámara de estancamiento, reduciendo la anchura de las transiciones.

## 5. RESULTADOS TEÓRICOS

En este capítulo vamos a describir los resultados computacionales para las moléculas de 2-metil, 3-metil y 4-metilciclohexanol, que compararemos con los cálculos del ciclohexanol. En primer lugar vamos a describir de forma esquemática los diferentes isómeros que se han estudiado para cada molécula, y posteriormente presentaremos los resultados de los cálculos de orbitales moleculares.

### 5.1 PROBLEMÁTICA CONFORMACIONAL

Inicialmente estudiaremos la problemática conformacional del ciclohexanol no sustituido. En este caso, tenemos un ciclohexano con un único grupo hidroxilo. Este se puede ubicar en el ciclo en disposición axial o ecuatorial (Esquema 5.1). Debemos tener en cuenta también la posición del hidrógeno del hidroxilo, que puede estar en orientación gauche (hacia un lado del plano de simetría del ciclohexanol, con diedros de aproximadamente  $\pm 60^\circ$  respecto al enlace C-H) o trans (en el plano de simetría del ciclohexano, con diedro de  $180^\circ$  respecto al enlace C-H). Estas conformaciones son posibles por la rotación del enlace sencillo (O-H) y tienen una barrera de potencial<sup>6</sup> de  $B_2=377 \text{ cm}^{-1}$  para la interconversión entre las dos formas gauche. Esto da lugar a cuatro conformémeros con la misma fórmula molecular  $C_6H_{12}O$ .



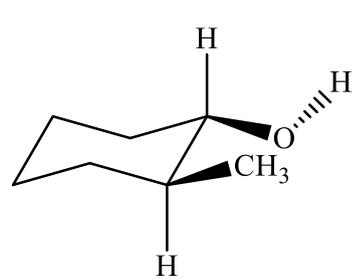
Esquema 5.1: Conformémeros para el estudio del ciclohexanol.

Las energías de los conformeros dependen de la posición del OH, predominando los de disposición ecuatorial, como se ha visto en trabajos anteriores y en nuestros cálculos teóricos del apartado 5.2. Como se ha dicho, se observan experimentalmente los dos ecuatoriales.

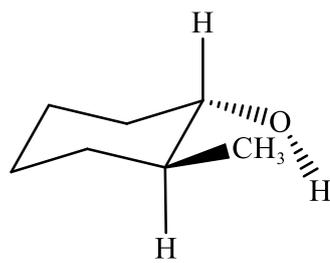
Al introducir un grupo metilo en el ciclohexanol aparecen otros estereoisómeros. En el 2-metilciclohexanol, con dos sustituyentes unidos a carbonos adyacentes en el anillo, podemos tener una disposición cis (con ambos sustituyentes del mismo lado) o trans (lados opuestos).<sup>2</sup> En cis un grupo funcional estará axial y el otro ecuatorial, o viceversa. En el isómero trans estarán los sustituyentes ambos en axial o ecuatorial, para permanecer en lados opuestos. Adicionalmente, como en el caso anterior, debemos de tener en cuenta la disposición trans o gauche del hidrógeno del OH, lo que da un total de  $2$  (cis/trans)  $\times$   $2$  (OH axial/ecuatorial)  $\times$   $2$  (OH gauche/trans), o sea ocho conformeros. Los conformeros del 2-metilciclohexanol se muestran en el Esquema 5.2. El nombre de cada conformero indica la disposición del grupo metilo y del hidroxilo, así como la posición axial o ecuatorial del OH.

En el 3-metilciclohexanol no ocurre lo mismo para nombrar sus conformeros.<sup>2</sup> Para el cis los dos grupos funcionales deben estar en ecuatorial o en axial, para que permanezcan del mismo lado. Y para el trans un grupo funcional estará en posición axial y el otro en ecuatorial, o viceversa, para que permanezcan de lados opuestos. De forma semejante, también describimos con trans o gauche la posición del hidrógeno del OH, lo que hace un total también de  $2 \times 2 \times 2 = 8$  conformeros. Los conformeros del 3-metilciclohexanol se muestran en el Esquema 5.3.

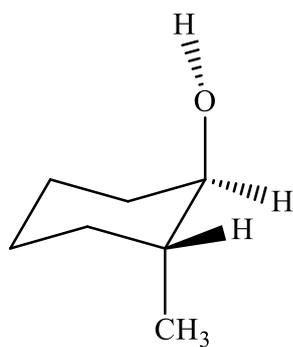
La descripción de los conformeros del 4-metilciclohexanol es igual que en el caso del 2-metilciclohexanol. Para el cis un grupo funcional debe estar en posición axial y el otro en ecuatorial, o viceversa. Y para el trans los dos grupos se situarán en ecuatorial o en axial. Describimos también la posición ecuatorial o axial del grupo OH, haciendo un total de 8 conformeros. Los conformeros del 4-metilciclohexanol se muestran en el Esquema 5.4.



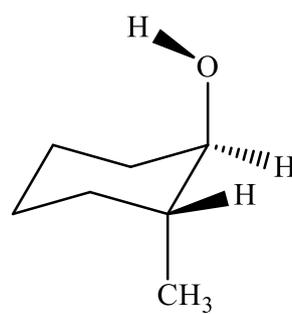
trans-ecuatorial-gauche



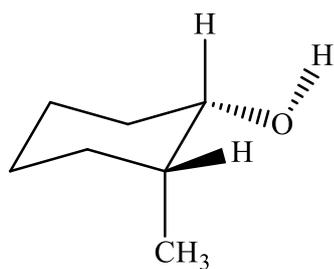
trans-ecuatorial-trans



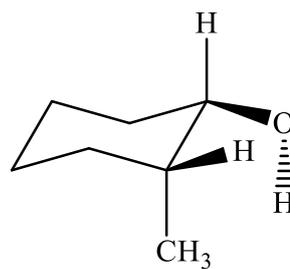
trans-axial-gauche



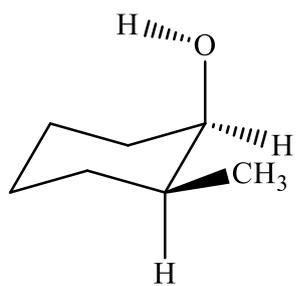
trans-axial-trans



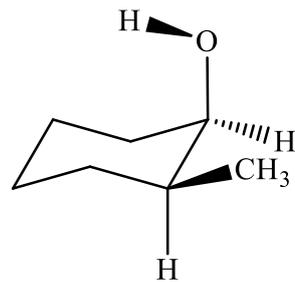
cis-ecuatorial-gauche



cis-ecuatorial-trans

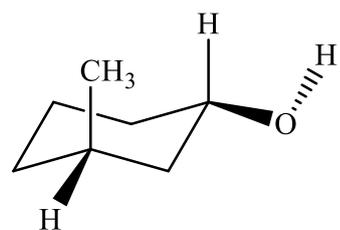


cis-axial-gauche

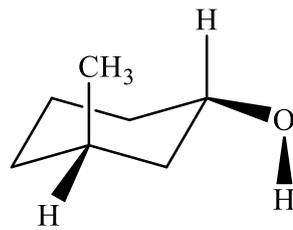


cis-axial-trans

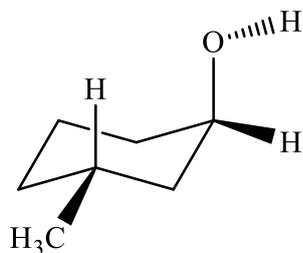
Esquema 5.2: Confórmeros del 2-metilciclohexanol.



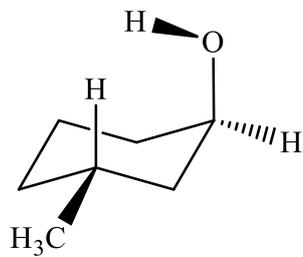
trans-ecuatorial-gauche



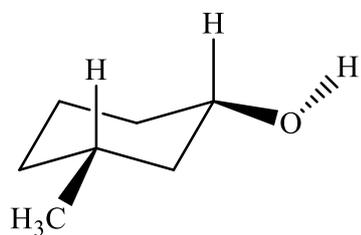
trans-ecuatorial-trans



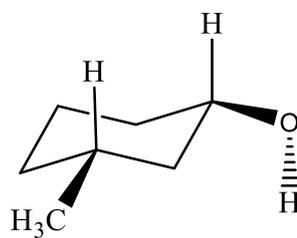
trans-axial-gauche



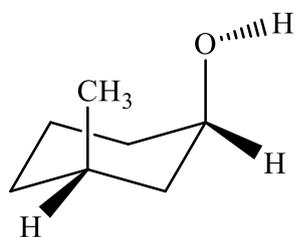
trans-axial-trans



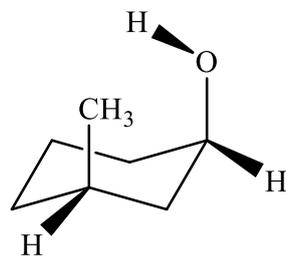
cis-ecuatorial-gauche



cis-ecuatorial-trans

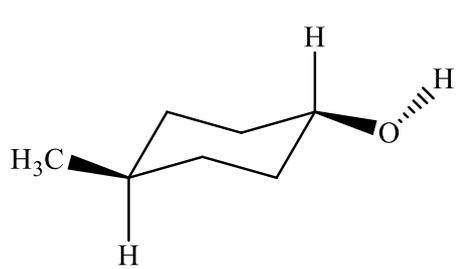


cis-axial-gauche

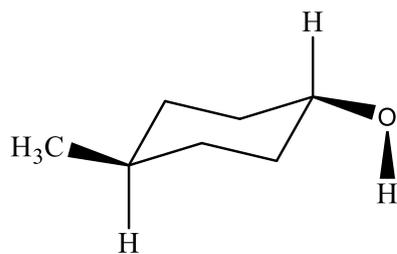


cis-axial-trans

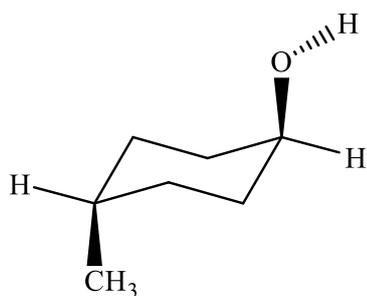
Esquema 5.3: Confórmeros del 3-metilciclohexanol.



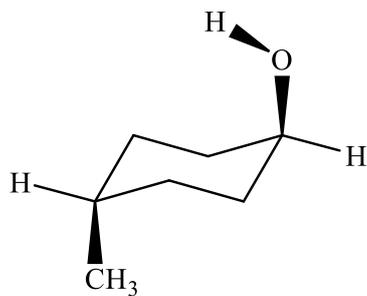
trans-ecuatorial-gauche



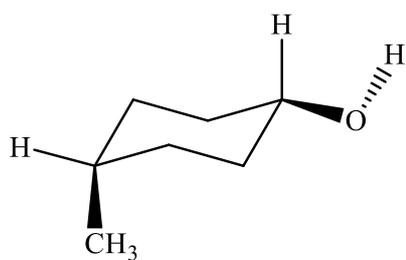
trans-ecuatorial-trans



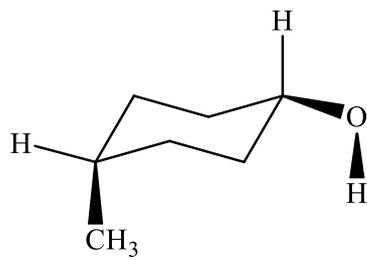
trans-axial-gauche



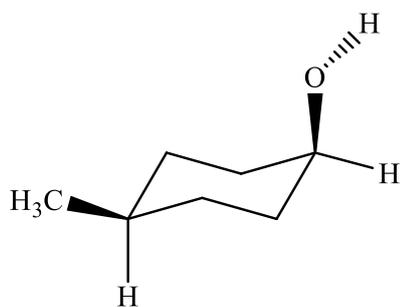
trans-axial-trans



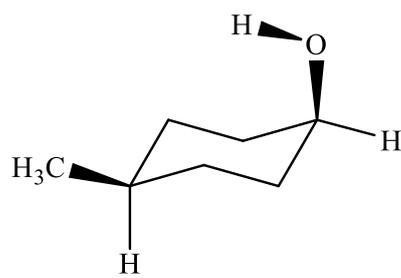
cis-ecuatorial-gauche



cis-ecuatorial-trans



cis-axial-gauche



cis-axial-trans

Esquema 5.4: confórmeros del 4-metilciclohexanol.

## 5.2. CICLOHEXANOL

A continuación, vamos a describir el procedimiento llevado a cabo para cada una de las moléculas, indicando a continuación los resultados obtenidos con los dos métodos computacionales empleados. Este procedimiento es común para el ciclohexanol y las tres moléculas metiladas.

En primer lugar, realizamos una optimización geométrica de todas las especies objeto de análisis, que se ha descrito en el Esquema 5.1. En la optimización geométrica el programa de cálculo<sup>14</sup> ajusta los parámetros estructurales para obtener el mínimo de energía. La optimización se lleva a cabo en varias iteraciones sucesivas, verificando la convergencia mediante cuatro criterios relativos al valor de los desplazamientos y las fuerzas moleculares. La optimización se llevó a cabo primero con un método basado en la teoría del funcional de densidad (DFT), en concreto B3LYP, descrito en la parte de teoría. Posteriormente se realizó un segundo conjunto de cálculos, partiendo de las especies ya optimizadas B3LYP y reoptimizando con el método ab initio MP2. En estos cálculos se utilizaron en todos los casos la base de funciones de tipo triple-Z de Pople con funciones de polarización y difusas denominada 6-311++G(d,p). El cálculo B3LYP ofrece ventajas computacionales, ya que es más rápido, pero es conveniente comparar diferentes métodos de cálculo para verificar las predicciones y posteriormente determinar cuál se aproxima mejor a los valores experimentales.

En el cálculo de optimización se obtuvieron las geometrías de la molécula y por tanto también las constantes de rotación. Asimismo, se determinan las propiedades eléctricas, como el momento dipolar y la energía electrónica de cada conformero. Todas las estructuras convergieron correctamente para ambos métodos de cálculo computacional.

Una vez determinadas las estructuras optimizadas realizamos un cálculo de las constantes de fuerza y frecuencias de vibración de cada conformero, primero con el método B3LYP y posteriormente, con el método MP2. Este cálculo se realiza determinando las segundas derivadas de la energía con respecto a las coordenadas cartesianas y tiene por objeto comprobar que todas las geometrías obtenidas en la optimización corresponden con un mínimo de la superficie de energía potencial y no con un estado de transición. Todos los conformeros dieron frecuencias de vibración positivas, lo cual indica que son mínimos locales de la superficie de energía potencial. Mediante este cálculo obtuvimos los valores de las constantes de distorsión centrífuga, así como la energía vibracional en el punto cero (diferencia energética entre  $v=0$ , o

estado vibracional fundamental, y el mínimo de la curva de la superficie de energía potencial, que se corresponde con el estado de equilibrio) y la energía libre de Gibbs (1atm, 298,15 K).

La figura 5.1 muestra los cuatro conformeros optimizados para el ciclohexanol.

Se presentan a continuación los resultados primero con el cálculo B3LYP y luego con el MP2, para facilitar la comparación con ambos métodos. Los resultados estructurales y energéticos para los cuatro conformeros optimizados con el método B3LYP, se muestran en la Tabla 5.2.1, mientras que los resultados MP2 están en la Tabla 5.2.2.

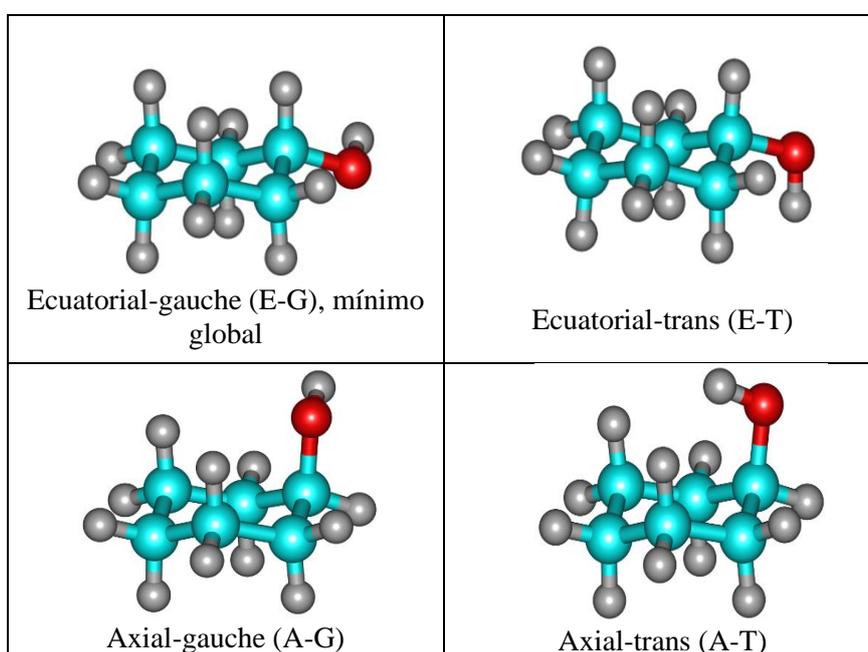


Figura 5.1. Conformeros optimizados del ciclohexanol.

Si nos fijamos en los valores de la energía electrónica y de la energía de Gibbs del cálculo B3LYP observamos que el conformero más estable es el ciclohexanol ecuatorial-gauche. Así que será previsible que en una mezcla de conformeros este se encuentre en mayor proporción que el resto. El siguiente conformero en estabilidad energética es el ecuatorial-trans, que se encuentra a una energía de Gibbs muy similar a la del ecuatorial-gauche ( $0,17 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) y por tanto, con un población relativamente próxima (93%) en condiciones de equilibrio. Las especies que se predicen como menos estables son las dos axiales, que se encuentran a energías de Gibbs de  $2,7$  y  $4,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  y tendrán una población más pequeña (34% y 16%). Esta predicción es consistente con los datos experimentales del espectro de rotación, en el que se observaron las especies E-G y E-T, pero no las A-G ni A-T.<sup>6</sup> Cualitativamente la estabilidad relativa de los

confórmeros se explica por la tendencia a situar el sustituyente más voluminoso en posición ecuatorial de la conformación silla del anillo de seis miembros, evitando la interacción repulsiva 1,3-diaxial.

Con respecto a los momentos dipolares se observan valores totales entre 1,55 y 2,03 D, aunque las componentes varían para cada confórmero. Por ejemplo, en el confórmero E-G  $\mu_b > \mu_a > \mu_c$ , en valor absoluto, mientras que en el confórmero E-T  $\mu_a > \mu_c > \mu_b=0$ , en valor absoluto. El valor de  $\mu_b=0$  D de los confórmeros trans se debe a que tienen un plano de simetría coincidente con el plano ac.

Tabla 5.2.1. Resultados computacionales para el ciclohexanol (E=ecuatorial, A=axial, G=gauche y T=trans) empleando el método B3LYP y base de funciones 6-311++G(d,p).

Confórmeros	E-G	E-T	A-G	A-T
<b>CONSTANTES DE ROTACIÓN</b>				
A / MHz	4.289,3	4.282,2	3.553,3	3.567,3
B / MHz	2.224,9	2.206,5	2.637,3	2.592,7
C / MHz	1.605,8	1.601,9	1.978,2	1.954,9
<b>DISTORSIÓN CENTRÍFUGA</b>				
D <sub>J</sub> / kHz	0,12	0,11	0,51	0,49
D <sub>JK</sub> / kHz	0,21	0,24	-0,38	-0,35
D <sub>K</sub> / kHz	0,53	0,50	0,21	0,17
d <sub>1</sub> / kHz	-0,04	-0,03	-0,04	-0,05
d <sub>2</sub> / kHz	-0,01	-0,01	-0,10	-0,10
<b>MOMENTO DIPOLAR</b>				
$\mu_a$   / D	1,05	1,73	0,03	1,98
$\mu_b$   / D	1,21	0,00	1,20	0,00
$\mu_c$   / D	0,78	0,98	0,98	0,42
$\mu_{total}$ / D	1,79	1,98	1,55	2,03
<b>ENERGÍAS</b>				
E <sub>electrónica</sub> / Hartree <sup>a</sup>	-311,217115	-311,217005	-311,21625	-311,215391
E <sub>punto cero</sub> / Hartree	0,174124	0,174124	0,174227	0,174126
E <sub>electrónica</sub> + E <sub>punto cero</sub> / Hartree	-311,042991	-311,042881	-311,042027	-311,041265
$\Delta E_{total}$ / kJ mol <sup>-1</sup>	0,00	0,29	2,53	4,53
G / Hartree	-311,073354	-311,073288	-311,072335	-311,071651
$\Delta G$ / kJ mol <sup>-1</sup>	0,00	0,17	2,68	4,47
(N/N <sub>0</sub> ) / (kJ mol <sup>-1</sup> )	1,00	0,93	0,34	0,16

<sup>a</sup> Cálculo de la energía de Gibbs a 25°C (298,15 K) y 1atm. Los cálculos de  $\Delta E$ ,  $\Delta G$  y (N/N<sub>0</sub>) están referidos al confórmero más estable.

Tabla 5.2.2. Resultados computacionales para el ciclohexanol (E=ecuatorial, A=axial, G=gauche y T=trans) empleando el método MP2 y base de funciones 6-311++G(d,p).

Confórmeros	E-G	E-T	A-G	A-T
<b>CONSTANTES DE ROTACIÓN</b>				
A / MHz	4.309,0	4.304,9	3.555,7	3.581,1
B / MHz	2.238,5	2.217,8	2.671,8	2.613,0
C / MHz	1.617,7	1.613,2	2.006,4	1.972,9
<b>DISTORSIÓN CENTRÍFUGA</b>				
D <sub>J</sub> / kHz	0,12	0,11	0,52	0,50
D <sub>JK</sub> / kHz	0,20	0,23	-0,39	-0,35
D <sub>K</sub> / kHz	0,55	0,51	0,21	0,16
d <sub>1</sub> / kHz	-0,04	-0,03	-0,03	-0,05
d <sub>2</sub> / kHz	-0,01	-0,01	-0,10	-0,10
<b>MOMENTO DIPOLAR</b>				
μ <sub>a</sub>   / D	1,06	1,73	0,08	1,97
μ <sub>b</sub>   / D	1,28	0,00	1,20	0,00
μ <sub>c</sub>   / D	0,73	0,99	1,00	0,50
μ <sub>total</sub> / D	1,81	1,99	1,56	2,04
<b>ENERGÍAS</b>				
E <sub>electrónica</sub> / Hartree <sup>a</sup>	-310,252227	-310,251846	-310,251748	-310,250018
E <sub>punto cero</sub> / Hartree	0,176448	0,176431	0,176649	0,176421
E <sub>electrónica</sub> + E <sub>punto cero</sub> / Hartree	-310,075779	-310,075415	-310,075099	-310,073597
ΔE <sub>total</sub> / kJ mol <sup>-1</sup>	0,00	0,95	1,78	5,73
G / Hartree	-310,106089	-310,105777	-310,105337	-310,103972
ΔG / kJ mol <sup>-1</sup>	0,00	0,82	1,97	5,56
(N/N <sub>0</sub> ) / (kJ mol <sup>-1</sup> )	1,00	0,72	0,45	0,11

<sup>a</sup> Cálculo de la energía de Gibbs a 25°C (298,15 K) y 1 atm. Los cálculos de ΔE, ΔG y (N/N<sub>0</sub>) están referidos al confórmero más estable.

En lo que respecta a los cálculos MP2 observamos que, al igual que con el cálculo B3LYP, el confórmero más estable es el ciclohexanol ecuatorial-gauche. Así que será previsible que en una mezcla de confórmeros este se encuentre en mayor proporción que el resto. El siguiente confórmero en estabilidad energética es el ecuatorial-trans, que se encuentra a una energía de Gibbs muy similar a la del ecuatorial-gauche (0,82 kJ mol<sup>-1</sup>) y por tanto con un población relativamente próxima (72%) en condiciones de equilibrio, pero menor que con el anterior cálculo de B3LYP (93%). Las especies que se predicen como menos estables son las dos axiales, que se encuentran a energías de Gibbs de 1,97 y 5,56 kJ mol<sup>-1</sup> y tendrán una población más pequeña (45% y 11%). Los dos cálculos difieren sobre todo en la mayor energía del confórmero ecuatorial-trans (1,1 kJ mol<sup>-1</sup> más elevado en el método MP2).

Al igual que la anterior predicción, el método MP2 es consistente con los datos experimentales del espectro de rotación, en el que se observaron las especies E-G y E-T, pero no las A-G ni A-T.<sup>6</sup>

Con respecto a los momentos dipolares del cálculo con MP2, se observan valores totales entre 1,56 y 2,04 D, aunque las componentes varían para cada conformero. Por ejemplo, en el conformero E-G  $\mu_b > \mu_a > \mu_c$ , igual que antes, mientras que para el E-T  $\mu_a > \mu_c > \mu_b=0$ . El valor de  $\mu_b=0$  D de los conformeros trans se debe a que tienen un plano de simetría coincidente con el plano ac, como se ha mencionado.

La representación gráfica de los valores de la energía de Gibbs para el ciclohexanol procedente de los cálculos teóricos B3LYP y MP2, junto los resultados experimentales de la tabla 2.3.1, se encuentran en la Figura 5.2.

El acuerdo de los cálculos MP2 y B3LYP es bastante próximo. Los valores no pueden ser coincidentes al tratarse de dos métodos distintos de cálculo teórico con principios diferentes, (apartados 3.4 y 3.5), pero las diferencias son inferiores a 1 kJ mol<sup>-1</sup> aproximadamente.

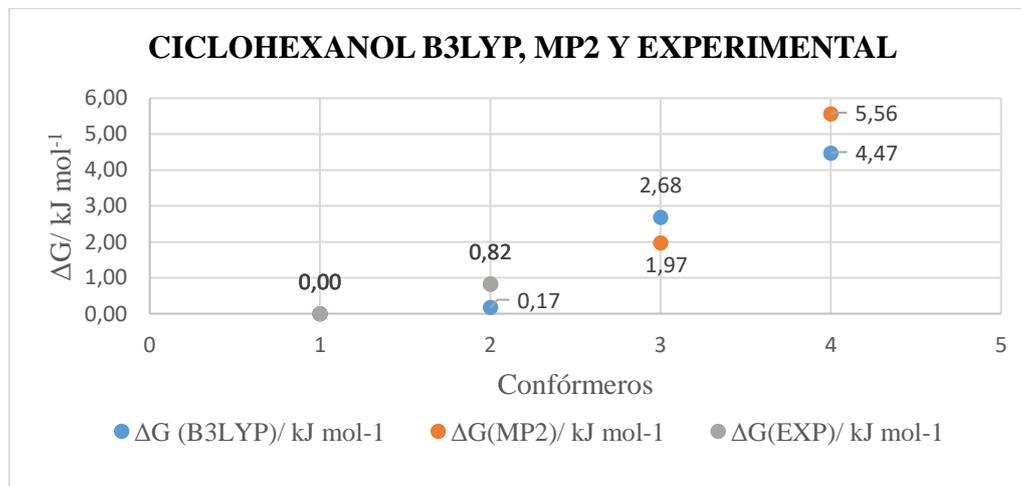


Figura 5.2. Comparativa del ciclohexanol con los datos de las tablas 2.3.1, 5.2.1 y 5.2.2. Conformeros: 1=E-G, 2=E-T, 3=A-G y 4=A-T.

### 5.3. 2-METILCICLOHEXANOL

En este apartado presentamos en primer lugar los cálculos para los conformeros trans y cis de la molécula 2-metilciclohexanol. Ponemos el trans primero porque una de las conformaciones representa el mínimo global. Indicaremos primero los resultados del método B3LYP y, a continuación, realizamos la misma presentación para los resultados del método MP2.

Los cuatro conformeros optimizados del trans-2-metilciclohexanol se muestran en la Figura 5.3.

Los resultados estructurales y energéticos B3LYP se muestran en la Tabla 5.3.1. Si nos fijamos en los valores de la energía electrónica y de la energía de Gibbs observamos que el conformero más estable es el de disposición ecuatorial-gauche. Así que será previsible que en una mezcla de conformeros en equilibrio este se encuentre en mayor proporción que el resto. El siguiente conformero en estabilidad energética de los trans es el ecuatorial-trans, que se encuentra a una energía de Gibbs de  $0,48 \text{ kJ mol}^{-1}$  y por tanto con una población de 83% en condiciones de equilibrio. Las especies que se predicen como menos estables son los conformeros axial-gauche y axial-trans, que se encuentran a energías de Gibbs de  $8,74$  y  $10,78 \text{ kJ mol}^{-1}$  y tendrán una población muy pequeña (3% y 1%). Por tanto, comparado con el ciclohexanol los dos conformeros más estables siguen estando próximos (separados menos de  $1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), pero los dos conformeros axiales menos estables, resultan mucho más altos en energía (cerca del doble de separación energética). Esta predicción comprobaremos posteriormente que es consistente con los datos experimentales del espectro de rotación experimental que hemos realizado en este trabajo.

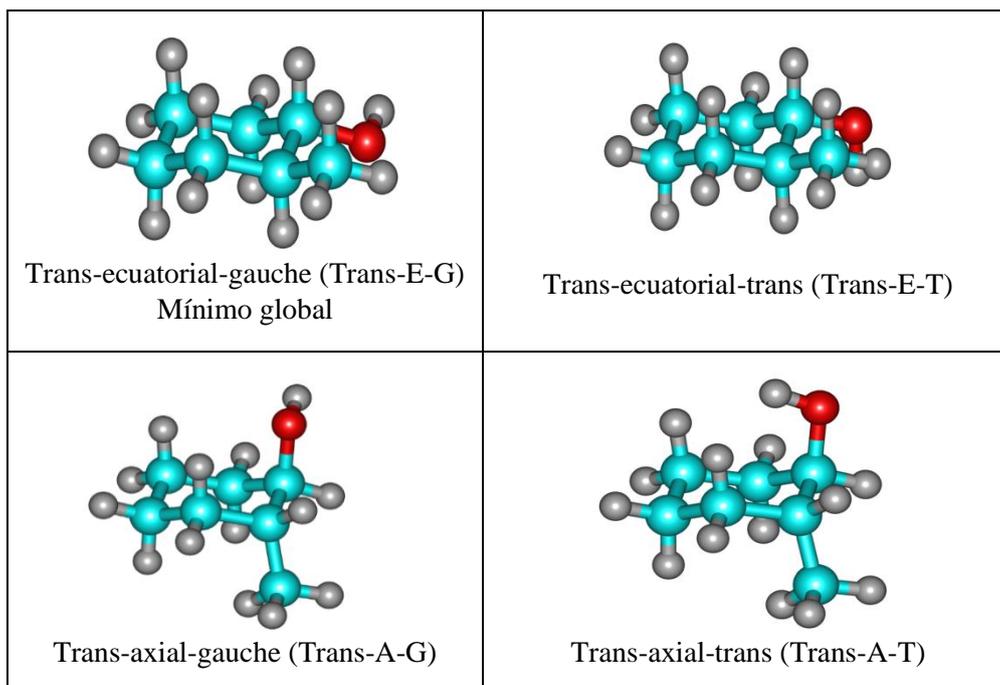


Figura 5.3. Confórmeros optimizados del trans-2-metilciclohexanol.

Cualitativamente la estabilidad relativa de los confórmeros, como en el caso del ciclohexanol, puede deberse a situar a los dos sustituyentes más voluminosos en posición ecuatorial de la conformación silla, evitando las interacciones repulsivas (1,3-diaxial) con los hidrógenos del ciclo. Esto se observa claramente en las figuras de arriba para los confórmeros más estables citados anteriormente. La preferencia por disponer el grupo hidroxilo en posición gauche es semejante al caso del ciclohexanol.

Con respecto a los momentos dipolares se observan valores totales entre 1,48 y 1,98 D, aunque las componentes varían para cada confórmero. Por ejemplo, en el confórmero trans-E-G  $\mu_a=1,4$  D  $>$   $\mu_c=0,8$  D  $>$   $\mu_b=0,6$  D, mientras que en el confórmero trans-A-G  $\mu_c=1,4$  D  $>$   $\mu_a=0,4$  D  $>$   $\mu_b=0,2$  D. En este caso no encontramos ningún valor de componente igual a cero, al contrario que en el caso del ciclohexanol, ya que no existen planos de simetría en ninguno de los confórmeros.

Tabla 5.3.1. Resultados computacionales para el trans-2-metilciclohexanol (E=ecuatorial, A=axial, G=gauche y T=trans) empleando el método B3LYP y base de funciones 6-311++G(d,p).

Confórmeros	trans-E-G	trans-E-T	trans-A-G	trans-A-T
<b>CONSTANTES DE ROTACIÓN</b>				
A / MHz	2.704,3	2.677,3	2.252,1	2.231,1
B / MHz	1.911,9	1.908,9	2.152,6	2.151,4
C / MHz	1.214,6	1.211,4	1.599,2	1.582,9
<b>DISTORSIÓN CENTRÍFUGA</b>				
D <sub>J</sub> / kHz	0,24	0,24	0,28	0,27
D <sub>JK</sub> / kHz	-0,33	-0,32	-0,28	-0,28
D <sub>K</sub> / kHz	0,12	0,12	0,23	0,22
d <sub>1</sub> / kHz	-0,08	-0,07	-0,03	-0,03
d <sub>2</sub> / kHz	-0,02	-0,02	0,00	0,02
<b>MOMENTO DIPOLAR</b>				
μ <sub>a</sub>   / D	1,41	1,51	0,42	1,04
μ <sub>b</sub>   / D	0,57	0,62	0,15	1,66
μ <sub>c</sub>   / D	0,77	0,99	1,41	0,30
μ <sub>total</sub> / D	1,70	1,91	1,48	1,98
<b>ENERGÍAS</b>				
E <sub>electrónica</sub> / Hartree <sup>a</sup>	-350,548458	-350,548282	-350,545730	-350,544850
E <sub>punto cero</sub> / Hartree	0,201855	0,201879	0,202260	0,202220
E <sub>electrónica</sub> + E <sub>punto cero</sub> / Hartree	-350,346603	-350,346403	-350,343470	-350,342630
ΔE <sub>total</sub> / kJ mol <sup>-1</sup>	0,00	0,53	8,23	10,43
G / Hartree	-350,378736	-350,378555	-350,375408	-350,374632
ΔG / kJ mol <sup>-1</sup>	0,00	0,48	8,74	10,78
(N/N <sub>0</sub> ) / (kJ mol <sup>-1</sup> )	1,00	0,83	0,03	0,01

<sup>a</sup> Cálculo de la energía de Gibbs a 25°C (298,15 K) y 1atm. Los cálculos de ΔE, ΔG y (N/N<sub>0</sub>) están referidos al confórmero más estable.

Las predicciones para el trans-2-metilciclohexanol con el método MP2 se muestran en la Tabla 5.3.2. El método MP2 predice también como mínimo global al confórmero ecuatorial-gauche, como hemos comentado para el cálculo B3LYP. El siguiente confórmero en estabilidad energética de los trans es el ecuatorial-trans, que se encuentra a una energía de Gibbs de 1,45 kJ mol<sup>-1</sup> mayor que con el método B3LYP de (0,48 kJ mol<sup>-1</sup>). Por tanto, con una población de 56% en condiciones de equilibrio. Las especies que se predicen como menos estables son los confórmeros axial-gauche y axial-trans, que se encuentran a energías de Gibbs de 8,74 y 12,35 kJ mol<sup>-1</sup>, muy semejantes a los valores B3LYP y tendrán una población muy pequeña, como antes de 3% y 1%, respectivamente.

Con respecto a los momentos dipolares se observan valores totales entre 1,50 y 2,00 D, aunque las componentes varían para cada confórmero. Por ejemplo, en el confórmero trans-E-G μ<sub>a</sub>=1,5

$D > \mu_c = 0,7 D > \mu_b = 0,5 D$ , mientras que en el conformero trans-A-G  $\mu_c = 1,4 D > \mu_a = 0,4 D > \mu_b = 0,02 D$ . Este orden coincide con el método B3LYP.

Tabla 5.3.2. Resultados computacionales para el trans-2-metilciclohexanol (E=ecuatorial, A=axial, G=gauche y T=trans) empleando el método MP2 y base de funciones 6-311++G(d,p).

Confórmers	trans-E-G	trans-E-T	trans-A-G	trans-A-T
<b>CONSTANTES DE ROTACIÓN</b>				
A / MHz	2.725,3	2.694,1	2.274,9	2.246,9
B / MHz	1.921,9	1.918,5	2.162,1	2.163,5
C / MHz	1.223,8	1.220,1	1.618,1	1.594,5
<b>DISTORSIÓN CENTRÍFUGA</b>				
D <sub>J</sub> / kHz	0,24	0,24	0,28	0,27
D <sub>JK</sub> / kHz	-0,33	-0,32	-0,29	-0,29
D <sub>K</sub> / kHz	0,12	0,12	0,24	0,22
d <sub>1</sub> / kHz	-0,08	-0,07	-0,03	-0,03
d <sub>2</sub> / kHz	-0,02	-0,02	0,00	0,03
<b>MOMENTO DIPOLAR</b>				
μ <sub>a</sub>   / D	1,50	1,44	0,42	0,52
μ <sub>b</sub>   / D	0,49	0,75	0,02	1,89
μ <sub>c</sub>   / D	0,71	0,99	1,44	0,36
μ <sub>total</sub> / D	1,73	1,91	1,50	2,00
<b>ENERGÍAS</b>				
E <sub>electrónica</sub> / Hartree <sup>a</sup>	-349,452005	-349,451399	-349,449373	-349,447700
E <sub>punto cero</sub> / Hartree	0,204477	0,204467	0,204986	0,204812
E <sub>electrónica</sub> + E <sub>punto cero</sub> / Hartree	-349,247528	-349,246932	-349,244387	-349,242888
ΔE <sub>total</sub> / kJ mol <sup>-1</sup>	0,00	1,56	8,25	12,18
G / Hartree	-349,279597	-349,279044	-349,276269	-349,274894
ΔG / kJ mol <sup>-1</sup>	0,00	1,45	8,74	12,35
(N/N <sub>0</sub> ) / (kJ mol <sup>-1</sup> )	1,00	0,56	0,03	0,01

<sup>a</sup> Cálculo de la energía de Gibbs a 25°C (298,15 K) y 1atm. Los cálculos de ΔE, ΔG y (N/N<sub>0</sub>) están referidos al conformero más estable.

El cálculo de energías relativas para el trans-2-metilciclohexanol se muestra de forma gráfica en la Figura 5.4. Se puede observar que las energías calculadas con ambos métodos se diferencian poco, a excepción del conformero trans-axial-trans que se diferencia de 1,6 kJ mol<sup>-1</sup>, pero entra dentro de los márgenes de precisión de estos cálculos.

A continuación, discutimos las predicciones para los conformeros del cis-2-metilciclohexanol, primero B3LYP y luego MP2.

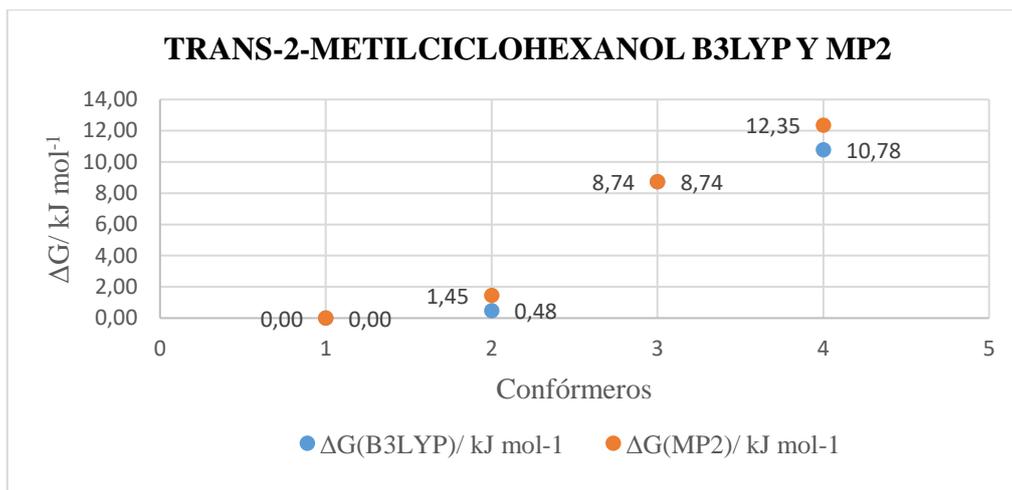


Figura 5.4. Comparativa del trans-2-metilciclohexanol con los datos de las tablas 5.3.1 y 5.3.2. Conformeros: 1=trans-E-G, 2=trans-E-T, 3=trans-A-G y 4=trans-A-T.

La Figura 5.5, muestra los cuatro conformeros optimizados para el cis-2-metilciclohexanol. Los resultados estructurales, energías relativas y de Gibbs B3LYP se muestran en la Tabla 5.3.3. Las energías de Gibbs se han ordenado tanto respecto al conformero cis más estable, como respecto al conformero más estable del 2-metilciclohexanol, en este caso el trans-ecuatorial-gauche.

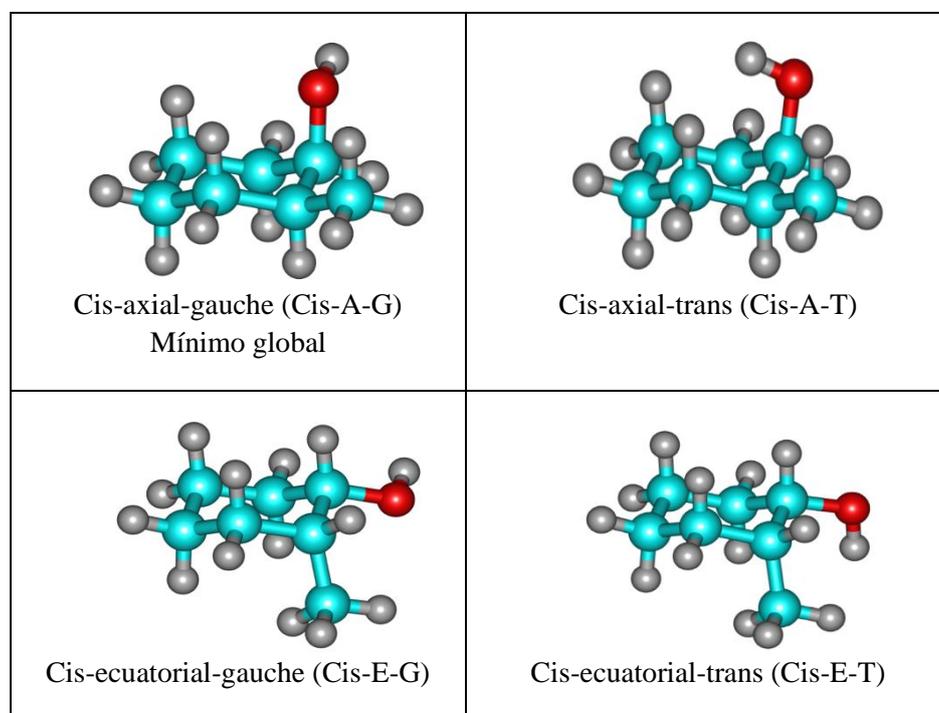


Figura 5.5. Conformeros optimizados del cis-2-metilciclohexanol.

Si nos fijamos en los valores de la energía electrónica y de la energía de Gibbs, observamos que el conformero más estable para los cis-2-metilciclohexanoles es axial-gauche. Por tanto, en un estudio de este isómero, es el que se encontrará en mayor proporción. En el caso de que una muestra tuviera una mezcla de isómeros trans y cis, la población dependería de la concentración relativa de ambos. El siguiente conformero en estabilidad energética de los conformeros en cis es el axial-trans, que se encuentra a una energía de Gibbs de  $1,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ , respecto al axial-gauche. Por tanto, encontramos aquí una diferencia importante con el ciclohexanol, ya que se produce una inversión de la estabilidad relativa, al introducir un grupo metilo en posición 2-cis, pero no en posición 2-trans. Las especies que se predicen como menos estables, son las dos ecuatoriales, que se encuentran a energías de Gibbs de  $4,6$  y  $5,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  respecto al axial-gauche y tendrán una población más pequeña. Podemos explicar cualitativamente esta predicción debido a la preferencia, por disponer los sustituyentes más voluminosos en posición ecuatorial de la conformación silla, evitando las interacciones repulsivas con los hidrógenos del ciclo. En el cis-2-metilciclohexanol los dos sustituyentes tienen posiciones axial-ecuatorial contrarias, por lo que sólo es posible situar en ecuatorial uno de ellos. Esta predicción puede comprobarse con datos experimentales del espectro de rotación experimental.

Con respecto a los momentos dipolares, se observan valores totales entre  $1,55$  y  $1,97 \text{ D}$ , pero de nuevo las componentes varían para cada conformero. Por ejemplo, en el conformero cis-A-G  $\mu_c = 1,1 \text{ D} > \mu_a = 0,9 \text{ D} > \mu_b = 0,7 \text{ D}$ , mientras que en el conformero cis-A-T,  $\mu_b = 1,4 \text{ D} > \mu_a = 1,3 \text{ D} > \mu_c = 0,5 \text{ D}$ .

Los resultados de la predicción MP2 se muestran en la Tabla 5.3.4. Las predicciones MP2 dan el mismo orden de estabilidad que los B3LYP, con el conformero cis-axial-gauche como más estable, pero las energías de Gibbs resultan mayores que en el cálculo anterior. Así por ejemplo, la separación energética de Gibbs, referida al más estable de los cis, entre los dos primeros conformeros pasa de  $1,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ , en el B3LYP a  $3,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ , en el MP2. Para el tercer conformero el incremento es menor (pasa de  $4,6$  a  $5,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), mientras que el último conformero el incremento es de  $5,5$  a  $7,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Tabla 5.3.3. Resultados computacionales para el cis-2-metilciclohexanol (E=ecuatorial, A=axial, G=gauche y T=trans) empleando el método B3LYP y base de funciones 6-311++G(d,p).

Confórmeros	cis-A-G	cis-A-T	cis-E-G	cis-E-T
<b>CONSTANTES DE ROTACIÓN</b>				
A / MHz	2.769,8	2.733,3	2.701,8	2.677,0
B / MHz	1.926,3	1.923,6	1.926,2	1.918,2
C / MHz	1.403,2	1.390,6	1.389,1	1.383,7
<b>DISTORSIÓN CENTRÍFUGA</b>				
D <sub>J</sub> / kHz	0,32	0,32	0,28	0,28
D <sub>JK</sub> / kHz	-0,40	-0,39	-0,35	-0,35
D <sub>K</sub> / kHz	0,16	0,15	0,14	0,14
d <sub>1</sub> / kHz	-0,08	-0,08	-0,07	-0,07
d <sub>2</sub> / kHz	0,01	0,01	0,01	0,01
<b>MOMENTO DIPOLAR</b>				
μ <sub>a</sub>   / D	0,86	1,26	1,16	1,53
μ <sub>b</sub>   / D	0,74	1,43	1,19	0,56
μ <sub>c</sub>   / D	1,05	0,47	0,26	1,03
μ <sub>total</sub> / D	1,55	1,97	1,68	1,93
<b>ENERGÍAS</b>				
E <sub>electrónica</sub> / Hartree <sup>a</sup>	-350,547317	-350,546628	-350,545946	-350,545668
E <sub>punto cero</sub> / Hartree	0,202009	0,201947	0,202284	0,202347
E <sub>electrónica</sub> + E <sub>punto cero</sub> / Hartree	-350,345308	-350,344681	-350,343662	-350,343321
ΔE <sub>total</sub> / kJ mol <sup>-1</sup>	3,40	5,05	7,72	8,62
G / Hartree	-350,377333	-350,376761	-350,375585	-350,375260
ΔG / kJ mol <sup>-1</sup>	3,68	5,19	8,27	9,13
(N/N <sub>0</sub> ) / (kJ mol <sup>-1</sup> )	0,23	0,12	0,04	0,03
ΔG / kJ mol <sup>-1</sup> <sup>b</sup>	0,00	1,51	4,59	5,45

<sup>a</sup> Cálculo de la energía de Gibbs a 25°C (298,15 K) y 1atm. Los cálculos de ΔE, ΔG y (N/N<sub>0</sub>) están referidos al conformero trans-2-metilciclohexanol más estable. <sup>b</sup>Referido al conformero cis-2-metilciclohexanol más estable.

Con respecto a los momentos dipolares MP2 se observan predicciones muy semejantes a los cálculos B3LYP, con valores entre 1,55 y 1,97 D.

Los resultados B3LYP y MP2 se comparan de forma gráfica en la Figura 5.6. y corresponde con el planteamiento anteriormente comentado.

Tabla 5.3.4. Resultados computacionales para el cis-2-metilciclohexanol (E=ecuatorial, A=axial, G=gauche y T=trans) empleando el método MP2 y base de funciones 6-311++G(d,p).

Confórmeros	cis-A-G	cis-A-T	cis-E-G	cis-E-T
<b>CONSTANTES DE ROTACIÓN</b>				
A / MHz	2.796,8	2.752,2	2.721,1	2.694,1
B / MHz	1.936,8	1.935,2	1.938,0	1.929,0
C / MHz	1.417,4	1.401,0	1.400,9	1.395,1
<b>DISTORSIÓN CENTRÍFUGA</b>				
D <sub>J</sub> / kHz	0,33	0,32	0,29	0,29
D <sub>JK</sub> / kHz	-0,41	-0,39	-0,36	-0,36
D <sub>K</sub> / kHz	0,16	0,15	0,14	0,14
d <sub>1</sub> / kHz	-0,08	-0,08	-0,07	-0,07
d <sub>2</sub> / kHz	0,01	0,01	0,01	0,01
<b>MOMENTO DIPOLAR</b>				
μ <sub>a</sub>   / D	0,87	1,24	1,19	1,49
μ <sub>b</sub>   / D	0,77	1,44	1,18	0,62
μ <sub>c</sub>   / D	1,03	0,53	0,22	1,07
μ <sub>total</sub> / D	1,55	1,97	1,69	1,94
<b>ENERGÍAS</b>				
E <sub>electrónica</sub> / Hartree <sup>a</sup>	-349,451229	-349,449526	-349,449481	-349,448600
E <sub>punto cero</sub> / Hartree	0,204709	0,204527	0,204922	0,204931
E <sub>electrónica</sub> + E <sub>punto cero</sub> / Hartree	-349,246520	-349,244999	-349,244559	-349,243669
ΔE <sub>total</sub> / kJ mol <sup>-1</sup>	2,65	6,64	7,79	10,13
G / Hartree	-349,278472	-349,277039	-349,276463	-349,275609
ΔG / kJ mol <sup>-1</sup>	2,95	6,72	8,23	10,47
(N/N <sub>0</sub> ) / (kJ mol <sup>-1</sup> )	0,30	0,07	0,04	0,01
ΔG / kJ mol <sup>-1b</sup>	0,00	3,77	5,28	7,52

<sup>a</sup> Cálculo de la energía de Gibbs a 25°C (298,15 K) y 1atm. Los cálculos de ΔE, ΔG y (N/N<sub>0</sub>) están referidos al conformero trans-2-metilciclohexanol más estable. <sup>b</sup>Referido al conformero cis-2-metilciclohexanol más estable.

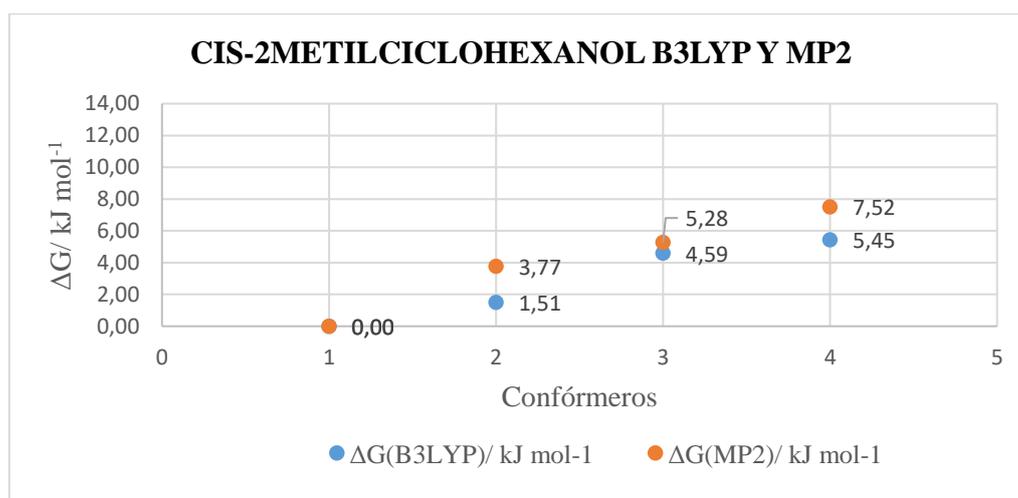


Figura 5.6. Comparativa del cis-2-metilciclohexanol con los datos de las tablas 5.3.3 y 5.3.4. Confórmeros: 1=cis-A-G, 2=cis-A-T, 3=cis-E-G y 4=cis-E-T.

## 5.4. 3-METILCICLOHEXANOL

En este apartado presentamos los conformeros cis y trans para la molécula de 3-metilciclohexanol. En este caso ponemos el cis primero porque una de sus conformaciones representa el mínimo global. A continuación, realizamos la misma presentación para los resultados del isómero trans. Para cada isómero indicaremos en primer lugar los cálculos del método B3LYP, seguidos de los resultados con el método MP2.

Las estructuras optimizadas de los conformeros del cis-3-metilciclohexanol se muestran en la Figura 5.7. Los resultados computacionales con el método B3LYP se muestran en la Tabla 5.4.1.

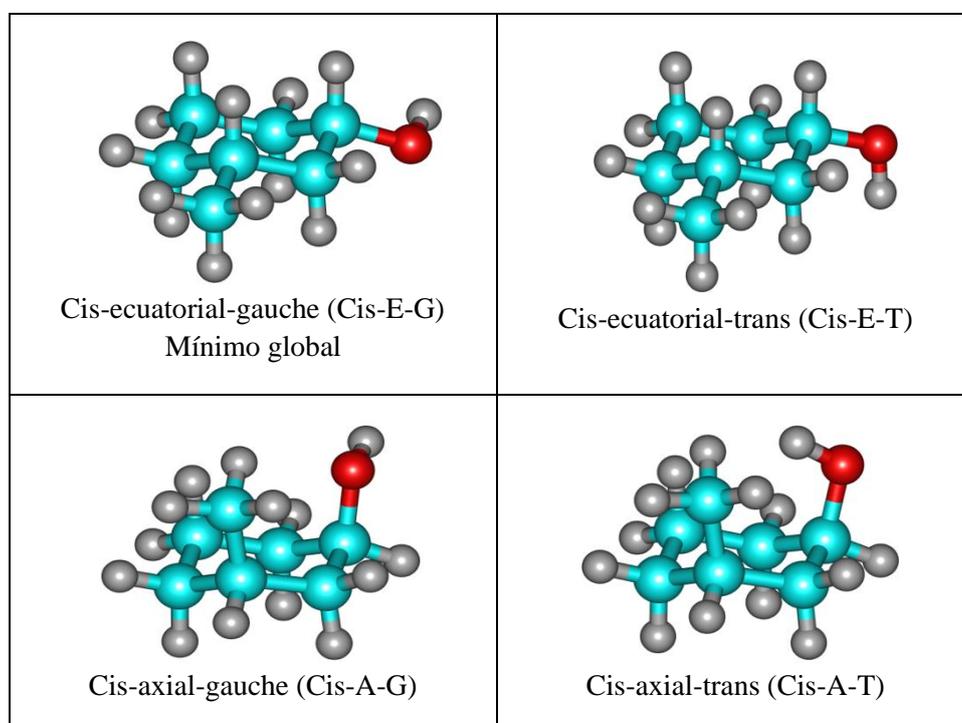


Figura 5.7. Conformeros optimizados del cis-3-metilciclohexanol.

En este isómero si nos fijamos en los valores de la energía electrónica y de la energía de Gibbs, el conformero más estable para el cis-3-metilciclohexanol es el ecuatorial-gauche. Por tanto, será previsible que se encuentre en mayor proporción en equilibrio. Esta preferencia conformacional es semejante al ciclohexanol. El segundo conformero en estabilidad energética es el ecuatorial-trans. Ahora bien, la separación entre el mínimo global y el segundo mínimo es muy pequeña (energía de Gibbs de  $0,14 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) y los dos isómeros se encuentran muy

próximos entre sí. La diferencia de energía corresponde a una población del segundo conformero del 94% en condiciones de equilibrio. Las especies que se predicen como menos estables son las dos axiales, que se encuentran a energías de Gibbs de 12,7 y 16,4 kJ mol<sup>-1</sup> y tendrán una población muy pequeña (1% y 0%, respectivamente). Por tanto, en este caso la separación energética entre las formas ecuatoriales y axiales es mucho más grande que en el ciclohexanol o el 2-metilciclohexanol y las formas axiales prácticamente no tendrían prácticamente población. Cualitativamente puede explicarse que en el mínimo global tanto el metilo como el grupo hidroxilo se mantienen en posición ecuatorial, que es preferible energéticamente. En cambio, en las formas axiales los dos sustituyentes se encontrarían en posición axial, que es más desfavorable por las posibles interacciones repulsivas.

Tabla 5.4.1. Resultados computacionales para el cis-3-metilciclohexanol (E=ecuatorial, A=axial, G=gauche y T=trans) empleando el método B3LYP y base de funciones 6-311++G(d,p).

Conformeros	cis-E-G	cis-E-T	cis-A-G	cis-A-T
<b>CONSTANTES DE ROTACIÓN</b>				
A / MHz	2.971,8	2.973,4	2.499,6	2.496,6
B / MHz	1.614,1	1.599,2	2.067,2	2.028,4
C / MHz	1.126,5	1.122,6	1.574,5	1.548,2
<b>DISTORSIÓN CENTRÍFUGA</b>				
D <sub>J</sub> / kHz	0,06	0,06	0,35	0,35
D <sub>JK</sub> / kHz	0,05	0,04	-0,37	-0,38
D <sub>K</sub> / kHz	0,35	0,37	0,19	0,19
d <sub>1</sub> / kHz	-0,02	-0,02	0,01	0,01
d <sub>2</sub> / kHz	0,00	0,00	0,03	0,02
<b>MOMENTO DIPOLAR</b>				
μ <sub>a</sub>   / D	0,19	1,50	1,04	1,72
μ <sub>b</sub>   / D	1,63	0,85	1,17	1,14
μ <sub>c</sub>   / D	0,80	0,85	0,53	0,56
μ <sub>total</sub> / D	1,83	1,92	1,65	2,14
<b>ENERGÍAS</b>				
E <sub>electrónica</sub> / Hartree <sup>a</sup>	-350,548729	-350,548662	-350,544696	-350,542987
E <sub>punto cero</sub> / Hartree	0,201848	0,201872	0,202324	0,202228
E <sub>electrónica</sub> + E <sub>punto cero</sub> / Hartree	-350,346881	-350,346790	-350,342372	-350,340759
ΔE <sub>total</sub> / kJ mol <sup>-1</sup>	0,00	0,24	11,84	16,07
G / Hartree	-350,379033	-350,378978	-350,374214	-350,372774
ΔG / kJ mol <sup>-1</sup>	0,00	0,14	12,65	16,43
(N/N <sub>0</sub> ) / (kJ mol <sup>-1</sup> )	1,00	0,94	0,01	0,00

<sup>a</sup> Cálculo de la energía de Gibbs a 25°C (298,15 K) y 1atm. Los cálculos de ΔE, ΔG y (N/N<sub>0</sub>) están referidos al conformero más estable.

Con respecto a los momentos dipolares se observan valores totales entre 1,65 y 2,14 D, aunque las componentes varían para cada conformero. Por ejemplo, en el conformero cis- E-G  $\mu_b = 1,6$  D  $> \mu_c = 0,8$  D  $> \mu_a = 0,2$  D, mientras que en el conformero cis-E-T  $\mu_a = 1,5$  D  $> \mu_b = \mu_c = 0,9$  D. La coincidencia de momento dipolar  $\mu_b$  y  $\mu_c$  en el conformero cis-E-T es accidental. En los isómeros axiales las componentes del momento dipolar son mayormente de tipo  $\mu_a$  y  $\mu_b$ . De nuevo en este caso, no existe ninguna componente del momento dipolar cero, al no haber ningún plano de simetría en la molécula.

Los resultados computacionales del cis-3-metilciclohexanol con el método MP2 se muestran en la Tabla 5.4.2.

Tabla 5.4.2. Resultados computacionales para el cis-3-metilciclohexanol (E=ecuatorial, A=axial, G=gauche y T=trans) empleando el método MP2 y base de funciones 6-311++G(d,p).

Conformeros	cis-E-G	cis-E-T	cis-A-G	cis-A-T
<b>CONSTANTES DE ROTACIÓN</b>				
A / MHz	2.988,0	2.987,6	2.515,9	2.511,6
B / MHz	1.623,3	1.608,5	2.081,8	2.039,2
C / MHz	1.134,3	1.130,3	1.593,5	1.563,2
<b>DISTORSIÓN CENTRÍFUGA</b>				
D <sub>J</sub> / kHz	0,06	0,06	0,35	0,35
D <sub>JK</sub> / kHz	0,05	0,04	-0,37	-0,36
D <sub>K</sub> / kHz	0,34	0,37	0,19	0,19
d <sub>1</sub> / kHz	-0,02	-0,02	0,01	0,02
d <sub>2</sub> / kHz	0,00	0,00	0,03	0,02
<b>MOMENTO DIPOLAR</b>				
$ \mu_a $ / D	0,11	1,48	1,20	1,50
$ \mu_b $ / D	1,68	0,90	1,01	1,38
$ \mu_c $ / D	0,74	0,86	0,52	0,60
$\mu_{total}$ / D	1,84	1,93	1,65	2,12
<b>ENERGÍAS</b>				
E <sub>electrónica</sub> / Hartree <sup>a</sup>	-349,451990	-349,451690	-349,447977	-349,445192
E <sub>punto cero</sub> / Hartree	0,204449	0,204466	0,205002	0,204774
E <sub>electrónica</sub> + E <sub>punto cero</sub> / Hartree	-349,247541	-349,247224	-349,242975	-349,240418
$\Delta E_{total}$ / kJ mol <sup>-1</sup>	0,00	0,83	11,99	18,70
G / Hartree	-349,279640	-349,27935	-349,27476	-349,27248
$\Delta G$ / kJ mol <sup>-1</sup>	0,00	0,75	12,80	18,81
(N/N <sub>0</sub> ) / (kJ mol <sup>-1</sup> )	1,00	0,74	0,01	0,00

<sup>a</sup> Cálculo de la energía de Gibbs a 25°C (298,15 K) y 1atm. Los cálculos de  $\Delta E$ ,  $\Delta G$  y (N/N<sub>0</sub>) están referidos al conformero más estable.

La predicción de estabilidad relativa con el método MP2 es semejante al B3LYP. Como en el caso anterior, obtenemos que el conformero más estable es el cis-ecuatorial-gauche, que será el que se encuentre en mayor proporción en el equilibrio. El siguiente conformero es el ecuatorial-trans, que se encuentra próximo al mínimo global en estabilidad energética, aunque un poco más separado que en el cálculo B3LYP. En este cálculo tiene una energía de Gibbs de 0,8 kJ mol<sup>-1</sup> y por tanto con una población de 74% en condiciones de equilibrio. Este acuerdo con el método B3LYP es importante, ya que en el caso anterior los dos primeros isómeros eran prácticamente isoenergéticos (0,14 kJ mol<sup>-1</sup>) y la predicción no era significativa. Las especies que se predicen como menos estables son de nuevo las dos axiales, que se encuentran a energías de Gibbs de 12,8 y 18,8 kJ mol<sup>-1</sup> y tendrán una población muy pequeña (1% y 0%), respectivamente. La explicación de esta importante diferencia de estabilidad, es como se ha señalado por la combinación bien de dos sustituyentes ecuatoriales, en los dos isómeros más estables o dos sustituyentes axiales en los menos estables.

Con respecto a los momentos dipolares, se observan valores totales entre 1,65 y 2,12 D, y por tanto muy semejantes a la predicción B3LYP. Por ejemplo, en el conformero cis-E-T de nuevo  $\mu_b \sim \mu_c$ , es accidental y entran dentro de los márgenes de precisión de estos cálculos.

La Figura 5.8 muestra una comparación gráfica de los resultados B3LYP y MP2.

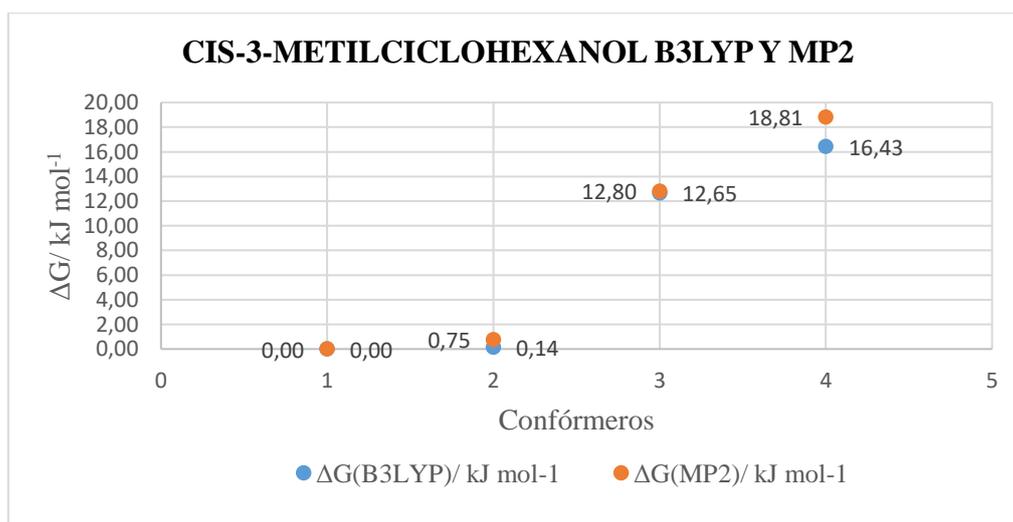


Figura 5.8. Comparativa cis-3-metilciclohexanol con los datos de las tablas 5.4.1 y 5.4.2. Conformeros: 1=cis-E-G, 2=cis-E-T, 3=cis-A-G y 4=cis-A-T.

Los conformeros optimizados del trans-3-metilciclohexanol se muestran en la Figura 5.9, mientras que los resultados estructurales y energéticos con el método B3LYP, se presentan en la Tabla 5.4.3.

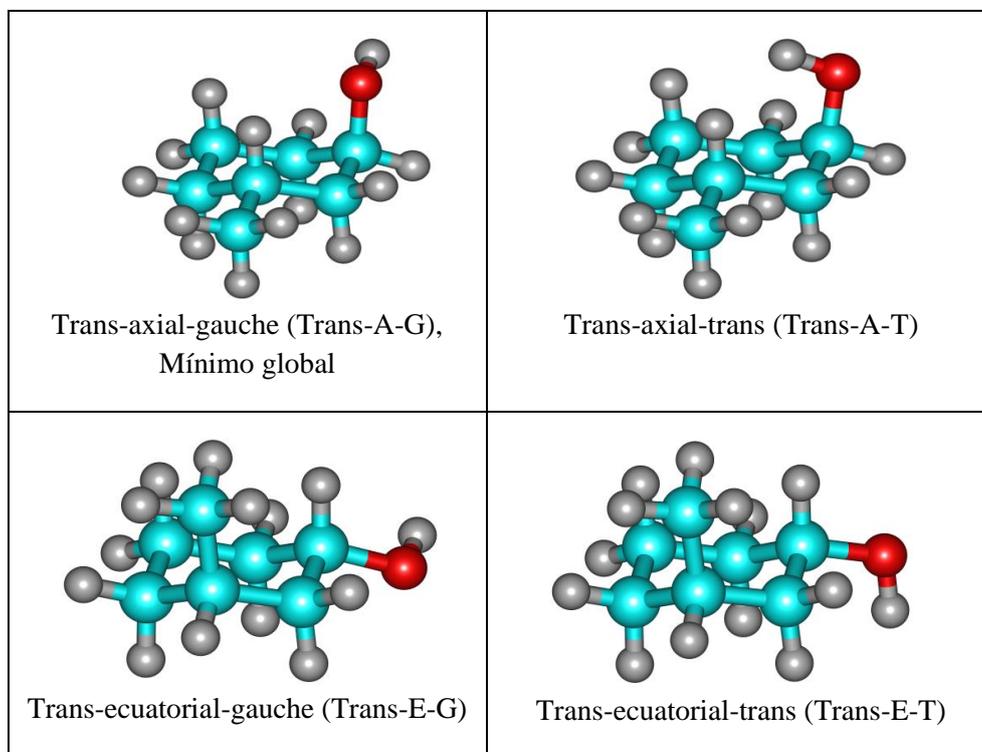


Figura 5.9. Conformeros optimizados del trans-3-metilciclohexanol.

En el caso de los isómeros trans, si nos fijamos en los valores de la energía electrónica y de la energía de Gibbs el conformero más estable es el axial-gauche, por lo que su población será la más abundante en una muestra pura, pero en una mezcla cis-trans dependerá de la composición de la muestra. El siguiente conformero en estabilidad energética, es el axial-trans, que tiene una energía de Gibbs de  $1,96 \text{ kJ mol}^{-1}$  respecto a la especie trans más estable. Las especies que se predicen como menos estables son las dos ecuatoriales, que se encuentran a energías de Gibbs prácticamente iguales de  $5,7 \text{ kJ mol}^{-1}$  respecto al trans más estable. Al igual que sucedía en el cis-2-metilciclohexanol, puede explicarse la estabilidad de forma cualitativa, por la mayor preferencia a situar el sustituyente más voluminoso en posición ecuatorial.

Tabla 5.4.3. Resultados computacionales para el trans-3-metilciclohexanol (E=ecuatorial, A=axial, G=gauche y T=trans) empleando el método B3LYP y base de funciones 6-311++G(d,p).

Confórmoros	trans-A-G	trans-A-T	trans- E-G	trans-E-T
<b>CONSTANTES DE ROTACIÓN</b>				
A / MHz	2.913,0	2.902,1	2.875,1	2.870,3
B / MHz	1.728,3	1.710,3	1.709,4	1.701,0
C / MHz	1.314,0	1.300,1	1.295,7	1.294,6
<b>DISTORSIÓN CENTRÍFUGA</b>				
D <sub>J</sub> / kHz	0,11	0,11	0,10	0,10
D <sub>JK</sub> / kHz	0,27	0,24	0,20	0,20
D <sub>K</sub> / kHz	0,12	0,14	0,15	0,15
d <sub>1</sub> / kHz	-0,02	-0,02	-0,02	-0,02
d <sub>2</sub> / kHz	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01
<b>MOMENTO DIPOLAR</b>				
μ <sub>a</sub>   / D	0,94	1,40	0,80	1,48
μ <sub>b</sub>   / D	0,87	1,33	1,20	0,77
μ <sub>c</sub>   / D	0,88	0,36	0,97	1,13
μ <sub>total</sub> / D	1,55	1,96	1,74	2,02
<b>ENERGÍAS</b>				
E <sub>electrónica</sub> / Hartree <sup>a</sup>	-350,548077	-350,547259	-350,546143	-350,546141
E <sub>punto cero</sub> / Hartree	0,201963	0,201921	0,202155	0,202192
E <sub>electrónica</sub> + E <sub>punto cero</sub> / Hartree	-350,346114	-350,345338	-350,343988	-350,343949
ΔE <sub>total</sub> / kJ mol <sup>-1</sup>	2,01	4,05	7,60	7,70
G / Hartree	-350,378186	-350,377442	-350,376025	-350,376008
ΔG / kJ mol <sup>-1</sup>	2,22	4,18	7,90	7,94
(N/N <sub>0</sub> ) / (kJ mol <sup>-1</sup> )	0,41	0,19	0,04	0,04
ΔG / kJ mol <sup>-1</sup> <sup>b</sup>	0,00	1,96	5.68	5.72

<sup>a</sup> Cálculo de la energía de Gibbs a 25°C (298,15 K) y 1atm. Los cálculos de ΔE, ΔG y (N/N<sub>0</sub>) están referidos al conformero cis-3-metilciclohexanol más estable. <sup>b</sup>Referido al conformero trans-3-metilciclohexanol más estable.

Con respecto a los momentos dipolares se observan valores totales entre 1,55 y 2,02 D, aunque las componentes varían para cada conformero. Por ejemplo, en el conformero trans-A-G las tres componentes son muy semejantes ( $\mu_a \approx \mu_b \approx \mu_c \approx 0,9$  D), mientras que en el conformero trans-A-T las componentes dominantes son  $\mu_a$  y  $\mu_b$ :  $\mu_a \approx \mu_b \approx 1.4$  D >  $\mu_c = 0.4$  D. Al igual que en el 2-metilciclohexanol, no existen elementos de simetría que anulen ninguna de las componentes del momento dipolar.

Los resultados estructurales y energéticos para el trans-3-metilciclohexanol con el método MP2 se muestran en la Tabla 5.4.4.

Tabla 5.4.4. Resultados computacionales para el trans-3-metilciclohexanol (E=ecuatorial, A=axial, G=gauche y T=trans) empleando el método MP2 y base de funciones 6-311++G(d,p).

Confórmeros	trans-A-G	trans-A-T	trans- E-G	trans-E-T
<b>CONSTANTES DE ROTACIÓN</b>				
A / MHz	2.933,3	2.918,8	2.891,0	2.885,4
B / MHz	1.742,4	1.721,7	1.721,4	1.712,9
C / MHz	1.329,8	1.311,0	1.308,0	1.306,7
<b>DISTORSIÓN CENTRÍFUGA</b>				
D <sub>J</sub> / kHz	0,11	0,11	0,10	0,10
D <sub>JK</sub> / kHz	0,29	0,25	0,22	0,22
D <sub>K</sub> / kHz	0,10	0,13	0,13	0,12
d <sub>1</sub> / kHz	-0,02	-0,02	-0,02	-0,02
d <sub>2</sub> / kHz	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01
<b>MOMENTO DIPOLAR</b>				
μ <sub>a</sub>   / D	1,02	1,36	0,77	1,45
μ <sub>b</sub>   / D	0,76	1,36	1,28	0,80
μ <sub>c</sub>   / D	0,89	0,43	0,96	1,14
μ <sub>total</sub> / D	1,55	1,97	1,77	2,01
<b>ENERGÍAS</b>				
E <sub>electrónica</sub> / Hartree <sup>a</sup>	-349,451678	-349,450099	-349,449371	-349,449147
E <sub>punto cero</sub> / Hartree	0,204603	0,204474	0,204848	0,204889
E <sub>electrónica</sub> + E <sub>punto cero</sub> / Hartree	-349,247075	-349,245625	-349,244523	-349,244258
ΔE <sub>total</sub> / kJ mol <sup>-1</sup>	1,23	5,03	7,92	8,62
G / Hartree	-349,279098	-349,277736	-349,276501	-349,276246
ΔG / kJ mol <sup>-1</sup>	1,42	5,00	8,24	8,91
(N/N <sub>0</sub> ) / (kJ mol <sup>-1</sup> )	0,56	0,13	0,04	0,03
ΔG / kJ mol <sup>-1</sup> <sup>b</sup>	0,00	3,58	6,82	7,49

<sup>a</sup> Cálculo de la energía de Gibbs a 25°C (298,15 K) y 1atm. Los cálculos de ΔE, ΔG y (N/N<sub>0</sub>) están referidos al confórmero cis-3-metilciclohexanol más estable. <sup>b</sup>Referido al confórmero trans-3-metilciclohexanol más estable.

En el caso de los isómeros trans con el método MP2, se obtiene un orden de estabilidad semejante al B3LYP, y las especies que se predicen como menos estables son las dos ecuatoriales. Sin embargo, las separaciones energéticas MP2 son mayores, que en el caso de B3LYP. Por ejemplo, el segundo confórmero se encuentra a 3,6 kJ mol<sup>-1</sup> (B3LYP: 2,0 kJ mol<sup>-1</sup>) y el tercer y cuarto confórmeros se encuentran próximos entre sí, pero bastante separados del mínimo, en concreto a 6,8 y 7,5 kJ mol<sup>-1</sup> (B3LYP: 5,7 y 5,7 kJ mol<sup>-1</sup>). Por tanto, en una muestra pura es previsible que se detectara preferentemente el confórmero trans-axial. En una mezcla cis-trans de nuevo el comportamiento dependería de la composición de la muestra.

Con respecto a los momentos dipolares se observan valores totales entre 1,55 y 2,01 D, y la variación entre las componentes para cada confórmero es semejante al B3LYP. Por ejemplo, en el confórmero trans-A-T, μ<sub>a</sub> = μ<sub>b</sub> = 1.4 D > μ<sub>c</sub> = 0.4 D. La coincidencia μ<sub>a</sub> = μ<sub>b</sub> es accidental

y las diferencias con el cálculo B3LYP ( $\mu_a = 1.4 \text{ D} \approx \mu_b = 1.3 \text{ D} > \mu_c = 0.4 \text{ D}$ ) entran dentro de los márgenes de precisión de estos cálculos.

La Figura 5.10 muestra una comparación gráfica de los métodos B3LYP y MP2.

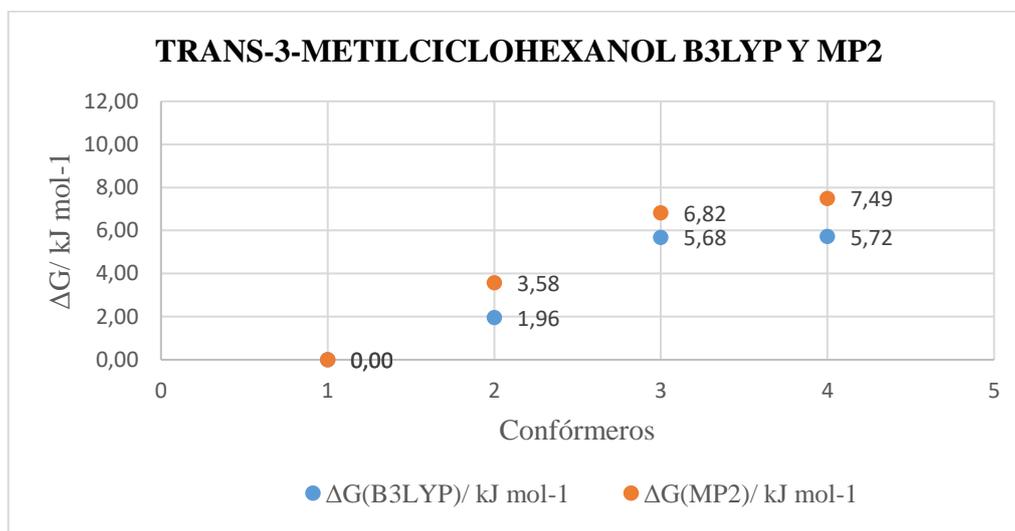


Figura 5.10. Comparativa trans-3-metilciclohexanol con los datos de las tablas 5.4.3 y 5.4.4. Conformeros: 1=trans-A-G, 2=trans-A-T, 3=trans-E-G y 4=trans-E-T.

## 5.5. 4-METILCICLOHEXANOL

De forma semejante a los apartados anteriores presentamos primero el isómero más estable, en este caso el trans-4-metilciclohexanol, que representa el mínimo global, seguido del isómero cis. Este caso coincide con la estabilidad predicha para el 2-metilciclohexanol. En cada isómero indicaremos primero los resultados B3LYP y luego los MP2.

La Figura 5.11 muestra las estructuras optimizadas para el trans-4-metilciclohexanol, mientras que los resultados estructurales y energéticos se muestran en la Tabla 5.5.1.

Atendiendo a los valores de la energía electrónica y de la energía de Gibbs de los conformeros del trans-4-metilciclohexanol, observamos que el conformero más estable es el ecuatorial-gauche, que se encontrará en mayor proporción que el resto en condiciones de equilibrio. El siguiente conformero en estabilidad energética es el ecuatorial-trans, que se encuentra muy ligeramente por encima del mínimo global (energía de Gibbs de  $0,22 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) y por tanto con una población de 92% en condiciones de equilibrio. Las especies que se predicen

como menos estables son los conformeros axial-gauche y axial-trans, que se encuentran muy separados del mínimo, con energías de Gibbs de 9,75 y 11,78 kJ mol<sup>-1</sup>) y tendrán una población muy pequeña (2% y 1%), respectivamente. Cualitativamente la explicación es semejante al caso del trans-2-metil o cis-3-ciclohexanol, en los cuales es posible situar los dos sustituyentes en posición ecuatorial de la conformación silla, evitando las interacciones repulsivas, como se observa en la figura 5.11.

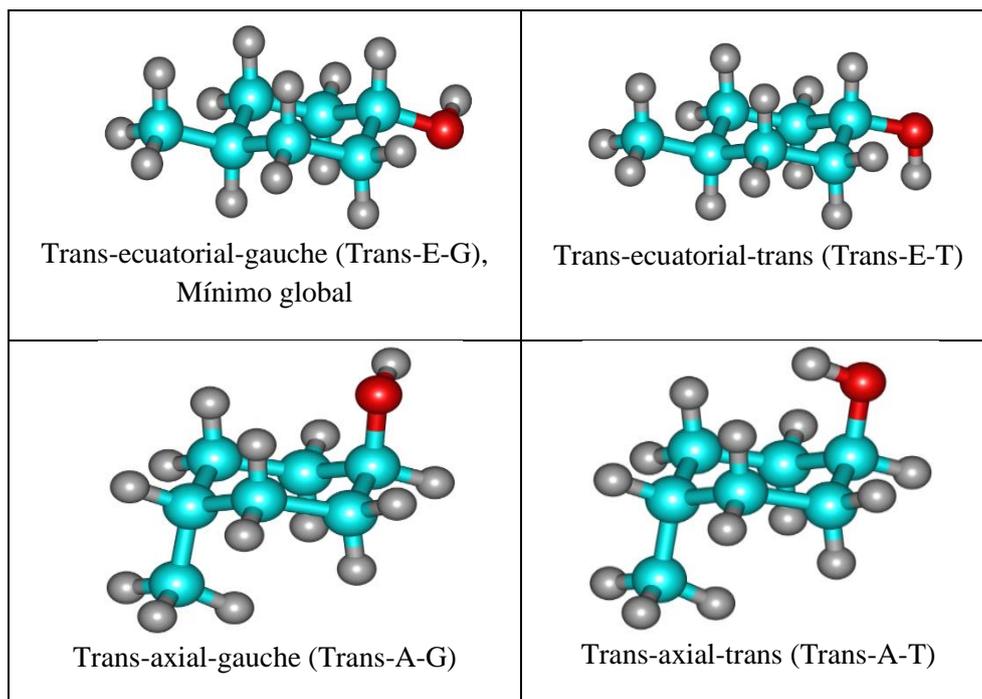


Figura 5.11. Conformeros optimizados del trans-4-metilciclohexanol.

Con respecto a los momentos dipolares se observan valores totales entre 1,50 y 2,04 D, aunque las componentes varían para cada conformero. Debido a la localización del grupo metilo en el carbono opuesto al hidroxilo, existe un plano de simetría coincidente con el plano de inercia ac para los conformeros con hidroxilo trans, que tienen momento dipolar nulo en el eje b. En los conformeros gauche se introduce un valor no nulo sobre  $\mu_b$ . Por ejemplo, en el conformero trans-E-G  $\mu_b = 1.2 \text{ D} > \mu_a = 1.0 \text{ D} > \mu_c = 0.7 \text{ D}$ .

Los resultados computacionales para el trans-4-metilciclohexanol usando MP2 se muestran en la Tabla 5.5.2.

Tabla 5.5.1. Resultados computacionales para el trans-4-metilciclohexanol (E=ecuatorial, A=axial, G=gauche y T=trans) empleando el método B3LYP y base de funciones 6-311++G(d,p).

Confórmers	trans-E-G	trans-E-T	trans-A-G	trans-A-T
<b>CONSTANTES DE ROTACIÓN</b>				
A / MHz	4.197,7	4.190,0	3.243,2	3.250,9
B / MHz	1.325,9	1.318,3	1.675,9	1.654,6
C / MHz	1.080,0	1.077,5	1.426,9	1.413,1
<b>DISTORSIÓN CENTRÍFUGA</b>				
D <sub>J</sub> / kHz	0,04	0,04	0,18	0,17
D <sub>JK</sub> / kHz	0,05	0,06	-0,36	-0,34
D <sub>K</sub> / kHz	0,67	0,66	0,62	0,61
d <sub>1</sub> / kHz	-0,01	-0,01	-0,02	-0,02
d <sub>2</sub> / kHz	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>MOMENTOS DIPOLARES</b>				
μ <sub>a</sub>   / D	1,00	1,65	0,22	2,04
μ <sub>b</sub>   / D	1,21	0,00	1,19	0,00
μ <sub>c</sub>   / D	0,68	1,09	0,88	0,04
μ <sub>total</sub> / D	1,71	1,98	1,50	2,04
<b>ENERGÍAS</b>				
E <sub>electrónica</sub> / Hartree <sup>a</sup>	-350,548772	-350,548631	-350,545664	-350,544740
E <sub>punto cero</sub> / Hartree	0,201869	0,201859	0,202309	0,202235
E <sub>electrónica</sub> + E <sub>punto cero</sub> / Hartree	-350,346903	-350,346772	-350,343355	-350,342505
ΔE <sub>total</sub> / kJ mol <sup>-1</sup>	0,00	0,34	9,32	11,55
G / Hartree	-350,379033	-350,378951	-350,375319	-350,374546
ΔG / kJ mol <sup>-1</sup>	0,00	0,22	9,75	11,78
(N/N <sub>0</sub> ) / (kJ mol <sup>-1</sup> )	1,00	0,92	0,02	0,01

<sup>a</sup> Cálculo de la energía de Gibbs a 25°C (298,15 K) y 1 atm. Los cálculos de ΔE, ΔG y (N/N<sub>0</sub>) están referidos al conformero más estable.

En el caso de los cálculos MP2 obtenemos la misma ordenación energética. El conformero más estable sigue siendo el ecuatorial-gauche, igual que en el caso del B3LYP, y que se encontrará en mayor proporción que el resto. Por otra parte, el conformero ecuatorial-trans se confirma en segundo lugar, con una diferencia de energía de Gibbs mayor (MP2: 0,86 kJ mol<sup>-1</sup>, población de 71% en condiciones de equilibrio), más clara que en el caso del cálculo B3LYP (0,22 kJ mol<sup>-1</sup>). Los conformeros axiales están mucho más altos energía (9,3 y 12,9 kJ mol<sup>-1</sup>) y tendrán una población muy pequeña (2% y 1%, respectivamente). La estabilidad relativa tiene la explicación que se ha indicado anteriormente, favoreciendo la doble ocupación ecuatorial de los sustituyentes. Con respecto a los momentos dipolares se observan valores totales entre 1,51 y 2,05 D, que son muy semejantes a las predicciones B3LYP y que muestran también, la anulación por motivos de simetría de la componente μ<sub>b</sub> en los conformeros con hidroxilo trans. La Figura 5.12 presenta los resultados B3LYP y MP2 de forma gráfica.

Tabla 5.5.2. Resultados computacionales para el trans-4-metilciclohexanol (E=ecuatorial, A=axial, G=gauche y T=trans) empleando el método MP2 y base de funciones 6-311++G(d,p).

Confórmers	trans-E-G	trans-E-T	trans-A-G	trans-A-T
<b>CONSTANTES DE ROTACIÓN</b>				
A / MHz	4.217,5	4.212,1	3.238,8	3.252,4
B / MHz	1.333,7	1.325,2	1.700,9	1.673,0
C / MHz	1.087,3	1.084,6	1.449,7	1.430,6
<b>DISTORSIÓN CENTRÍFUGA</b>				
D <sub>J</sub> / kHz	0,04	0,04	0,19	0,17
D <sub>JK</sub> / kHz	0,05	0,05	-0,39	-0,36
D <sub>K</sub> / kHz	0,68	0,67	0,64	0,63
d <sub>1</sub> / kHz	-0,01	-0,01	-0,02	-0,02
d <sub>2</sub> / kHz	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>MOMENTO DIPOLAR</b>				
μ <sub>a</sub>   / D	1,03	1,65	0,14	2,05
μ <sub>b</sub>   / D	1,26	0,00	1,18	0,00
μ <sub>c</sub>   / D	0,63	1,10	0,92	0,02
μ <sub>total</sub> / D	1,74	1,98	1,51	2,05
<b>ENERGÍAS</b>				
E electrónica / Hartree <sup>a</sup>	-349,451993	-349,451570	-349,449232	-349,447441
E punto cero / Hartree	0,204458	0,204422	0,205048	0,204795
E electrónica +E punto cero/ Hartree	-349,247535	-349,247148	-349,244184	-349,242646
ΔE total / kJ mol <sup>-1</sup>	0,00	1,02	8,80	12,84
G / Hartree	-349,279624	-349,279296	-349,276077	-349,274708
ΔG / kJ mol <sup>-1</sup>	0,00	0,86	9,31	12,91
(N/N <sub>0</sub> ) / (kJ mol <sup>-1</sup> )	1,00	0,71	0,02	0,01

<sup>a</sup> Cálculo de la energía de Gibbs a 25°C (298,15 K) y 1atm. Los cálculos de ΔE, ΔG y (N/N<sub>0</sub>) están referidos al conformero más estable.

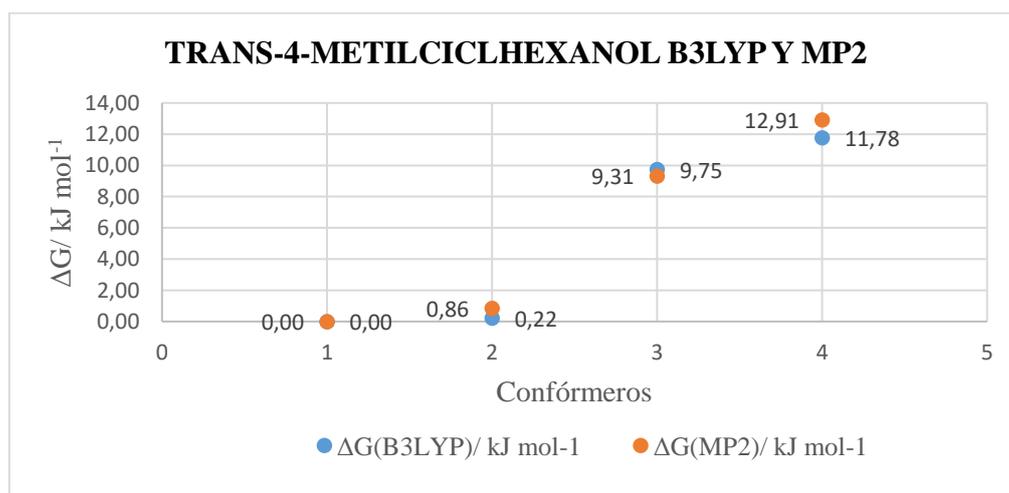


Figura 5.12. Comparativa trans-4-metilciclohexanol con los datos de las tablas 5.5.1 y 5.5.2. Confórmers: 1=trans-E-G, 2=trans-E-T, 3=trans-A-G y 4=trans-A-T.

Los conformeros optimizados del cis-4-metilciclohexanol, se muestran en la Figura 5.13, mientras que las predicciones estructurales B3LYP se muestran en la tabla 5.5.3.

En el caso de los isómeros cis el conformero más estable es el axial-gauche, si nos fijamos en los valores de la energía electrónica y de la energía de Gibbs. En una muestra que contenga los isómeros cis y trans este se encontraría el tercero en proporción, por detrás del trans-ecuatorial-trans. En el caso de disponer de una muestra pura cis el conformero axial-gauche sería el más poblado. El segundo conformero en estabilidad energética es el axial-trans, repitiendo el patrón de las dos moléculas anteriores, pero con una energía de Gibbs de  $1,62 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

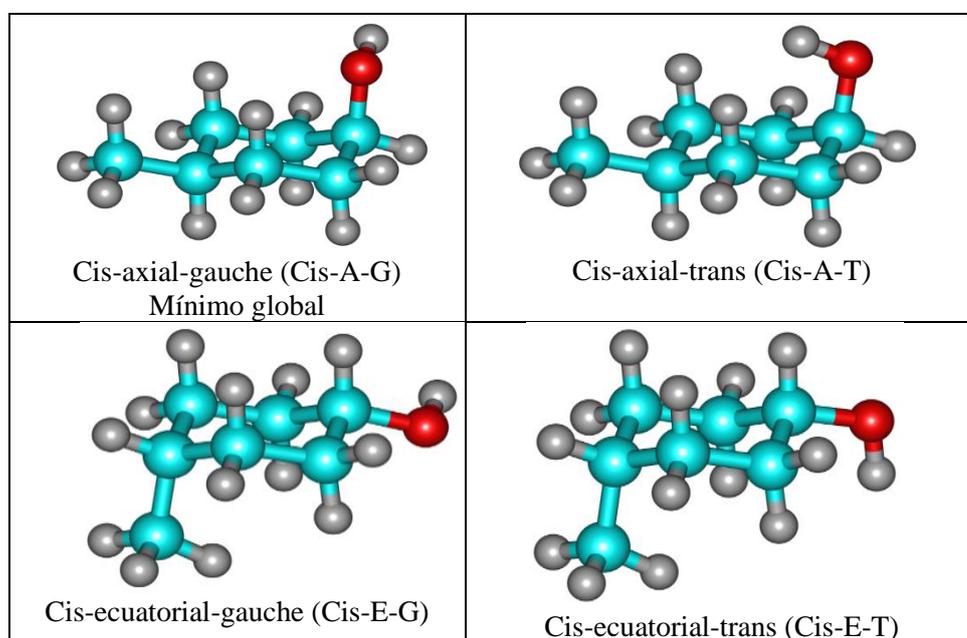


Figura 5.13. Conformeros optimizados del cis-4-metilciclohexanol.

Las especies que se predicen como menos estables son las dos con el hidroxilo ecuatorial, que se encuentran a energías de Gibbs de  $4,9$  y  $5,3 \text{ kJ mol}^{-1}$  respecto al mínimo y tendrán una población más pequeña. Podemos explicar la estabilidad conformacional, con el argumento ya utilizado de preferencia del grupo metilo más voluminoso en disposición ecuatorial. Asimismo, como en los casos anteriores, se confirma la preferencia por la orientación gauche del grupo hidroxilo.

Con respecto a los momentos dipolares se observan valores totales entre  $1,61$  y  $2,04 \text{ D}$ , aunque las componentes varían para cada conformero. De nuevo las especies con hidroxilo trans, tienen

un plano de simetría coincidente con el plano ac, por lo que tienen momento dipolar nulo sobre  $\mu_b$ . En el conformero más estable cis-A-G,  $\mu_b = 1,2 \text{ D} \approx \mu_c = 1,1 \text{ D} > \mu_a = 0,2 \text{ D}$ , mientras que en el conformero cis-A-T  $\mu_a = 1,8 \text{ D} > \mu_c = 0,9 \text{ D} > \mu_b = 0 \text{ D}$ .

Tabla 5.5.3. Resultados computacionales para el cis-4-metilciclohexanol (E=ecuatorial, A=axial, G=gauche y T=trans) empleando el método B3LYP y base de funciones 6-311++G(d,p).

Conformeros	cis-A-G	cis-A-T	cis-E-G	cis-E-T
<b>CONSTANTES DE ROTACIÓN</b>				
A / MHz	3.326,2	3.337,8	3.306,8	3.311,9
B / MHz	1.539,6	1.520,4	1.516,7	1.505,0
C / MHz	1.315,5	1.302,5	1.302,1	1.295,8
<b>DISTORSIÓN CENTRÍFUGA</b>				
$D_J$ / kHz	0,17	0,16	0,14	0,14
$D_{JK}$ / kHz	-0,42	-0,42	-0,38	-0,36
$D_K$ / kHz	1,21	1,24	1,24	1,19
$d_1$ / kHz	-0,01	-0,01	0,00	0,00
$d_2$ / kHz	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>MOMENTO DIPOLAR</b>				
$ \mu_a $ / D	0,23	1,84	0,87	1,93
$ \mu_b $ / D	1,19	0,00	1,21	0,00
$ \mu_c $ / D	1,05	0,88	1,03	0,53
$\mu_{total}$ / D	1,61	2,04	1,81	2,00
<b>ENERGÍAS</b>				
$E_{electrónica}$ / Hartree <sup>a</sup>	-350,548135	-350,547325	-350,546544	-350,546353
$E_{punto\ cero}$ / Hartree	0,201980	0,201862	0,202198	0,202197
$E_{electrónica} + E_{punto\ cero}$ / Hartree	-350,346155	-350,345463	-350,344346	-350,344156
$\Delta E_{total}$ / kJ mol <sup>-1</sup>	1,96	3,78	6,71	7,21
G / Hartree	-350,378252	-350,377635	-350,376393	-350,376246
$\Delta G$ / kJ mol <sup>-1</sup>	2,05	3,67	6,93	7,32
(N/N <sub>0</sub> ) / (kJ mol <sup>-1</sup> )	0,44	0,23	0,06	0,05
$\Delta G$ / kJ mol <sup>-1</sup>	0,00	1,62	4,88	5,27

<sup>a</sup> Cálculo de la energía de Gibbs a 25°C (298,15 K) y 1atm. Los cálculos de  $\Delta E$ ,  $\Delta G$  y (N/N<sub>0</sub>) están referidos al conformero trans-4-metilciclohexanol más estable. <sup>b</sup>Referido al conformero cis-4-metilciclohexanol más estable.

Los resultados estructurales y energéticos con MP2 se muestran en la Tabla 5.5.4.

La ordenación energética MP2 es semejante a la predicción con B3LYP, y tiene la misma explicación que en el caso anterior. Si nos fijamos en los valores de la energía electrónica y de la energía de Gibbs, veremos que las energías relativas MP2, son mayores que en B3LYP, en general. Así, por ejemplo, el segundo conformero axial-trans se predice a 3,25 kJ mol<sup>-1</sup> respecto al mínimo mientras que en B3LYP estaba a 1,6 kJ mol<sup>-1</sup>. Los conformeros ecuatoriales se predicen ahora a 5,9 y 7,0 kJ mol<sup>-1</sup>, mientras que en B3LYP estaban a 4,9 y 5,3 kJ mol<sup>-1</sup>.

Con respecto a los momentos dipolares la predicción es muy semejante al cálculo B3LYP.

Tabla 5.5.4. Resultados computacionales para el cis-4-metilciclohexanol (E=ecuatorial, A=axial, G=gauche y T=trans) empleando el método MP2 y base de funciones 6-311++G(d,p).

Confórmeros	cis-A-G	cis-A-T	cis-E-G	cis-E-T
<b>CONSTANTES DE ROTACIÓN</b>				
A / MHz	3.328,2	3.351,9	3.315,4	3.322,2
B / MHz	1.558,8	1.531,9	1.530,5	1.517,3
C / MHz	1.333,5	1.313,5	1.314,8	1.307,8
<b>DISTORSIÓN CENTRÍFUGA</b>				
D <sub>J</sub> / kHz	0,17	0,16	0,14	0,14
D <sub>JK</sub> / kHz	-0,41	-0,41	-0,39	-0,36
D <sub>K</sub> / kHz	1,15	1,22	1,22	1,18
d <sub>1</sub> / kHz	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01
d <sub>2</sub> / kHz	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>MOMENTO DIPOLAR</b>				
μ <sub>a</sub>   / D	0,35	1,82	0,87	1,93
μ <sub>b</sub>   / D	1,16	0,00	1,25	0,00
μ <sub>c</sub>   / D	1,05	0,95	0,99	0,52
μ <sub>total</sub> / D	1,61	2,05	1,82	2,00
<b>ENERGÍAS</b>				
E <sub>electrónica</sub> / Hartree <sup>a</sup>	-349,45178	-349,450015	-349,449795	-349,449312
E <sub>punto cero</sub> / Hartree	0,204657	0,204329	0,204869	0,204842
E <sub>electrónica</sub> + E <sub>punto cero</sub> / Hartree	-349,247123	-349,245686	-349,244926	-349,244470
ΔE <sub>total</sub> / kJ mol <sup>-1</sup>	1,08	4,86	6,85	8,05
G / Hartree	-349,279152	-349,277913	-349,276906	-349,276502
ΔG / kJ mol <sup>-1</sup>	1,24	4,49	7,14	8,20
(N/N <sub>0</sub> ) / (kJ mol <sup>-1</sup> )	0,61	0,16	0,06	0,04
ΔG / kJ mol <sup>-1</sup> <sup>b</sup>	0,0	3,25	5,90	6,97

<sup>a</sup> Cálculo de la energía de Gibbs a 25°C (298,15 K) y 1atm. Los cálculos de ΔE, ΔG y (N/N<sub>0</sub>) están referidos al conformero trans-4-metilciclohexanol más estable. <sup>b</sup>Referido al conformero cis-4-metilciclohexanol más estable.

Los resultados B3LYP y MP2 se presentan de forma gráfica en la Figura 5.14.

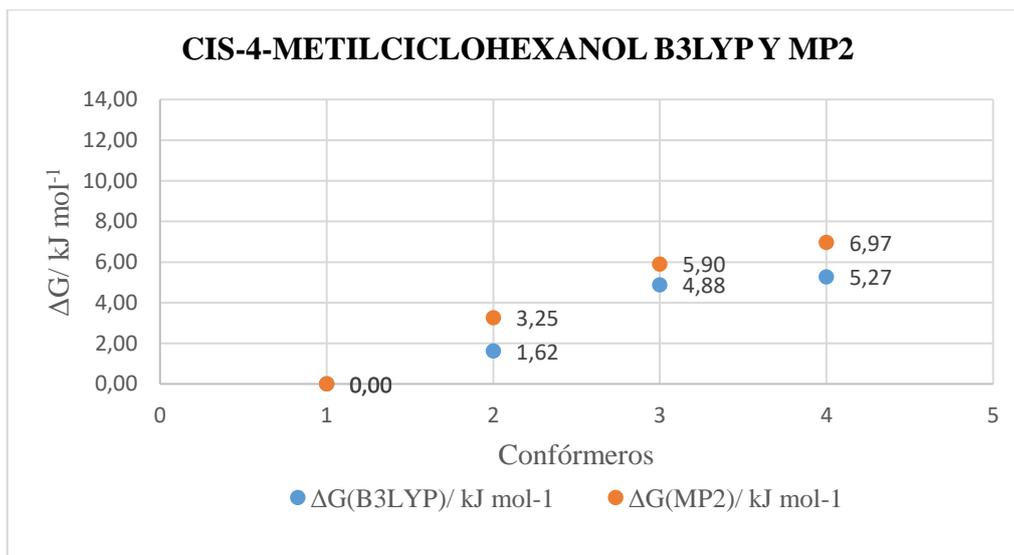


Figura 5.14. Comparativa cis-4-metilciclohexanol con los datos de las tablas 5.5.3 y 5.5.4. Conformeros: 1=cis-A-G, 2=cis-A-T, 3=cis-E-G y 4=cis-E-T.

Como podemos observar en la gráfica, corresponde con el planteamiento anterior. Las diferencias entre los cálculos teóricos con los dos métodos son mínimas, excepto en el conformero cis-ecuatorial-trans que es de 1,7 kJ mol<sup>-1</sup>, pero esto entra dentro de los márgenes de precisión de estos cálculos.

## 6. RESULTADOS EXPERIMENTALES

### 6.1 ESPECTRO DE ROTACIÓN DEL 2-METILCICLOHEXANOL

Después de completar los cálculos teóricos procedimos a realizar un trabajo experimental sobre el 2-metilciclohexanol, como hemos comentado en la introducción. Debido a la limitación de tiempo del TFG sólo fue posible el estudio de esta molécula y no pudo extenderse a los casos de 3-metil y 4-metilciclohexanol.

El objetivo de este experimento ha sido obtener el espectro de microondas de banda ancha en la región de 2-8 GHz. Este espectro se ha registrado mediante la técnica de espectroscopía de microondas con transformada de Fourier (FTMW) en chorro supersónico y con excitación de multifrecuencia (chirp-pulse), que permite excitar toda la región de la banda de estudio simultáneamente. La técnica experimental se ha descrito en el apartado 4.2.

Este trabajo ha usado una muestra comercial (TCI) de 2-metilciclohexanol (pureza de >98% según cromatografía de gases), sin ninguna purificación posterior. La muestra contiene una mezcla de los isómeros cis y trans, pero en proporción no indicada por el fabricante. La preparación de la muestra se basó en las características físico-químicas del 2-metilciclohexanol de la tabla 2.4.2, donde destacamos los puntos de ebullición en torno a 165-166°C y puntos de fusión de -4 a 7°C. No se disponía de datos sobre presión de vapor, por lo que se experimentó con diferentes temperaturas. La muestra se colocó en un inyector de calentamiento, que dispone de un receptáculo para introducción de líquidos y que puede calentarse a diferentes temperaturas. La cantidad de muestra utilizada fue de 0,2-0,3 ml. El inyector se situó después, en el interior de la cámara de expansión del espectrómetro, que alcanza un vacío último de  $10^{-6}$ - $10^{-7}$  mbar, y se conectó con una válvula pulsada a una línea de presurización, que usa un gas noble. El diámetro de la tobera del inyector fue de 1,4 mm. Nos guiamos por la experiencia experimental previa con el ciclohexanol, donde se utilizó una presión de empuje de 0,4 MPa,<sup>6</sup> que corresponde aproximadamente a 4 atmósferas. En nuestro caso, pusimos una presión inicial de 1,5 atm y lo fuimos optimizando, hasta quedarnos con una presión de empuje del gas portador de 2 atm. La temperatura de trabajo se optimizó partiendo inicialmente de 20°C y la fuimos variando hasta llegar a las condiciones óptimas de 80°C.

El vapor producido por el calentamiento se diluye con el gas portador de arrastre. Inicialmente realizamos un experimento con helio. Sin embargo, debido a la baja intensidad de las transiciones optamos por cambiar a otro gas noble más pesado, en este caso argón, mejorando

la señal. La corriente de gas pasa por una tobera a través de una válvula pulsada, expandiendo en la cámara de vacío de forma adiabática por la diferencia de presión entre la cámara de muestra y la de estancamiento. La expansión logra un enfriamiento ro-vibracional de las moléculas, ya que su energía interna se convierte mayoritariamente durante la expansión en energía de traslación. Asimismo, debido a esta expansión las moléculas en fase gas apenas tienen colisiones entre ellas, con lo que se logra el estudio de sus propiedades aisladas y una disminución de la anchura de línea, como vimos en el apartado 4.2 (página 41).

La excitación de la muestra se llevó a cabo mediante un pulso de microondas multifrecuencia (chirp-pulse), con ancho de banda de 2 GHz y duración del pulso de 4  $\mu$ s. La potencia de excitación aproximada es de 20W.

La excitación de la muestra da lugar a una emisión molecular transitoria, que se registra en el dominio del tiempo (40  $\mu$ s). Posteriormente, pasamos del dominio tiempo al dominio de frecuencias, con la aplicación de la transformación de Fourier. Todo este proceso es controlado a través del software informático, que permite ajustar las condiciones y cambiarlas para optimizar los parámetros para nuestro espectro. El espectro registrado finalmente se acumuló un número total de  $10^6$  ciclos.

Para el análisis del espectro del 2-metilciclohexanol se han tenido en cuenta las predicciones realizadas con los métodos computacionales B3LYP y MP2, que están recogidas en las tablas 5.3.1 a 5.3.4 del apartado 5.3. Dado que no se conoce la distribución de los isómeros cis y trans en la muestra, se analizó la posible presencia de los conformeros más estables de cada una de estas dos especies, en concreto el trans-ecuatorial-gauche y cis-axial-gauche. Seguidamente se realizó una predicción del espectro, utilizando los valores predichos de las componentes más intensas del momento dipolar. En concreto, realizamos una predicción inicial de las transiciones de tipo  $\mu_a$  del trans-ecuatorial-gauche y de tipo  $\mu_c$  del cis-axial-gauche, que son las más intensas en cada caso.

En el examen del espectro se observó que no se detectaba la especie cis-axial-gauche. Por otro lado, se detectaron las transiciones  $\mu_a$  del trans-ecuatorial-gauche para los números cuánticos de rotación  $J''=0$  y  $J''=1$ . No pudieron medirse transiciones de tipo  $\mu_a$  con números cuánticos más altos, porque aparecen fuera del rango del experimento realizado.

Estaban previstos experimentos a frecuencias más elevadas (8-20 GHz), pero debido a la limitación de tiempo del TFG no pudieron llevarse a cabo dentro de este trabajo.

A modo de ejemplo, la figura 6.1 muestra dos transiciones del espectro en las regiones de 5,5 y 5,9 GHz, obtenido con las condiciones de temperatura de 80°C y presión de empuje de 2 bar del gas portador argón. Se intentó también medir transiciones de tipo  $\mu_b$  y  $\mu_c$  del trans-ecuatorial-gauche, pero estas no se observaron en el experimento realizado.

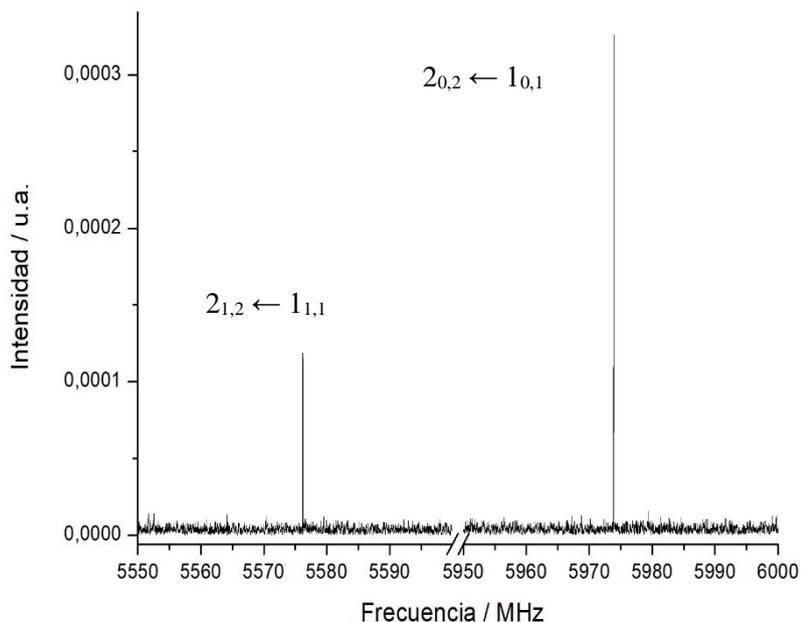


Figura 6.1. Dos ejemplos de transiciones de rotación del espectro de la molécula de 2-metilciclohexanol. Estas transiciones corresponden al conformero trans-ecuatorial-gauche en la muestra.

Las transiciones medidas del conformero trans-ecuatorial-gauche del 2-metilciclohexanol se muestran en la Tabla 6.1.1.

Se observa que todas las transiciones experimentales son de tipo  $\mu_a$ -R, que significa que las reglas de selección son las siguientes (ver Tabla 4.1.1):

- Número cuántico de momento angular total:  $\Delta J = +1$  (Rama R)
- Pseudonúmeros cuánticos  $K_{-1}$  y  $K_{+1}$ :  $\Delta K_{-1} = \text{par}$  y  $\Delta K_{+1} = \text{impar}$

A modo de ejemplo, para la transición  $2_{0,2} \leftarrow 1_{0,1}$  tenemos

$$\Delta J = 2 - 1 = 1. \quad \Delta K_{-1} = 0 - 0 = 0 \text{ par.} \quad \Delta K_{+1} = 2 - 1 = 1 \text{ impar.}$$

Tabla 6.1.1. Transiciones de rotación observadas para el confórmero trans-ecuatorial-gauche del 2-metilciclohexanol, y desviaciones observada menos calculada para el ajuste de la Tabla 6.1.2.

Confórmero	Trans-E-G		
	TRANSICIÓN	Frecuencia Observada / MHz	Frecuencia (Observada-calculada) / MHz
	$1_{0,1} \leftarrow 0_{0,0}$	3137,231	-0,0027
	$2_{1,2} \leftarrow 1_{1,1}$	5576,213	0,0007
	$2_{0,2} \leftarrow 1_{0,1}$	5973,900	0,0000
	$2_{1,1} \leftarrow 1_{1,0}$	6972,725	0,0007

Las transiciones observadas se han ajustado al modelo del rotor semirrígido, utilizando el Hamiltoniano de Watson.<sup>15</sup> En este modelo se ajustan las tres constantes de rotación y constantes de distorsión centrífuga. Debido a que el número de transiciones es pequeño, se ajustaron únicamente las constantes de rotación y se fijaron las constantes de distorsión centrífuga a cero. El ajuste se realizó con el programa de cálculo JB64,<sup>16</sup> que se utilizó también para visualizar el espectro. Los resultados del ajuste y las diferencias entre las frecuencias observadas y calculadas se muestran en la Tablas 6.1.1 y 6.1.2. La desviación estándar del ajuste es inferior a la incertidumbre experimental de medida ( $1,5 \text{ kHz} < 10 \text{ kHz}$ ), pero hay que tener en cuenta que se ha ajustado un número pequeño de transiciones.

Para determinar la distorsión centrífuga se necesitarán experimentos posteriores a mayores frecuencias.

Tabla 6.1.2. Resultados del ajuste para el confórmero trans-ecuatorial-gauche del 2-metilciclohexanol, a partir de las transiciones de rotación medidas en la tabla 6.1.1.

Confórmero	T-E-G
<b>CONSTANTES DE ROTACIÓN</b>	
A / MHz	2710,076(113) <sup>c</sup>
B / MHz	1917,7451(78)
C / MHz	1219,4889(78)
$\sigma$ / kHz	1,5 <sup>a</sup>
N	4 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Desviación estándar del ajuste. <sup>b</sup> Número de transiciones medidas. <sup>c</sup> Error estándar en unidades del último dígito.

La no detección de transiciones debidas al confórmero cis-axial-gauche del 2-metilciclohexanol indica que en las condiciones de trabajo este confórmero se encuentra en pequeña proporción

en la muestra. La caracterización de este conformero requiere experimentos adicionales, que no se han podido realizar en este TFG. Podría ser necesario disponer de una muestra pura del isómero cis-2-metil-ciclohexanol.

Una vez que se dispone de los valores experimentales es posible comparar los valores de las constantes de rotación con las calculadas teóricamente, ya que son la clave para establecer la geometría de la molécula. Los resultados teóricos relativos a los conformeros de trans-2-metilciclohexanol con los métodos B3LYP y MP2 se indicaron en las tablas 5.3.1 y 5.3.2. Como hemos comentado antes el conformero cis no se ha detectado experimentalmente. Las Tablas 6.1.3 y 6.1.4 muestran las desviaciones relativas porcentuales entre los valores teóricos y los experimentales. En primer lugar, se observa que los valores experimentales confirman la detección del conformero trans-ecuatorial-gauche, que es el que mejor se corresponde con las predicciones. El conformero trans-ecuatorial-trans, aunque tiene constantes de rotación relativamente próximas al trans-ecuatorial-gauche, puede descartarse en base a las mayores diferencias con los valores experimentales (<1,2%). Con respecto a los demás conformeros, podemos decir que están muy alejados de nuestros valores experimentales. En concreto, las diferencias para los conformeros axiales serían del orden del 10-20%. Además, si observamos los datos de las tablas 5.3.1 y 5.3.2, podemos ver que con los cálculos teóricos de B3LYP y MP2 su población relativa en nuestra muestra sería muy baja (3% y 1%, respectivamente).

Es posible también comprobar cuál de los dos métodos teóricos (B3LYP o MP2) reproduce mejor los datos experimentales. En este sentido, podemos decir que los valores de las constantes de rotación con el cálculo de B3LYP (<0,4%) son ligeramente más próximos a los valores experimentales que los valores calculados con el método MP2 (<0,6%). La mayor diferencia se produce para la constante de rotación A (0,2-0,6%), ya que para las otras dos constantes B y C los valores porcentuales no se diferencian demasiado entre los calculados por el método B3LYP (0,3-0,4%) y los del MP2 (0,2-0,3%).

Por otra parte, podemos comprobar cómo las predicciones B3LYP quedan siempre 5-6 MHz por debajo de los valores experimentales, mientras que las predicciones MP2 dan valores 4-15 MHz siempre por encima de los valores experimentales.

En conclusión, los niveles de cálculo utilizado en este trabajo resultan aceptables para la predicción del espectro de rotación de estas moléculas.

Tabla 6.1.3. Comparación de las constantes de rotación experimentales y las calculadas con el método computacional B3LYP para los conformeros del trans-2-metilciclohexanol.

Conformeros	trans-E-G	trans-E-G	trans-E-T	trans-A-G	trans-A-T
Constantes de rotación	Exp	B3LYP	B3LYP	B3LYP	B3LYP
<b>A / MHz</b>	2710,076(113) <sup>a</sup>	2704,30 (-0,21%) <sup>b</sup>	2.677,30 (-1,22%) <sup>b</sup>	2.252,10 (-20,34%) <sup>b</sup>	2.231,10 (-21,74%) <sup>b</sup>
<b>B / MHz</b>	1917,7451(78)	1911,90 (-0,31%)	1.908,90 (-0,46%)	2.152,60 (10,91%)	2.151,40 (10,86%)
<b>C / MHz</b>	1219,4889(78)	1214,60 (-0,40%)	1.211,40 (-0,67%)	1.599,20 (23,74%)	1.582,90 (22,96%)

<sup>a</sup> Valores experimentales incluyendo entre paréntesis los errores estándar en unidades del último dígito. <sup>b</sup> Valores teóricos, incluyendo entre paréntesis las desviaciones relativas en tanto por ciento, con respecto a los valores experimentales.

Tabla 6.1.4. Comparación de las constantes de rotación experimentales y las calculadas con el método computacional MP2 para los conformeros del trans-2-metilciclohexanol.

Conformeros	trans-E-G	trans-E-G	trans-E-T	trans-A-G	trans-A-T
Constantes de rotación	Exp	MP2	MP2	MP2	MP2
<b>A / MHz</b>	2710,076(113) <sup>a</sup>	2725,30 (0,56%) <sup>b</sup>	2.694,10 (-0,59%) <sup>b</sup>	2.274,90 (-19,13%) <sup>b</sup>	2.246,90 (-20,61%) <sup>b</sup>
<b>B / MHz</b>	1917,7451(78)	1921,90 (0,22%)	1.918,50 (0,04%)	2.162,10 (11,30%)	2.163,50 (11,36%)
<b>C / MHz</b>	1219,4889(78)	1223,80 (0,3%5)	1.220,10 (0,05%)	1.618,10 (24,63%)	1.594,50 (23,52%)

<sup>a</sup> Valores experimentales incluyendo entre paréntesis los errores estándar en unidades del último dígito. <sup>b</sup> Valores teóricos, incluyendo entre paréntesis las desviaciones relativas en tanto por ciento, con respecto a los valores experimentales.

## 7. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha realizado un estudio teórico y experimental del ciclohexanol y sus derivados 2-metilciclohexanol, 3-metilciclohexanol y 4-metilciclohexanol.

El estudio teórico ha incluido la realización de predicciones energéticas y estructurales de las cuatro moléculas, empleando dos niveles de cálculo computacional, un método basado en la teoría del funcional de densidad (DFT, en concreto B3LYP) y otro método ab initio con el método de perturbaciones de segundo orden de Møller-Plesset (MP2). En ambos métodos se utilizó la misma base de funciones de tipo triple-Z de Pople, con funciones de polarización y difusas denominada 6-311++G(d,p).

El estudio experimental ha incluido un análisis inicial del espectro de rotación del 2-metilciclohexanol en la región 2-8 GHz, empleando la técnica de espectroscopía de microondas con transformada de Fourier (FTMW) en chorro supersónico y excitación de multifrecuencia (chirp-pulse).

El trabajo computacional ha incluido:

1. Optimización geométrica y cálculo de constantes de rotación y propiedades eléctricas (momentos dipolares).
2. Cálculo de frecuencias de vibración, energías electrónicas, energías del punto cero, energías de Gibbs y constantes de distorsión centrífuga.

El trabajo experimental para el 2-metilciclohexanol ha incluido:

1. Establecimiento de las condiciones experimentales, a destacar la temperatura y la presión de empuje para la formación del chorro supersónico, empleando como gas portador argón.
2. Registro del espectro en la región del microondas de 2-8 GHz.
3. Análisis del espectro de rotación y asignación del conformero trans-ecuatorial-gauche del 2-metilciclohexanol, utilizando el hamiltoniano del rotor semirrígido.
4. Verificación del acuerdo con los valores teóricos.

Los resultados teóricos indican que las moléculas de 2-metil y el 4-metilciclohexanol tienen preferencia por la conformación trans-ecuatorial-gauche, mientras que el 3-metilciclohexanol prefiere la conformación cis-ecuatorial-gauche. Las formas gauche siempre son de menor energía que las trans y las diferencias entre los isómeros ecuatorial y axial son de 5-19 kJ mol<sup>-1</sup>.

El espectro de rotación del 2-metilciclohexanol ha permitido identificar únicamente el conformero trans-ecuatorial-gauche en una muestra comercial con una mezcla de isómeros cis y trans.

Las perspectivas de trabajo futuras son las siguientes:

1. Ampliar las medidas del espectro de rotación a la región de 8-20 GHz para permitir la determinación de la distorsión centrífuga.
2. Realizar un estudio espectroscópico con neón como gas portador.
3. Realizar un estudio espectroscópico con muestras puras de los estereoisómeros cis y trans del 2-metilciclohexanol.
4. Realizar estudios espectroscópicos de las moléculas 3-metil y 4-metilciclohexanol, empleado tanto muestras con mezcla de isómeros, como muestras con separación de isómeros cis-trans.

## 8. BIBLIOGRAFÍA

- <sup>1</sup> IUPAC Compendium of Chemical Terminology, Gold Book, Versión 2.3.2, 2012.
- <sup>2</sup> J. McMurry, Química Orgánica, 8º Ed. Cengage Learning, 2012, Cap. 4, 109-126.
- <sup>3</sup> L. G. Wade, Química Orgánica, 7º Ed. Pearson Educación, 2011-12, Cap. 13, 109-124.
- <sup>4</sup> T. Engel, P. Reid, W. Hehre, Química Física, Ed Pearson Addison Wesley, 2006, Cap. 27, 598-620.
- <sup>5</sup> E. L. Eliel, S. H. Wilen, M. P. Doyle, Basic Organic Stereochemistry, Ed. Wiley Interscience, 2001, Cap. 11, 436-462.
- <sup>6</sup> M. Juanes, E. Li, L. Spada, L. Evangelisti, A. Lesarri, W. Caminati, Internal dynamics of cyclohexanol and the cyclohexanol-water adduct, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019, 21, 3676-3682.
- <sup>7</sup> W. Li, L. Spada, L. Evangelisti, W. Caminati, Conformational Equilibrium and Potential Energy Functions of the O-H Internal Rotation in the Axial and Equatorial Species of 1-Methylcyclohexanol, *J. Phys. Chem. A* 2016, 120, 4338-4342.
- <sup>8</sup> O. A. Subbotin, N. M. Sergeev, V. N. Chlopkov, N. G. Nikishova, Yu. G. Bundel, Conformational Equilibria in Isomeric Methylcyclohexanols Studied by <sup>13</sup>C NMR Spectroscopy, *Org. Mag. Res.*, 1980, 13, 259-262.
- <sup>9</sup> K. W. Wiitala, Z. F. Al-Rashid, V. Dvornikovs, T.R. Hoye, C.J. Cramer, Evaluation of various DFT protocols for computing <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C chemical shifts to distinguish stereoisomers: diastereomeric 2-, 3- and 4-methylcyclohexanols as a test set, *J. Phys. Org. Chem.*, 2007, 20, 345-354.
- <sup>10</sup> Organización Internacional del trabajo (OIT), Organización Mundial de la Salud (OMS), Fichas Técnicas, 2018.
- <sup>11</sup> J. B. Rusca, V. B. Gallo, M. M. Ferrer, M. S. Roure, Química Cuántica, Fundamentos y Aplicaciones Computacionales, 2º Ed. Síntesis, 2002, Cap. 12 y 13, 170-183 y 197-198.
- <sup>12</sup> A. Requena, J. Zúñiga, Espectroscopía, Ed. Pearson Educación, 2004, Cap. 7 y 8, 151-177, 181-208.
- <sup>13</sup> D. R. Miller, en *Atomic and Molecular Beam Methods* (Ed. G. Scoles, D. Bassi, U. Buck, D. C. Laine), Oxford University Press, 1988, cap. 2.
- <sup>14</sup> Gaussian 16, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.

<sup>15</sup> J. K. G. Watson, en *Vibrational Spectra and Structure* (Ed: J. Durig), Elsevier, Amsterdam, 1977, Vol. 6, pag. 1.

<sup>16</sup> D. F. Plusquellic, R. D. Suenram, B. Mate, J. O. Jensen, A.C. Samuels, The Conformational Structures and Dipole Moments of Ethyl Sulfide in the Gas Phase, *J. Phys. Chem.*, 2001, 115, 7.

## 9. LISTADO DE TABLAS Y FIGURAS

### 9.1. LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Esquema 2.1 del ciclohexano para ver la disposición axial y ecuatorial de los hidrógenos.	<b>5</b>
Esquema 2.2 inversión del ciclohexano.	<b>6</b>
Figura 4.1 Diagrama de correlación de los niveles de energía del trompo asimétrico.	<b>34</b>
Figura 4.2 Ejemplos de transiciones del trompo asimétrico.	<b>36</b>
Figura 4.3. Espectrómetro de microondas con transformada de Fourier en chorro supersónico.	<b>38</b>
Figura 4.4. Bomba difusora.	<b>39</b>
Figura 4.5. Bomba rotativa de doble etapa.	<b>40</b>
Figura 4.6. Zonas del chorro supersónico.	<b>41</b>
Esquema 5.1. Confórmeros para el estudio del ciclohexanol.	<b>42</b>
Esquema 5.2. Confórmeros del 2-metilciclohexanol.	<b>44</b>
Esquema 5.3. Confórmeros del 3-metilciclohexanol.	<b>45</b>
Esquema 5.4. confórmeros del 4-metilciclohexanol.	<b>46</b>
Figura 5.1. Confórmeros optimizados del ciclohexanol.	<b>48</b>
Figura 5.2. Comparativa del ciclohexanol con los datos de las tablas 2.3.1, 5.2.1 y 5.2.2. Confórmeros: 1=E-G, 2=E-T, 3=A-G y 4=A-T.	<b>51</b>
Figura 5.3. Confórmeros optimizados del trans-2-metilciclohexanol.	<b>53</b>
Figura 5.4. Comparativa del trans-2-metilciclohexanol con los datos de las tablas 5.3.1 y 5.3.2. Confórmeros: 1=trans-E-G, 2=trans-E-T, 3=trans-A-G y 4=trans-A-T.	<b>56</b>
Figura 5.5. Confórmeros optimizados del cis-2-metilciclohexanol.	<b>56</b>
Figura 5.6. Comparativa del cis-2-metilciclohexanol con los datos de las tablas 5.3.3 y 5.3.4. Confórmeros: 1=cis-A-G, 2=cis-A-T, 3=cis-E-G y 4=cis-E-T.	<b>59</b>
Figura 5.7. Confórmeros optimizados del cis-3-metilciclohexanol.	<b>60</b>

Figura 5.8. Comparativa cis-3-metilciclohexanol con los datos de las tablas 5.4.1 y 5.4.2. Confórmeros: 1=cis-E-G, 2=cis-E-T, 3=cis-A-G y 4=cis-A-T.	<b>63</b>
Figura 5.9. Confórmeros optimizados del trans-3-metilciclohexanol.	<b>64</b>
Figura 5.10. Comparativa trans-3-metilciclohexanol con los datos de las tablas 5.4.3 y 5.4.4. Confórmeros: 1=trans-A-G, 2=trans-A-T, 3=trans-E-G y 4=trans-E-T.	<b>67</b>
Figura 5.11. Confórmeros optimizados del trans-4-metilciclohexanol.	<b>68</b>
Figura 5.12. Comparativa trans-4-metilciclohexanol con los datos de las tablas 5.5.1 y 5.5.2. Confórmeros: 1=trans-E-G, 2=trans-E-T, 3=trans-A-G y 4=trans-A-T.	<b>70</b>
Figura 5.13. Confórmeros optimizados del cis-4-metilciclohexanol.	<b>71</b>
Figura 5.14. Comparativa cis-4-metilciclohexanol con los datos de las tablas 5.5.3 y 5.5.4. Confórmeros: 1=cis-A-G, 2=cis-A-T, 3=cis-E-G y 4=cis-E-T.	<b>74</b>
Figura 6.1. Dos ejemplos de transiciones de rotación del espectro de la molécula de 2-metilciclohexanol. Estas transiciones corresponden al confórmero trans-ecuatorial-gauche en la muestra.	<b>77</b>

## 9.2. LISTA DE TABLAS

Pág.

Tabla 2.3.1. Resultados previos determinados para los conformeros ecuatoriales del ciclohexanol mediante espectroscopía de rotación y cálculo teórico empleando el método MP2 y base de funciones 6-311++G(d,p).	9
Tabla 2.3.2. Resultados previos para los conformeros axiales del ciclohexanol y cálculo teórico empleando el método MP2 y base de funciones 6-311++G(d,p).	9
Tabla 2.3.3. Resultados previos determinados para los conformeros axiales del 1-metilciclohexanol, mediante espectroscopía de rotación y cálculo teórico empleando el método MP2 y base de funciones 6-311++G(d,p).	10
Tabla 2.3.4. Resultados previos determinados para los conformeros ecuatoriales del 1-metilciclohexanol, mediante espectroscopía de rotación y cálculo teórico empleando el método MP2 y base de funciones 6-311++G(d,p).	11
Tabla 2.4.1. Propiedades físico-químicas del ciclohexanol.	12
Tabla 2.4.2. Propiedades físico-químicas del 2-metilciclohexanol.	13
Tabla 2.4.3. Propiedades físico-químicas del 3-metilciclohexanol.	14
Tabla 2.4.4. Propiedades físico-químicas del 4-metilciclohexanol.	15
Tabla 4.1.1. Reglas de selección de los pseudo-números cuánticos $K_{-1}$ y $K_{+1}$ .	36
Tabla 5.2.1. Resultados computacionales para el ciclohexanol, empleando el método B3LYP y base de funciones 6-311++G(d,p).	49
Tabla 5.2.2. Resultados computacionales para el ciclohexanol, empleando el método MP2 y base de funciones 6-311++G(d,p).	50
Tabla 5.3.1. Resultados computacionales para el trans-2-metilciclohexanol, empleando el método B3LYP y base de funciones 6-311++G(d,p).	54
Tabla 5.3.2. Resultados computacionales para el trans-2-metilciclohexanol, empleando el método MP2 y base de funciones 6-311++G(d,p).	55
Tabla 5.3.3. Resultados computacionales para el cis-2-metilciclohexanol, empleando el método B3LYP y base de funciones 6-311++G(d,p).	58
Tabla 5.3.4. Resultados computacionales para el cis-2-metilciclohexanol, empleando el método MP2 y base de funciones 6-311++G(d,p).	59
Tabla 5.4.1. Resultados computacionales para el cis-3-metilciclohexanol, empleando el método B3LYP y base de funciones 6-311++G(d,p).	61

Tabla 5.4.2. Resultados computacionales para el cis-3-metilciclohexanol, empleando el método MP2 y base de funciones 6-311++G(d,p).	62
Tabla 5.4.3. Resultados computacionales para el trans-3-metilciclohexanol, empleando el método B3LYP y base de funciones 6-311++G(d,p).	65
Tabla 5.4.4. Resultados computacionales para el trans-3-metilciclohexanol, empleando el método MP2 y base de funciones 6-311++G(d,p).	66
Tabla 5.5.1. Resultados computacionales para el trans-4-metilciclohexanol, empleando el método B3LYP y base de funciones 6-311++G(d,p).	69
Tabla 5.5.2. Resultados computacionales para el trans-4-metilciclohexanol, empleando el método MP2 y base de funciones 6-311++G(d,p).	70
Tabla 5.5.3. Resultados computacionales para el cis-4-metilciclohexanol, empleando el método B3LYP y base de funciones 6-311++G(d,p).	72
Tabla 5.5.4. Resultados computacionales para el cis-4-metilciclohexanol, empleando el método MP2 y base de funciones 6-311++G(d,p).	73
Tabla 6.1.1. Transiciones de rotación observadas para el conformero trans-ecuatorial-gauche del 2-metilciclohexanol, y desviaciones observada menos calculada para el ajuste de la Tabla 6.1.2.	78
Tabla 6.1.2. Resultados del ajuste para el conformero trans-ecuatorial-gauche del 2-metilciclohexanol, a partir de las transiciones de rotación medidas en la tabla 6.1.1.	78
Tabla 6.1.3. Comparación de las constantes de rotación experimentales y las calculadas con el método computacional B3LYP para los conformeros del trans-2-metilciclohexanol.	80
Tabla 6.1.4. Comparación de las constantes de rotación experimentales y las calculadas con el método computacional MP2 para los conformeros del trans-2-metilciclohexanol.	80