



**Universidad de Valladolid**

Facultad de Ciencias

## **TRABAJO FIN DE GRADO**

Grado en Química

**Espectros de rotación de complejos de van der Waals:  
pirrol-Ne y pirrol-Ne<sub>2</sub>**

*Autor: Isabel Cañizo Alonso*

*Tutor: María Isabel Peña Calvo*

## ÍNDICE

1.	RESUMEN/ABSTRACT.....	3
2.	INTRODUCCIÓN.....	4
3.	OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO.....	7
4.	METODOLOGÍA.....	8
4.1.	Espectroscopía de rotación.....	8
4.1.1.	Teoría general.....	8
4.1.2.	Acoplamiento de cuadrupolo nuclear.....	12
4.1.3.	Técnica experimental.....	13
4.2.	Química cuántica.....	17
4.2.1.	Métodos de la Química Computacional.....	20
4.2.2.	Funciones de base.....	23
5.	RESULTADOS.....	25
5.1.	Resultados computacionales.....	25
5.2.	Análisis del espectro de rotación.....	27
6.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	35
7.	CONCLUSIONES.....	37
8.	REFERENCIAS.....	38
9.	ANEXOS.....	41

## 1. RESUMEN/ABSTRACT

### Resumen

Este trabajo tiene como finalidad el estudio de los complejos de van de Waals 1:1 y 1:2 entre la molécula aromática de pirrol (Pyr) y el átomo de gas noble neón (Ne) mediante espectroscopía de microondas de alta resolución en jet supersónicos y métodos computacionales.

El análisis del espectro de rotación en la región de 2 a 8 GHz ha posibilitado la identificación de cinco especies en abundancia natural: Pyr-<sup>20</sup>Ne, Pyr-<sup>22</sup>Ne, Pyr-<sup>20</sup>Ne<sup>20</sup>Ne, Pyr-<sup>20</sup>Ne<sup>22</sup>Ne y Pyr-<sup>22</sup>Ne<sup>22</sup>Ne. Se han observado intensidades espectrales inusualmente altas en las especies isotópicas más pesadas. Las constantes de rotación experimentales de Pyr-Ne son consistentes con un trompo asimétrico cuasi prolata con el átomo de Ne situado por encima o por debajo del plano del pirrol. El trímero Pyr-Ne<sub>2</sub> presenta una simetría C<sub>2v</sub> con los átomos de Ne ubicados uno a cada lado del plano del anillo. Los valores de las constantes de acoplamiento de cuadrupolo nuclear <sup>14</sup>N obtenidos para los isotopólogos de los complejos Pyr-Ne y Pyr-Ne<sub>2</sub> son muy similares a los del pirrol, lo que sugiere que el gradiente de campo eléctrico en el átomo de N es el mismo en el complejo que en el pirrol. Los parámetros espectroscópicos obtenidos experimentalmente se han comparado con los de otros complejos aromáticos con gases nobles.

### Abstract

The van der Waals 1:1 and 1:2 complexes between the aromatic molecule pyrrole (Pyr) and the rare gas atom neon (Ne) have been investigated using a combination of chirped pulse Fourier transform microwave spectroscopy and quantum chemistry calculations. Rotational spectra of two and three isotopologues of Pyr-Ne and Pyr-Ne<sub>2</sub>, arising from the two isotopes of the rare gas atom (<sup>20</sup>Ne and <sup>22</sup>Ne), were identified. Unusual spectral intensities have been observed with a significant enrichment of heavier isotopomers in the molecular expansion. The observed rotational constants of Pyr-Ne are consistent with a nearly symmetric prolata top with the Ne atom located above the plane of pyrrole. The trimer presents a C<sub>2v</sub> symmetry with the Ne atoms located one on each side of the ring plane. The <sup>14</sup>N nuclear quadrupole coupling constants have been obtained for all the isotopologues of Pyr-Ne and Pyr-Ne<sub>2</sub> complexes. Similar values to those of isolated pyrrole have been found. The observed spectroscopic parameters have been compared with those of other rare gases complexes.

## 2. INTRODUCCIÓN

Las **interacciones intermoleculares no covalentes** son clave en muchas ramas de la Química moderna, especialmente en el campo de la química de reconocimiento molecular, la cinética química, la química supramolecular o la química de superficies [1]. Son responsables de la estructura tridimensional de biomoléculas relevantes como el ADN [1] y constituyen el nexo de unión entre el mundo microscópico y el mundo macroscópico de los fenómenos de solvatación. El estudio de este tipo de interacciones comenzó en 1873 cuando J.D Van de Waals [2] introdujo la ecuación de los gases reales en la cual se tenían en cuenta las fuerzas intermoleculares. Fue el primero que tuvo en cuenta la existencia de unas pequeñas fuerzas de atracción entre las moléculas de los gases reales, al igual que en los líquidos.

Los **complejos de van der Waals** están formados por moléculas unidas por fuerzas intermoleculares (electrostáticas, atractivas, dispersivas, transferencia de carga, etc.) mucho más débiles que los enlaces químicos normales (enlace covalente y enlace iónico). A temperatura ambiente, son inestables ya que sus enlaces tienen una energía de disociación igual o menor que la energía térmica  $kT$  [3]. Este tipo de complejos se utilizan para estudiar la naturaleza de las interacciones moleculares de largo alcance (actúan a una distancia mayor de 2 Å) y los mecanismos de transferencia de energía [4]. Las interacciones de van der Waals se clasifican en tres tipos:

- a) Fuerzas de Keeson: se establecen entre moléculas polares. Son las más habituales, y su intensidad es elevada. Se produce la atracción entre los dipolos y el posterior ordenamiento de todo el material.
- b) Fuerzas de Debye: se establecen en complejos con partes polares y apolares y son poco frecuentes. Se generan dipolos al deformarse la nube de carga de la parte apolar. Finalmente, se produce la interacción dipolo permanente-dipolo inducido.
- c) Fuerzas de London o de dispersión: se establecen entre compuestos apolares, siendo su intensidad muy baja. Se forman dipolos debido al movimiento continuo de los electrones alrededor del núcleo, que hace que la distribución de cargas no sea homogénea.

El estudio de la naturaleza de las interacciones de van der Waals es de gran interés y debe realizarse en fase gas, donde los sistemas moleculares se encuentran en un entorno libre de interacciones. Sin embargo, la síntesis de los complejos de van der Waals es difícil debido a que el enlace es débil e inestable en las condiciones ordinarias de laboratorio. La formación de este tipo de complejos requiere la disminución de la temperatura de la mezcla gaseosa, lo que produce su condensación. Una de las soluciones a este problema es el uso de los **jets supersónicos** (haces moleculares). La generación del **jet supersónico** se realiza a través de la expansión adiabática de una muestra diluida en un gas portador inerte (Ar, Ne, He) desde una presión de 1-10 bar, hasta una región en la que la presión es de  $10^{-6}$ - $10^{-7}$  mbar a través de una tobera de 1 mm. Para que el flujo alcance velocidades supersónicas es necesario que la relación entre presiones supere un determinado valor crítico. La formación de complejos se produce sólo en aquella región del jet donde la temperatura es lo suficientemente baja como para que la

molécula sea estable respecto a la colisión de dos cuerpos [3]. El número de colisiones va disminuyendo hasta llegar a una región libre de colisiones. [5]

La combinación de los **jets supersónicos** con la **espectroscopía de microondas con transformada de Fourier** (FTMW) es la técnica más poderosa para el estudio de las interacciones intermoleculares débiles en los complejos de van der Waals. [5] El uso de los jets supersónicos en la espectroscopía de microondas tiene las siguientes ventajas:

- Generación de los complejos van der Waals objeto de estudio en cantidades apreciables
- Las moléculas pueden considerarse aisladas, debido a que se encuentran en un entorno libre de colisiones.
- El enfriamiento de los niveles rotacionales y vibracionales. Se simplifican los espectros de rotación debido a que sólo los niveles de energía más bajos están poblados.

### **Interacciones no covalentes en anillos aromáticos**

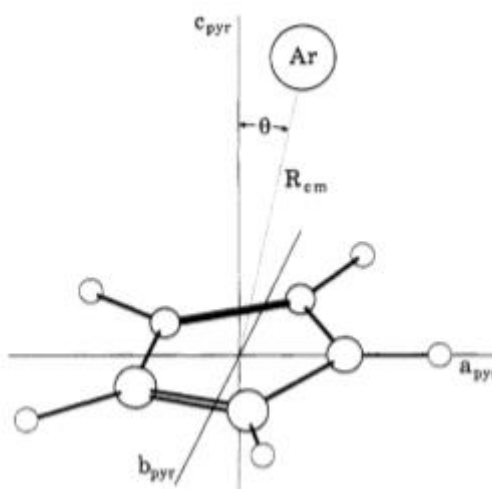
El sistema de electrones  $\pi$  de los anillos aromáticos juega un papel importante en las interacciones no covalentes de van der Waals. Gracias a ellas se explican diversos procesos como el reconocimiento molecular en sistemas biológicos, el empaquetamiento de cristales en moléculas aromáticas, la formación de estructuras terciarias de proteínas o el apilamiento de los pares básicos en el ADN [1]. En los estudios de complejos de van der Waals formados por anillos aromáticos y gases inertes, la nube electrónica  $\pi$  de los anillos aromáticos constituye la principal fuerza impulsora del enlace intermolecular débil [6]. La contribución principal es la interacción de dispersión, que depende fundamentalmente de la polarizabilidad de las moléculas o los átomos implicados.

En los últimos años, los estudios espectroscópicos de complejos moleculares generados en un jet supersónico y caracterizados mediante espectroscopía de microondas con transformada de Fourier (FTMW) han contribuido significativamente a la comprensión de las interacciones intermoleculares débiles. Son pocos los estudios realizados sobre complejos de moléculas aromáticas con gases inertes. El primer complejo estudiado fue el furano-argón (Ar), seguido de otros con anillos aromáticos de seis miembros como piridina-Ar [9], piridina-Ne [7] [8], piridina-kriptón (Kr) [9], benceno-Ar, benceno-Ne, benceno-Kr y benceno-xenón (Xe) [10]. Igualmente, se han estudiado los trímeros de furano-Ar<sub>2</sub>, piridina-Ar<sub>2</sub>, piridina-Ne<sub>2</sub> [11], benceno-Ar<sub>2</sub>, benceno-Ne<sub>2</sub>, benceno-Kr<sub>2</sub> y benceno-Xe<sub>2</sub> [10]. La principal similitud encontrada en los trabajos previos es que el gas inerte se une por encima del plano del compuesto aromático o en ambos lados del plano en los casos en los que dos átomos del gas se unen al sistema. No se ha observado hasta ahora ningún complejo en el que el átomo de gas esté unido en el plano del anillo. [12]

En el presente Trabajo Fin de Grado se propone el estudio de los complejos de pirrol-Ne (Pyr-Ne) y pirrol-Ne<sub>2</sub> (Pyr-Ne<sub>2</sub>) mediante espectroscopía de microondas de alta resolución y jets supersónicos con el fin de ampliar la información existente sobre los complejos aromáticos-gas<sub>n</sub> (n=1,2) y entender mejor la naturaleza de las interacciones de van der Waals.

El **pirrol** (C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N) está formado por un anillo aromático de cinco miembros que contiene cuatro átomos de carbono y un átomo de nitrógeno. Es una parte fundamental en la construcción de biomoléculas importantes [1]. Tiene una fuerte polaridad lo que hace que sus interacciones intermoleculares, en muchos de sus complejos, estén dominadas por fuerzas electrostáticas. [13].

El complejo de pirrol-Ne es comparable con el complejo de pirrol-Ar, cuyo estudio ya fue realizado mediante FTMW. En este caso, se partió de los datos del complejo furano-Ar y se calcularon los parámetros del nuevo complejo. Se trata de un trompo asimétrico cuasi prolata, cuyas constantes rotacionales son A=4601.423 (4) MHz, B=1355.701 (1) MHz y C=1355.070 (1) MHz. El átomo de argón está ubicado sobre el plano del anillo de pirrol y está inclinado hacia el átomo de nitrógeno como se muestra en la Figura 1. La distancia entre el átomo de argón y el centro de masas del pirrol es de 3.553 (10) Å, y el ángulo de inclinación es 5.5 (20)°.



**Figura 1:** Estructura del complejo pirrol-argón. Fuente [14]

También se determinaron otros parámetros: la fuerza constante de estiramiento es 0.034 mdy/Å y tiene una frecuencia armónica de 48 cm<sup>-1</sup>. Se concluyó que el complejo de pirrol era ligeramente más fuerte al de furano, de acuerdo con los momentos dipolares y de cuadrupolo. [14]

### 3. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

Los objetivos que se pretenden lograr con la realización de este Trabajo Fin de Grado son los siguientes:

- Identificación y caracterización espectroscópica por primera vez de los complejos pirrol- $(\text{Ne})_n$  ( $n=1,2$ ) en un jet supersónico.
- Estudio de las interacciones no covalentes de los complejos de pirrol con neón.
- Comparación de los parámetros espectroscópicos experimentales con los predichos mediante diferentes métodos de cálculo para comprobar la validez de los mismos.
- Ampliación de la información existente de los complejos de van der Waals formados por compuestos aromáticos-gas $_n$  ( $n=1,2$ ).

El plan de trabajo que se ha seguido para alcanzar los objetivos propuestos es el siguiente:

- I. Revisión bibliográfica. Búsqueda de trabajos previos a partir de los cuales se ha decidido la metodología del estudio.
- II. Predicción del espectro de rotación de los complejos Pyr-Ne y Pyr-Ne $_2$  de 2 a 8 GHz.
- III. Análisis del espectro de rotación obtenido con un espectrómetro de microondas de banda ancha CP-FTMW.
  - a. Asignación de las especies isotópicas  $^{13}\text{C}$  y  $^{15}\text{N}$  del monómero de pirrol con el fin de eliminar líneas del espectro y facilitar la identificación de los complejos objeto de estudio.
  - b. Asignación de las transiciones de rotación e identificación de los complejos Pyr-Ne y Pyr-Ne $_2$ .
- IV. Optimización de la geometría de los complejos mediante diferentes métodos de cálculo.

## 4. METODOLOGÍA

### 4.1. Espectroscopía de rotación

#### 4.1.1. Teoría general

La espectroscopia de rotación se basa en la medida de las transiciones moleculares entre niveles de energía rotacionales cuantizados. A partir de estas transiciones, se obtiene información tanto estructural como de las propiedades dinámicas intramoleculares. La región donde se encuentran dichas transiciones es la de microondas. [15]

Los núcleos se mueven en el potencial creado por los electrones. Mediante la **aproximación de Born-Oppenheimer**, es posible la separación de los movimientos de los núcleos y de los electrones. Es posible la identificación de los movimientos internos de rotación y vibración considerando que el movimiento del centro de masas del sistema se puede separar. Por consiguiente, se pueden analizar los niveles de energía de rotación molecular para cada estado electrónico y vibracional. [16]

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_n$$

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

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

Donde  $\hat{H}_e$  es el hamiltoniano de los electrones,  $\hat{H}_n$  es el hamiltoniano del núcleo,  $\Psi_e$  es la función de onda electrónica,  $\Psi_n$  es la función de onda del núcleo,  $E_{\text{tras}}$  es la energía de traslación,  $E_{\text{elec}}$  es la energía electrónica,  $E_{\text{vib}}$  es la energía de vibración y  $E_{\text{rot}}$  es la energía de rotación. [15]

Para interpretar los espectros de rotación es necesario introducir aproximaciones. Como primera aproximación, se usa la del rotor rígido. El **modelo del rotor rígido** considera las distancias entre los átomos de la molécula como posiciones fijas.

El operador hamiltoniano se obtiene reemplazando los momentos del hamiltoniano clásico por sus operadores conjugados. Si se considera que no actúan fuerzas externas, la energía de rotación es energía cinética y puede expresarse en términos de los componentes del momento angular en los ejes principales. Se toman dos ejes de coordenadas, uno fijo en el espacio (X, Y, Z) y otro centrado en la molécula (x, y, z). La energía potencial se mantiene constante ya que las distancias internucleares son fijas. [17]

El hamiltoniano clásico viene descrito por la siguiente ecuación (1):

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

Donde  $m_i$  es la masa,  $v_i$  el vector de posición del núcleo respecto al sistema de coordenadas fijo del espacio,  $\omega$  es la velocidad angular del sistema fijo de la molécula respecto al sistema fijo del espacio e  $I$  es el momento de inercia. [16]



Sabiendo que la suma de los momentos angulares de cada núcleo del sistema (L) es:

$$L = I\omega$$

Sustituyendo en la ecuación (1), se obtiene el hamiltoniano rotacional: [15]

$$\hat{H} = \frac{\hat{L}^2}{2I} = \frac{\hat{L}_a^2}{2I_a} + \frac{\hat{L}_b^2}{2I_b} + \frac{\hat{L}_c^2}{2I_c}$$

Se puede escribir la relación del momento angular total con la velocidad angular de forma matricial:

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

Los elementos de la diagonal principal son los momentos de inercia, mientras que el resto de los elementos son los productos de inercia. Se puede simplificar como  $L = I\omega$  siendo **I el tensor del momento de inercia**, el cual se puede representar como una matriz diagonal. Los ejes principales de inercia serán a, b, c. [16]

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

Este sistema se denomina de ejes principales, lo que implica la ventaja de poder considerar independiente el momento angular de cada eje. Por convenio,  $I_a \leq I_b \leq I_c$ . [5]

Atendiendo a los valores de los momentos de inercia principales, **las moléculas pueden clasificarse** en: [15]

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

Los complejos objeto de estudio, pirrol-Ne y pirrol-Ne<sub>2</sub>, son trompos asimétricos, por lo que la localización de los ejes de inercia principales será más complicada. Dentro de las moléculas asimétricas existen dos tipos: cuasi prolates y cuasi oblates.

Aplicando la aproximación de Born-Oppenheimer y el modelo del rotor rígido a los trompos asimétricos, se obtiene el siguiente Hamiltoniano:

$$H_r = AP_a^2 + BP_b^2 + CP_c^2$$

Donde A, B y C son las constantes de rotación:

$$A = \frac{h}{8\pi^2 I_a}; B = \frac{h}{8\pi^2 I_b}; c = \frac{h}{8\pi^2 I_c}$$

Y  $P_i$  los operadores de momento angular.

A través de combinaciones lineales de las funciones propias del trompo simétrico, que son las funciones de prueba  $\Psi_a$ , se calculan los niveles de energía:

$$\psi_a = \sum_{JKM} a_{JKM} \psi_{JKM}$$

Donde el número J cuantiza el momento angular total de la molécula, K cuantiza la componente del momento angular sobre el eje z de máxima simetría y M cuantiza la componente del momento angular sobre un eje Z. Este eje se hace coincidir con la dirección de un campo externo.

La ecuación de Schrödinger conduce a un sistema de ecuaciones lineales homogéneas, las cuales pueden simplificarse teniendo en cuenta que los elementos de la matriz asociados al hamiltoniano son nulos (salvo que  $J=J'$  y  $M=M'$ ).

Los niveles de energía vienen dados por los valores de  $\epsilon$  que hacen nulos al determinante secular.

$$\langle J, K', M | H_r | J, K, M \rangle - \epsilon \delta_{KK'} = 0$$

Cada submatriz corresponde con un determinado número cuántico. Se resuelve el determinante secular para cada valor de J. El número cuántico K toma valores entre -J y +J, por lo que el orden del determinante será (2J+1). [17]

Para moléculas lineales simétricas, los **niveles de energía de rotación** vienen definidos por los números cuánticos J (momento angular) y  $M_J$  (proyección del momento angular). Sin embargo, la **energía de rotación** sólo depende de J por lo que los niveles de rotación están degenerados (2J+1). [3]

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) = BJ(J+1) \quad \text{siendo} \quad B = \frac{\hbar^2}{2I}$$

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

Donde  $Y_J^{M_J}(\theta, \varphi)$  son los armónicos esféricos. [16]

Para los trompos asimétricos existe un diagrama a través del cual se relaciona cada estado de rotación con los casos límites de los niveles de energía del trompo simétrico prolata y oblata. Para designar los niveles de energía de rotación se utiliza la notación de King, Hainer y Cross la cual denomina cada nivel como  $J_{K-1, K+1}$ . Estos subíndices están basados en los límites anteriormente citados: prolata ( $K=K_{-1}$ ) y oblata ( $K_{+1}$ ). La ventaja de esta notación es que ya lleva implícita la simetría de cada nivel permitiendo así una aplicación inmediata de las reglas de selección. [18]

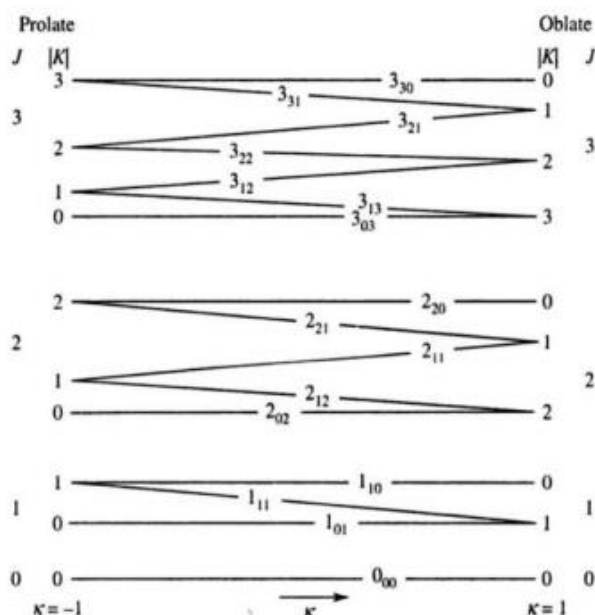


Figura 2: Diagrama de correlación. Fuente: [18]

En el lado izquierdo del diagrama de la Figura 2, la energía de rotación aumenta con J y K mientras que, en el lado derecho, disminuye con K. El centro representa la parte asimétrica, cuyos niveles previamente degenerados se dividen en valores de K- y K+. [18]

El grado de asimetría se evalúa a través del **parámetro de asimetría de Ray**:

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

Puede tomar valores comprendidos entre -1 y +1, correspondiendo con las situaciones límite.

Las **reglas de selección** se obtienen al buscar los elementos no nulos de la matriz del momento dipolar, por lo que  $\Delta J = 0, \pm 1$  y  $\Delta M = 0, \pm 1$ . Además, es condición necesaria que la molécula tenga momento dipolar eléctrico permanente ( $\mu \neq 0$ ) para que exista espectro de rotación [15]. A partir de la deducción de  $\Delta J$ , surge la clasificación de las transiciones por **ramas**:

- Rama R con  $\Delta J = +1$
- Rama Q con  $\Delta J = 0$
- Rama P con  $\Delta J = -1$

Para los complejos de pirrol con Ne, se predicen transiciones de la rama R y de la rama Q.

Surgen unas **reglas nuevas** debido a las restricciones en los cambios permitidos para  $K_{-1}$  y  $K_{+1}$ , las cuales se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1: Reglas de selección

Componente del momento dipolar	Transiciones permitidas
$\mu_a$	$ee \leftarrow eo$ $oo \leftarrow oe$
$\mu_b$	$ee \leftarrow oo$ $eo \leftarrow oe$
$\mu_c$	$ee \leftarrow oe$ $oo \leftarrow eo$

Donde e hace referencia a la paridad y o a la imparidad de los pseudonúmeros cuánticos. [18]

El **momento dipolar** posee generalmente componentes sobre los tres ejes principales de inercia, por lo que las **transiciones permitidas** esperadas son de tipo a, b y c. [16]

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

No obstante, esta primera aproximación del rotor asimétrico no es cierta. En realidad, los núcleos están unidos por fuerzas de recuperación finitas, lo que hace que los ángulos y distancias de enlace varíen a causa de la **distorsión centrífuga** provocada por la rotación. Consecuentemente, se incrementan los momentos de inercia y disminuyen las constantes de rotación, lo que conlleva una reducción de energía entre los niveles de rotación. [18]

El efecto asociado a la distorsión centrífuga será mayor cuanto menores sean las constantes de fuerza de los enlaces. Provoca el aumento de la longitud de enlace de la molécula con J debido al aumento de la velocidad de rotación de la molécula y, consecuentemente, el aumento de la fuerza centrífuga. La fuerza restauradora, que es contraria a la fuerza centrífuga, impide el alargamiento del enlace. Viene dada por la ley de Hooke: [16]

$$F_r = -k(x - x_0)$$

Por lo tanto, se incluyen términos de corrección de este efecto en el hamiltoniano debidos a esta nueva aproximación denominada **modelo del rotor semirrígido**.

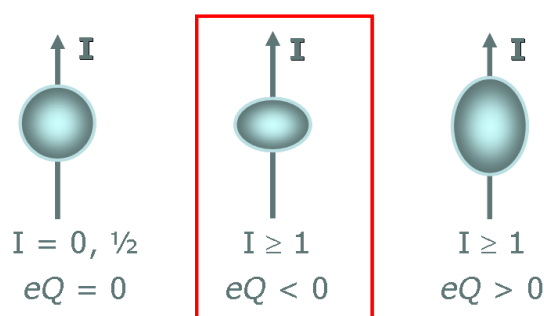
#### 4.1.2. Acoplamiento de cuadrupolo nuclear

Los núcleos poseen un momento angular de spin  $I$  cuya magnitud viene dada por:

$$|I| = \frac{h}{2\pi} \cdot \sqrt{I(I+1)}$$

Donde el número cuántico  $I$  es un número entero o semientero que depende de la composición y estructura de los núcleos.

Cuando el momento angular de espín nuclear se acopla al momento angular de rotación  $J$ , da lugar a una estructura hiperfina en el espectro de rotación. Para ello, es necesario que el núcleo posea un número cuántico  $I \geq 1$  y, por tanto, una distribución no esférica de su carga, que da lugar a un momento de cuadrupolo nuclear  $eQ$  (Figura 3). Este núcleo con cuadrupolo posee una energía potencial que depende de la orientación del cuadrupolo respecto al campo. En las transiciones de rotación con estructura hiperfina se ponen de manifiesto niveles discretos cuyo origen son dichas orientaciones que están cuantizadas. La interacción entre el momento de cuadrupolo  $eQ$  y el gradiente de campo eléctrico  $q$  produce el acoplamiento entre  $I$  y  $J$  dando un momento angular total  $F$ . Surge un nuevo número cuántico asociado a  $F$  que toma los valores  $J+I, J+I-1, \dots, |J-I|$  y su proyección  $M_F$ .



**Figura 3:** Esquema con diferentes distribuciones de carga nuclear. El rectángulo con línea roja muestra la distribución no esférica de carga del núcleo de  $^{14}\text{N}$ .

Las reglas de selección para las transiciones de rotación son  $\Delta I = 0, \Delta J = 0, \pm 1$  y  $\Delta F = 0, \pm 1$ . Son las mismas que para el rotor rígido, pero incluyen la condición de que el spin nuclear permanezca constante durante la transición. El número cuántico de la proyección del momento angular ya no es  $M$ , sino  $M_F$ . [19] [20]

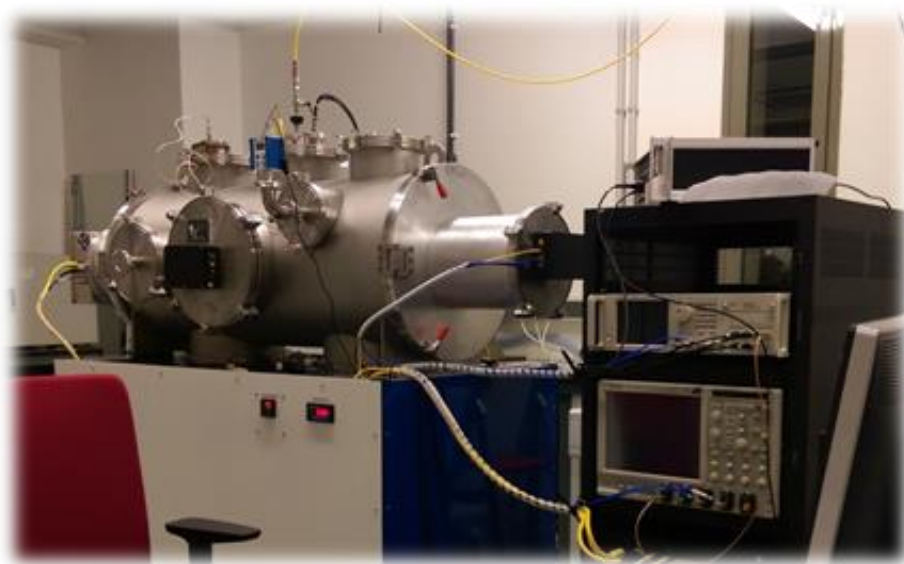
Los complejos objeto de estudio tienen un núcleo de  $^{14}\text{N}$  cuyo número cuántico  $I = 1$  y  $eQ < 0$  (Figura 3). Se espera, por tanto, observar una estructura hiperfina de acoplamiento de cuadrupolo nuclear en el espectro de rotación. A pesar de que esta estructura hiperfina añade una complicación adicional al análisis del espectro, constituye una herramienta única en la identificación inequívoca de las diferentes especies observadas. Del análisis de la estructura hiperfina se obtienen las **constantes de acoplamiento de cuadrupolo nuclear**  $\chi_{gg}$  ( $g=a, b, c$ ) cuyos valores están relacionados con el gradiente de campo eléctrico ( $q_{gg}$ ) en el núcleo cuadrupolar ( $\chi_{gg} = eQq_{gg}$ ) y, por tanto, con el entorno electrónico alrededor del  $^{14}\text{N}$ .

#### 4.1.3. Técnica experimental

El espectro de rotación utilizado en la identificación de los complejos Pyr-Ne y Pyr-Ne<sub>2</sub> se obtuvo durante la realización del Trabajo Fin de Grado "Espectros de rotación en jets supersónicos: complejo pirrol...piridina" de Beatriz Torres [21], mediante un espectrómetro de microondas de

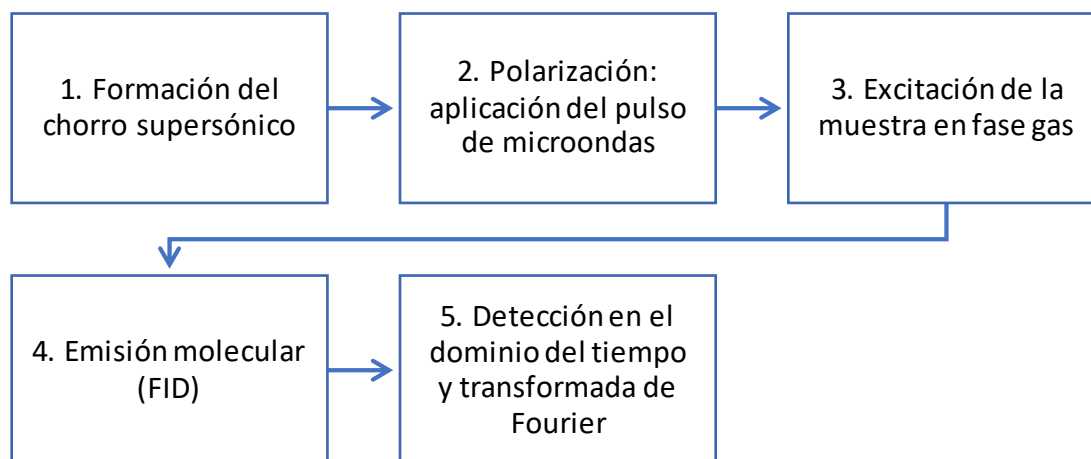
banda ancha con transformada de Fourier (FTMW) en jet supersónico y con excitación multifrecuencia (*chirped-pulse*) (Figura 4). La técnica es conocida como Chirped Pulse Fourier Transform microwave spectroscopy (CP-FTMW) [22]. Mediante el sistema de inyección del espectrómetro se introdujo pirrol y piridina en el tanque del espectrómetro. Ambas moléculas son líquidas y muy volátiles, por lo que, al arrastrarlas con el gas portador (Ne) para formar el jet supersónico pasan a estar en fase gaseosa. En este trabajo se detectaron diferentes especies: complejo pirrol-piridina, piridina, pirrol, piridina-agua, pirrol-agua, dímero de pirrol, el complejo piridina-Ne y el complejo piridina-Ne<sub>2</sub>. Sin embargo, no se estudió la posible interacción entre el pirrol y el neón.

La técnica CP-FTMW se basa en la excitación de un intervalo de 2 a 8 GHz a partir de un pulso multifrecuencia (*chirped-pulse*). A medida que disminuye el tamaño de las moléculas, el espectro aparece a frecuencias más altas. El "*chirped pulse*" es creado mediante generadores de onda arbitraria. Una vez amplificado, interacciona con la muestra molecular expandida supersónicamente en una cámara de vacío. La señal resultante es amplificada y digitalizada en un osciloscopio digital. [23] [24]



**Figura 4:** Espectrómetro CP-FTMW utilizado en la obtención del espectro. Universidad de Valladolid.

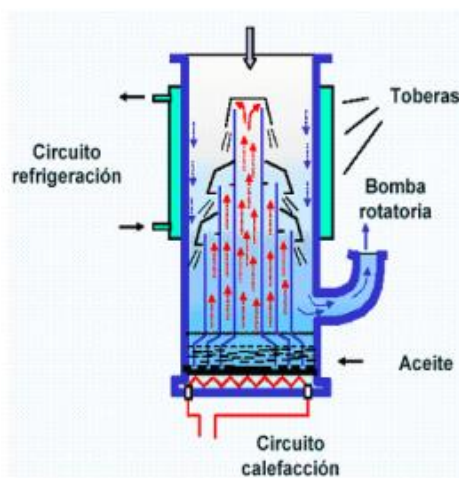
En la Figura 5 se muestra el esquema de funcionamiento del espectrómetro CP-FTMW.



**Figura 5:** Esquema de funcionamiento del espectrómetro CP-FTMW.

**1. Formación del jet supersónico:** se abre la válvula de inyección durante 0,1-1 ms para formar el jet supersónico en la cámara de expansión. Las presiones de empuje varían de 1 a 5 bar.

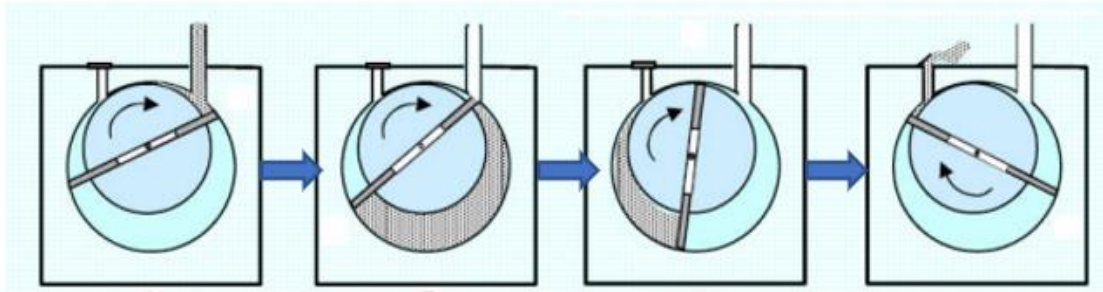
La formación del jet supersónico se lleva a cabo mediante la expansión adiabática de una muestra diluida en un gas portador. Son necesarias dos cámaras unidas por una tobera. En la primera cámara se encuentra el gas portador, es decir, el Ne a 1-5 bar y temperatura ambiente. La segunda cámara se encuentra a  $10^{-6}$  mbar, lo que genera una gran diferencia de presión entre ambas cámaras. El vacío de esta cámara se consigue mediante un sistema de dos bombas: una difusora (Figura 6) y otra rotatoria primaria (Figura 7). [27]



**Figura 6:** Esquema de la bomba difusora. Fuente: [27]

En la bomba difusora, las moléculas de gas son arrastradas hacia abajo mediante colisiones con moléculas de vapor de aceite y, posteriormente, son liberadas a través de una boca de descarga.

Tiene un rango de trabajo que oscila entre los  $10^{-6}$  y  $10^{-7}$  mbar. No obstante, para su correcto funcionamiento, es necesaria una bomba rotatoria primaria como apoyo [26]. La bomba rotatoria opera a presión atmosférica. Está formada por un espacio cilíndrico dentro del cual gira otro cilindro de menor tamaño. Se producen 4 operaciones: succión, transporte, compresión y emisión. Se alcanzan presiones de hasta  $10^{-3}$  mbar. Un problema que presenta es el reflujo de gas en la zona de compresión. [26]



**Figura 7:** Procesos de la bomba rotatoria. Fuente: [26]

Para formar el chorro supersónico, es necesario abrir la válvula de inyección para generar la expansión adiabática. De este modo las moléculas en expansión entran en una región sin colisiones. En un chorro supersónico, la relación de presiones es:

$$G > \left( \frac{P_0}{P_r} \right)$$

Siendo G un valor crítico que depende de la naturaleza del gas portador y de la relación entre las capacidades caloríficas a presión y volumen constante.

La velocidad viene dada por la siguiente expresión:

$$M = \frac{\text{velocidad de flujo}}{\text{velocidad del sonido en el medio de propagación}}$$

Siendo M la velocidad, cuyo valor para la tobera es de 1 y para la segunda cámara es mucho mayor que la unidad.

El número de colisiones disminuye a medida que avanza la expansión y la temperatura y la densidad del gas disminuye con la distancia. Las colisiones del chorro con el gas son frontales y originan la zona de disco de Mach, que es perpendicular a la dirección del flujo. En la zona de flujo isentrópico, las partículas viajan a mayor velocidad que el sonido, por lo que no hay sonido. En ella se produce la interacción espectroscópica. Cuanto mayor sea esta zona, más alejado estará el disco de choque central. Las dimensiones de la zona van a depender del cociente  $(P_0/P_r)$ . En la Figura 8 se muestra un esquema con las distintas zonas del jet supersónico.



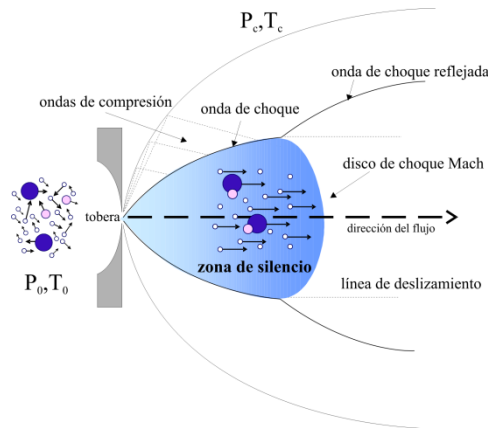


Figura 8: Esquema de un jet supersónico. Fuente [5]

El efecto que ejerce la expansión supersónica sobre la energía interna de las moléculas es la conversión en energía cinética, produciendo un enfriamiento muy fuerte. Una de las ventajas de usar el jet supersónico es que sólo se van a ver en el espectro las líneas asociadas a las transiciones de los niveles más bajos (los poblados) ya que su temperatura es de 1-2 K. La anchura de línea espectral se debe a varios factores, entre ellos la presión. Otra ventaja es la reducción de esta anchura debido a la ausencia de colisiones en la expansión.

**2 y 3. Polarización y excitación:** se aplica el pulso multifrecuencia o *chirped pulse* creado en el generador de onda arbitraria (Arbitrary Waveform Generator, AWG) durante  $4 \mu\text{s}$  con una frecuencia de muestreo de 20 GS/s. Barre linealmente todo el rango de frecuencias de 2 a 8 GHz a gran velocidad. A continuación, el pulso es amplificado con un amplificador de estado sólido de 20 W. El pulso multifrecuencia amplificado es transmitido a la cámara de vacío por una antena.

**4 y 5. Emisión molecular y transformada de Fourier:** la emisión se produce de forma espontánea cuando se detiene el pulso de polarización. Las moléculas emiten radiación coherente a las frecuencias de resonancia (*free induction decay* o FID). Tras un retardo de  $2 \mu\text{s}$ , se registra la señal de la emisión molecular en el dominio del tiempo durante  $40 \mu\text{s}$  utilizando un osciloscopio digital. Para obtener la señal en el dominio de frecuencias se aplica la transformada de Fourier mediante un programa informático. Para conseguir una relación señal-ruido adecuada, se registran un número elevado de espectros, en nuestro caso un total de 1100000 fids. [25]

En cada ciclo de inyección de muestra se adquieren 4 espectros de rotación de banda ancha con el fin de reducir el consumo de muestra y aumentar la sensibilidad.

#### 4.2. Química cuántica

La **ecuación de Schrödinger** independiente del tiempo para un sistema molecular, se puede descomponer en una parte electrónica y en otra nuclear:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

$$\hat{H} = \hat{H}_{elec} + \hat{H}_N$$

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum \bar{v}_i^{-2} - \sum_A \sum_i \frac{z_A}{r_{iA}} + \sum_i \sum_{j>1} \frac{1}{r_{ij}}$$

$$\hat{H}_N = -\frac{1}{2} \sum_A \frac{1}{M_A} \bar{v}_A^2 + \sum_A \sum_{B>A} \frac{z_A z_B}{r_{AB}}$$

La **aproximación de Born-Oppenheimer** permite eliminar el término de la energía cinética de los núcleos, haciendo que la repulsión internuclear ( $V_{NN}$ ) sea constante. Por lo tanto,  $V_{NN}$  se suma después y se trabaja únicamente con el Hamiltoniano electrónico.

La ecuación de Schrödinger electrónica es la siguiente:

$$\hat{H}_{elec} \Psi_{elec} = E_{elec} \Psi_{elec}$$

Y la energía total se expresa como:

$$U = E_{elec} + V_{NN}$$

A partir de la aproximación de Born-Oppenheimer se desarrolla el concepto de **superficie de energía potencial (SEP)**. Expresa la energía del sistema en función de parámetros geométricos.

$$E = E(R)$$

Donde R simboliza el conjunto de coordenadas o variables geométricas del sistema.

Se trata de una hipersuperficie ya que para n variables se necesita un espacio de dimensión  $n+1$  para representarla.

Presenta las siguientes características:

- Los mínimos de los valles corresponden con las estructuras de equilibrio.
- A partir de la diferencia de altura entre los mínimos de reactivos y productos, se obtiene la energética de la reacción.
- Un camino de reacción de mínima energía entre reactivos y productos pasa por una montaña.
- El punto de mayor energía del camino de reacción corresponde con la estructura del estado de transición
- A partir de la altura y del perfil alrededor del estado de transición, se obtienen las constantes cinéticas.

- La forma del valle de reactivos determina la estructura vibracional.

La resolución de la ecuación electrónica no se puede realizar de forma exacta salvo para sistemas de un único electrón, debido al término de repulsión interelectrónica. Para poder resolverla de forma aproximada, se introduce el método lineal de variaciones. En este método se expresa la función de onda de prueba como una combinación lineal de funciones de base  $\phi$ .

$$\begin{aligned}\phi &= C_1 \cdot \phi_1 + C_2 \cdot \phi_2 + \dots + C_n \cdot \phi_n \\ &= \sum_i c_i \cdot \phi_i\end{aligned}$$

La energía se expresa como:

$$\bar{E} = \frac{\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} = \frac{\sum_i \sum_j c_i c_j H_{ij}}{\sum_i \sum_j c_i c_j S_{ij}}$$

Donde  $H_{ij}$  son los elementos de matriz del operador Hamiltoniano en la base  $[\phi_i]$  y  $S_{ij}$  las integrales de solapamiento. Se describen como:

$$\begin{aligned}H_{ij} &= \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle = \int \phi_i^* \hat{H} \phi_j d\tau \\ S_{ij} &= \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \int \phi_i^* \phi_j d\tau\end{aligned}$$

Según el **Teorema Variacional**, la energía obtenida con una función de prueba cualquiera aporta un valor de energía superior a la energía exacta del valor fundamental del sistema ( $E_0$ ). Consecuentemente, es necesario disminuir dicha energía imponiendo la condición del mínimo. Esta condición implica derivar e igualar a cero para obtener un sistema de  $n$  ecuaciones lineales homogéneo, cuyas incógnitas son los coeficientes  $c_i$ . Para que  $c_i$  sea distinto de 0 es necesario anular el determinante secular.

$$\sum_i c_i (H_{ki} - \bar{E} \cdot S_{kj}) = 0$$

$$|H_{ki} - \bar{E} \cdot S_{kj}| = 0$$

La solución del determinante secular mediante el cálculo de sus valores propios ( $E_i$ ) proporciona los valores de energía del sistema y las funciones de onda a través de los coeficientes  $c_i$ .

#### 4.2.1. Métodos de la Química Computacional

Los métodos computacionales están basados en el estudio de sistemas moleculares a través de softwares que calculan sus propiedades. El programa informático utiliza teorías y modelos de la química teórica, los cuales tiene integrados.

Se dividen en dos grandes categorías: la mecánica molecular y la mecánica cuántica.

Los modelos de la **mecánica molecular** no tienen en cuenta ningún efecto cuántico ni la energía electrónica, usan un modelo de bolas (átomos) y muelles (enlaces). Se basan en la evaluación de la energía mecánica implicada en la deformación molecular. Se trata de una aproximación muy simplificada.

Permiten estudiar la geometría molecular, la energía conformacional, las frecuencias de vibración y algunas magnitudes termodinámicas, pero de forma poco precisa y con fiabilidad limitada.

Los modelos de la **mecánica cuántica** difieren de los anteriores en el planteamiento del Hamiltoniano y/o en el cálculo de los elementos del determinante secular. Se clasifican en tres metodologías:

- a) Métodos semiempíricos: se desprecian algunos términos asociados a integrales o bien se obtiene el valor de la información experimental.
- b) Métodos *ab initio*: las integrales se resuelven mediante el uso de constantes universales. Se plantea un Hamiltoniano efectivo.
- c) Teoría del Funcional de la Densidad (DFT): están basados en la densidad electrónica.

Para el estudio del complejo pirrol-Ne y pirrol-Ne<sub>2</sub> se va a usar la metodología *ab initio* mayoritariamente y la Teoría del Funcional de la Densidad. [28]

#### **Métodos *ab initio***

Estos métodos se conocen también como “métodos a partir de los primeros principios”. Buscan resolver la ecuación de Schrödinger sin asumir parámetros externos y usando como herramienta fundamental la función de onda (Física Cuántica). Son matemáticamente rigurosos. Si los efectos cuánticos son relevantes, su información es muy precisa.

Las ventajas que presentan son su utilidad para un amplio rango de sistemas, la independencia respecto a los datos experimentales y la capacidad de calcular estados de transición y estados excitados. No obstante, su principal desventaja es su elevado coste en comparación con el resto de métodos de la mecánica molecular.

Estos métodos se aplican en sistemas que involucran transiciones electrónicas, sistemas que requieran gran exactitud, pequeños sistemas de decenas de átomos y moléculas sin información experimental disponible como es el caso de los complejos del presente estudio.

Se clasifican en 2 tipos:

- a) Métodos Hartree-Fock (HF): se tiene en cuenta la repulsión interelectrónica como un promedio para cada electrón con respecto al resto de electrones, de forma que se asume una distribución de carga inicial que se mejora por un procedimiento iterativo. Se debe a que no se puede calcular el término bielectrónico.
- b) Métodos post-HF: mediante procedimientos variacionales, perturbativos o agregados acoplados, incluyen la correlación electrónica.

Para el estudio de los complejos de pirrol con Ne se van a usar métodos post-HF.

Los **métodos post-HF** minimizan los errores con respecto a los métodos HF, ya que la principal fuente de error proviene de no tener en cuenta la interacción de los electrones de manera explícita, sino de hacerlo de forma promediada. Esta limitación se cuantifica a través de:

$$E_{\text{correlación}} = E_{\text{exacta}} - E_{\text{HF}}$$

El término correlación surge de la idea de que el movimiento de un electrón se ajusta con los movimientos del resto de electrones que forman el sistema. Cabe destacar que la magnitud absoluta de la energía de correlación es del orden del 1%. Sin embargo, puede dar lugar a importantes errores como se mencionó anteriormente.

Dentro de los métodos post-HF, se ha usado el **Método de Perturbaciones Moller-Plesset (MP)**. La correlación electrónica es tratada como una perturbación sobre la función HF.

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

$$\hat{H}_0 = \sum_i \hat{h}_{ii}$$

$$\hat{H}' = \hat{V}_{ee}$$

La energía y las funciones de onda se tratan como las soluciones aproximadas de la ecuación de Schrödinger. Se desarrollan la función de onda exacta y su energía incluyendo las correcciones de orden n:

$$\Psi(n), E(n)$$

$$\Psi = \lambda_0 \psi^{(0)} + \lambda_1 \psi^{(1)} + \dots = \sum_k \lambda_k \cdot \psi^{(k)}$$

$$E = \lambda_0 E^{(0)} + \lambda_1 E^{(1)} + \dots = \sum_k \lambda_k \cdot E^{(k)}$$

Al truncar estas series se consiguen distintos niveles de aproximación de perturbaciones:

- MP1 = HF
- **MP2: teoría de perturbaciones de segundo orden.** Este es el método usado en el presente estudio. La energía calculada a este nivel se aproxima más a la energía experimental que con el método HF.
- MPn: teoría de perturbaciones de orden n. [28]

### Teoría del Funcional de Densidad

Por otro lado, se han realizado cálculos basados en la Teoría del Funcional de Densidad (DFT). Tiene un alto grado de similitud con los cálculos Hartree-Fock de los métodos ab initio, pero su coste computacional es ligeramente inferior. [31]

Está basado en la densidad electrónica ( $\rho$ ) la cual sustituye a la función de onda  $\phi$  que depende de  $3N$  coordenadas (la densidad depende solo de 3). Por el Teorema de Hohenberg-Kohn, establece que la energía del estado fundamental es un funcional de la densidad electrónica, el cual se desconoce [28]:

$$E = E(\rho)$$

El objetivo de este método es asignar funcionales que relacionen la densidad electrónica con la energía. Todos los términos son funcionales de  $\rho$  a excepción de la repulsión internuclear.

Se puede desarrollar mediante un proceso iterativo que parte de una densidad inicial por Kohn-Sham. La idea es dividir el funcional de energía cinética en una parte que pueda ser calculada de forma exacta y en otra parte que introduzca un término de corrección:

$$E_{\text{DFT}}(\rho) = E_{\text{C}} + E_{\text{V}}(\rho) + E_{\text{J}}(\rho) + E_{\text{XC}}(\rho)$$

Donde  $E_{\text{C}}$  es la energía cinética,  $E_{\text{V}}$  es la energía potencial,  $E_{\text{J}}$  es la energía de Coulomb y  $E_{\text{XC}}$  es la energía de intercambio-correlación. [31]

La mayoría de los funcionales se diferencian en el tratamiento de la correlación y en la contribución de intercambio (funcional de intercambio-correlación). Existen dos tipos de métodos:

- a) Aproximación de la densidad local (LDA): asumen que la densidad varía muy lentamente con la posición.
- b) Métodos híbridos: incluyen una conexión exacta entre la energía de intercambio-correlación y el correspondiente potencial que enlaza al sistema interactuante y al no interactuante. Usa la fórmula de conexión adiabática (ACF).

#### 4.2.2. Funciones de base

Para llevar a cabo cualquiera de los métodos anteriores, hay que elegir un conjunto de funciones de base. Los orbitales moleculares,  $\phi$ , se expresan como la combinación lineal de funciones de base (orbitales atómicos).

Existen dos tipos de funciones: gaussianas y de Slater. [28]

Las funciones gaussianas (GTO) son el producto de dos gaussianas que forman otra cuyo centro es un punto intermedio entre las iniciales. El cálculo de las integrales es sencillo, pero aportan una descripción no muy correcta ya que se necesitan más funciones. Se usan para todo tipo de moléculas.

Las funciones de tipo Slater (STO) aportan una mejor descripción del comportamiento atómico, tanto a cortas como a largas distancias. Se usa para el estudio de moléculas pequeñas. El principal inconveniente es que el cálculo numérico de las integrales es costoso.

Se dividen en 3 categorías:

- a) STO-3G: son conjuntos de bases mínimas. Se construyen como combinación lineal de tres funciones simulando el comportamiento de un orbital STO. No obstante, pueden ser combinaciones de  $n$  gaussianas (STO- $n$ G).
- b) Split-valence o valencia desdoblada: se explican en profundidad las capas de valencia mientras que los orbitales del core se describen con bases mínimas. Dentro de esta categoría puede haber 2 tipos:
  - 6-31G: cada orbital interno está descrito mediante una única función resultado de la contracción de 6 gaussianas. Cada orbital de valencia es doble-zeta, es decir, consta de dos funciones. Una es una función gaussiana primitiva y la otra es la contracción de 3 gaussianas.
  - 6-311G: El orbital interno se describe de forma similar a 6-31G. Cada orbital de valencia es triple-zeta, es decir, consta de tres funciones. Dos funciones corresponden a gaussianas primitivas y la otra es la contracción de 3 gaussianas.
- c) Funciones de polarización: corresponden a un número cuántico angular superior. Describen con exactitud los cambios de densidad electrónica de un átomo en un entorno molecular. Dentro de esta categoría puede haber dos tipos:
  - 6-31G\* o 6-31G(d), indica que se añade un conjunto de funciones “d” para cada átomo pesado.
  - 6-31G\*\* o 6-31G(d,p), indica que además se añade un conjunto de funciones “p” para cada átomo de hidrógeno.

Para el estudio de los complejos de pirrol con Ne se realizarán tres tipos de cálculo. El primer método es de tipo post-Hf perturbativo de orden 2 (MP2) con la base 6-311++G(d,p) (**MP2/6-311++G (d,p)**).

El segundo método es MP2 con la base CC-pVTZ (**MP2/ CC-pVTZ**). Se trata de una base de Dunning y Huzinaga, al contrario que las explicadas anteriormente que eran bases de Pople. Implican la contracción de bases primitivas de tipo GTO no contraídas, las cuales Huzinaga había optimizado [39]. En concreto, la base CC-pVTZ, es de tipo triple-zeta. Las siglas CC significan “*correlation consistent*”. [38]

El tercer método es **B3LYP/ CC-pVTZ**. B3LYP se trata de uno de los funcionales más populares de la teoría DFT.



## 5. RESULTADOS

### 5.1. Resultados computacionales

Con el objetivo de facilitar el análisis del espectro de rotación, se han utilizado diferentes cálculos teóricos para obtener una primera estimación de las constantes de rotación y predecir el espectro de rotación en la región de 2 a 8 GHz.

La simulación del espectro teórico se obtiene a partir de las constantes de rotación, momentos dipolares y constantes de cuadrupolo proporcionados por los cálculos *ab initio* y de DFT implementados en el paquete de programas Gaussian09 [32]. A continuación, se exponen los resultados computacionales obtenidos para los complejos Pyr-Ne y Pyr-Ne<sub>2</sub>.

#### Pirrol-neón

Se partió de los resultados previos pirrol-Ar [14] para construir el complejo, ya que los complejos de anillos aromáticos con gases nobles presentan características espectrales y estructurales similares. Por lo tanto, se ha supuesto una geometría C<sub>s</sub> para el complejo pirrol-Ne, donde el átomo de Ne está encima del anillo y no en el plano.

La geometría se optimizó mediante los métodos MP2 con la base de funciones 6311++G(d,p) CC-pVTZ, B3LYP con la base CC-pVTZ y MP2 con la base CC-pVTZ integrados en el paquete de programas Gaussian09. Dichos valores se muestran en la Tabla 2.

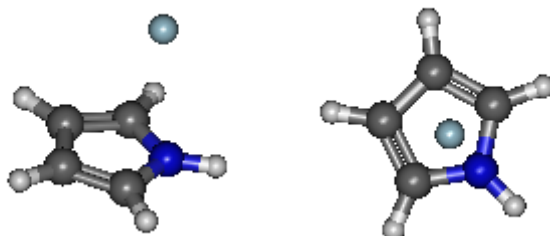
Tabla 2: Parámetros espectroscópicos teóricos del complejo pirrol-neón, obtenidos para diferentes niveles de cálculo teórico.

PARÁMETRO	MP2/6-311++G(d,p)	B3LYP/CC-pVTZ	MP2/CC-pVTZ
A <sup>a</sup> / MHz	4613.3	4694.4	4626.7
B/ MHz	2193.4	2198.6	2269.1
C/ MHz	2182.0	2176.5	2263.3
μ <sub>a</sub>  / D	0.5	0.6	0.5
μ <sub>b</sub>  / D	0.0	0.3	0.0
μ <sub>c</sub>  / D	1.9	1.8	1.9
χ <sub>aa</sub> / MHz	-2.37	-2.51	-2.29
χ <sub>bb</sub> / MHz	1.19	1.30	1.16
χ <sub>cc</sub> / MHz	1.18	1.21	1.13

<sup>a</sup>A, B, C son las constantes de rotación; μ<sub>a</sub>, μ<sub>b</sub>, μ<sub>c</sub> son los momentos dipolares; χ<sub>aa</sub>, χ<sub>bb</sub>, χ<sub>cc</sub> son las constantes de cuadrupolo nuclear

El pirrol-Ne es un trompo asimétrico cuasi prolata ya que sus tres constantes de rotación son distintas pero la B y la C son similares. Teniendo en cuenta las componentes de momento dipolar predichas, se espera observar espectro de tipo *c*.

A continuación, se muestra una figura con la geometría optimizada del complejo pirrol-neón, para el cálculo MP2/6-311++G(d,p):



**Figura 9:** Diferentes perspectivas de la estructura del complejo pirrol-Ne optimizada con el método MP2/6-311++G(d,p). La figura se ha realizado con el programa Gabedit.[33]

En el Anexo 1 se encuentran detalladas las coordenadas atómicas cartesianas del complejo pirrol-Ne a nivel MP2 con la base 6-311++G(d,p).

### **Pirrol-Ne<sub>2</sub>**

Se partió de los resultados previos de pirdina-Ne<sub>2</sub> [11] entre otros trabajos citados anteriormente. Por lo tanto, se supuso una simetría  $C_{2v}$  donde los átomos de Ne se encuentran uno por encima y otro por debajo del anillo.

Se han realizado los cálculos computacionales en Gaussian09 utilizando el método MP2 con las bases de funciones 6-311++G(d,p) y CC-pVTZ. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

De igual forma que el complejo de pirrol con un átomo de Ne, se trata de un trompo asimétrico cuasi prolata debido a la gran similitud de sus constantes de rotación B y C. En este caso, se espera observar espectro de tipo *b*.

Tabla 3: Parámetros espectroscópicos teóricos del complejo pirrol-neón2 (20) obtenidos para un nivel de cálculo MP2

PARÁMETRO	MP2/6311++G(d,p)	MP2/ CC-pVTZ
A <sup>a</sup> / MHz	4274.3	4354.4
B/ MHz	1033.5	1055.0
C/ MHz	1017.8	1041.3
μ <sub>a</sub>  / D	0.5	0.0
μ <sub>b</sub>  / D	1.9	2.0
μ <sub>c</sub>  / D	0.0	0.0
χ <sub>aa</sub> / MHz	-2.37	-2.37
χ <sub>bb</sub> / MHz	1.22	1.22
χ <sub>cc</sub> / MHz	1.16	1.16

<sup>a</sup>A, B, C son las constantes de rotación; μ<sub>a</sub>, μ<sub>b</sub>, μ<sub>c</sub> son los momentos dipolares; χ<sub>aa</sub>, χ<sub>bb</sub>, χ<sub>cc</sub> son las constantes de cuadrupolo nuclear.

A continuación, se muestra la estructura optimizada del complejo pirrol-Ne<sub>2</sub>, para el cálculo MP2/6-311++G(d,p):

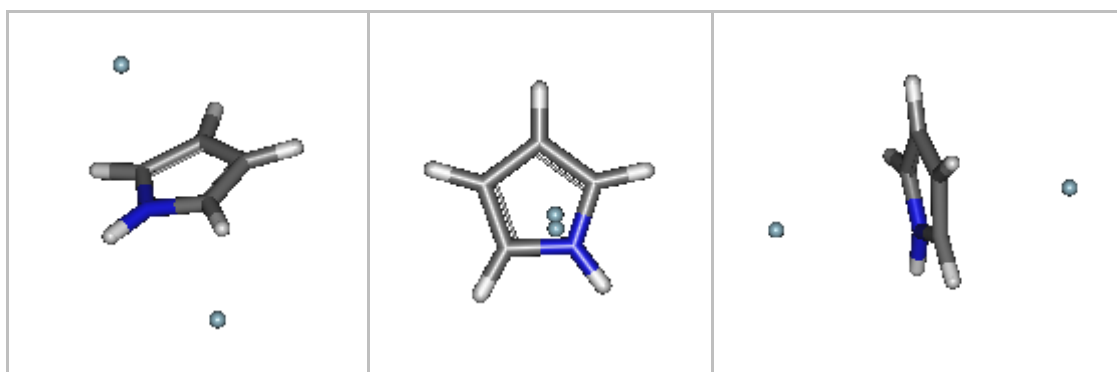


Figura 10: Diferentes perspectivas de la estructura del complejo pirrol-Ne<sub>2</sub> optimizada con el método MP2/6311++G(d,p). La figura se ha realizado con el programa Gabedit. [33]

En el Anexo 2 se encuentran detalladas las coordenadas atómicas cartesianas del complejo pirrol-Ne<sub>2</sub> a nivel MP2 con la base 6-311++G(d,p).

## 5.2. Análisis del espectro de rotación

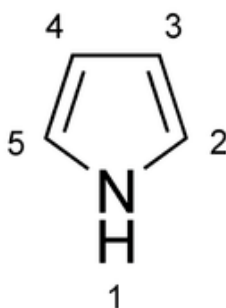
Como se ha mencionado con anterioridad, para la caracterización de los complejos de pirrol - neón, se partió del espectro de rotación obtenido en el Trabajo de Fin de Grado "Espectros de

rotación en jets supersónicos: complejo pirrol...piridina” [21]. Con el fin de facilitar la asignación del complejo piridina-pirrol, se identificaron las transiciones de las siguientes especies: piridina, pirrol, piridina-agua, pirrol-agua, dímero de pirrol, piridina-Ne y piridina-Ne<sub>2</sub>, y se eliminaron del espectro. Partiendo de este espectro, en el presente TFG se han asignado por primera vez las especies isotópicas <sup>13</sup>C y <sup>15</sup>N del pirrol en el intervalo de frecuencias de 2 a 8 GHz. Una vez eliminadas del espectro, en el espectro resultante (con menor densidad de líneas, Figura 12), se ha logrado identificar los complejos objeto de estudio: Pyr-Ne y Pyr-Ne<sub>2</sub>. En los siguientes apartados, se explica brevemente cómo se ha realizado la asignación de las transiciones de rotación a las especies observadas.

Cabe destacar que todas las especies observadas tienen un átomo de <sup>14</sup>N y, por tanto, muestran una **estructura hiperfina de cuadrupolo nuclear**, por lo que cada línea asociada a una transición se desdobra en varias líneas. La diferencia de frecuencia entre esas líneas sigue un patrón característico de una determinada transición y especie, que ha sido clave a la hora de asignar el espectro de rotación.

### Pirrol

Se han analizado los carbonos <sup>13</sup>C y el nitrógeno <sup>15</sup>N asociado a las transiciones  $1_{11} \leftarrow 1_{10}$  y  $2_{21} \leftarrow 2_{20}$  del monómero de pirrol (Figura 11). De la bibliografía, se han obtenido las constantes de rotación, los componentes del momento dipolar y las constantes de cuadrupolo para la especie parent, dos carbonos <sup>13</sup>C (2C y 3C) y para el nitrógeno (N) <sup>15</sup>N. En dicha publicación, se analizó el espectro de rotación a frecuencias más altas. No obstante, en este estudio se han analizado en el intervalo de 2 a 8 GHz por primera vez [34]. Normalmente se realizan los cálculos a partir de las constantes de rotación teóricas obtenidas de los cálculos ab initio, pero en este caso se predicen a partir de las experimentales usando el programa SPCAT [35] en un nuevo intervalo. *En el Anexo 3 se muestran las constantes de rotación, componentes del momento dipolar y constantes de cuadrupolo experimentales de las especies isotópicas del pirrol.*



**Figura 11:** Dibujo esquemático de la molécula de pirrol obtenido en ChemDraw.

La comparación de las transiciones de rotación predichas con las transiciones experimentales se realizó mediante el programa SVIEW [35]. Los resultados obtenidos, correspondientes a las líneas teóricas y experimentales de las especies isotópicas y la especie parent para las

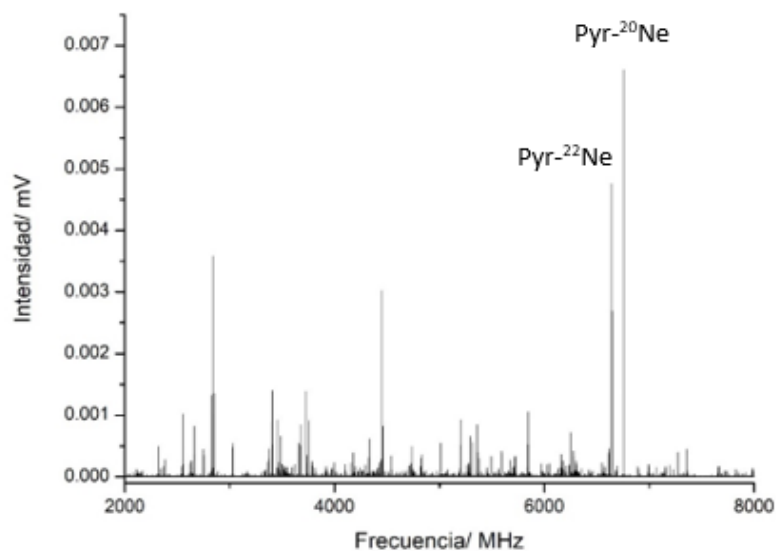
transiciones  $2_{21} \leftarrow 2_{20}$  y  $1_{11} \leftarrow 1_{10}$  se muestran en el Anexo 4. En la Tabla 4 se encuentran las frecuencias medidas para los  $^{13}\text{C}$  y  $^{15}\text{N}$  del pirrol.

Tabla 4: Transiciones experimentales de las especies isotópicas y de la especie parent para el pirrol.

TRANSICIÓN $1_{11} \leftarrow 1_{10}$	FRECUENCIA EXPERIMENTAL/ MHz	TRANSICIÓN $2_{21} \leftarrow 2_{20}$	FRECUENCIA EXPERIMENTAL/ MHz
<b>2C</b>	4413.9500 4414.4125 4414.7500 4414.9875 4415.1750 4415.9750	<b>2C</b>	4290.8250 4290.9625
<b>3C</b>	4328.4375 4328.8250 4329.2500 4329.4375 4329.6375 4330.4500	<b>3C</b>	-
<b>N</b>	4324.7750	<b>N</b>	4017.5375
<b>PARENT</b>	4468.2250 4468.6375 4469.0750 4469.2125 4469.4500 4470.2750	<b>PARENT</b>	4341.6969 4341.9500 4342.4125 4342.8150 4343.0420 4343.2968 4343.7477

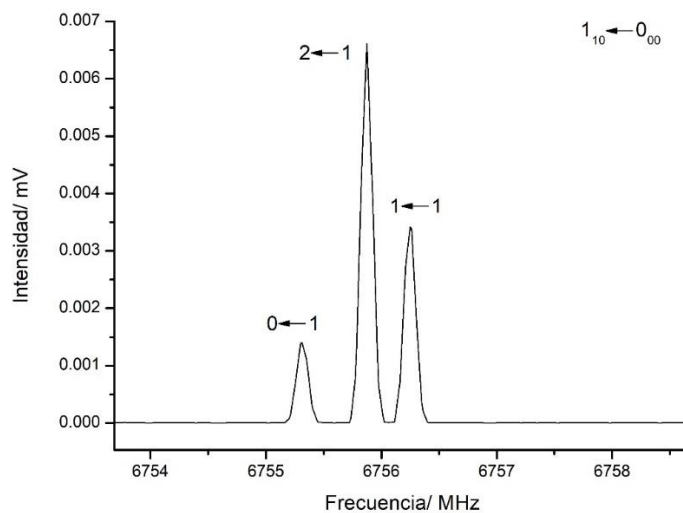
### Pirrol-neón

Mediante el uso del programa informático SPCAT [35], se predijeron las transiciones del complejo pirrol-Ne en el intervalo de frecuencias de 2 a 8 GHz. Una vez eliminadas las líneas de las especies isotópicas del pirrol, en el espectro resultante (Figura 12) se identificaron dos transiciones de rotación con una estructura hiperfina de cuadrupolo nuclear compatible con la transición de tipo c  $1_{10} \leftarrow 0_{00}$  de los isotopólogos pirrol- $^{20}\text{Ne}$  y pirrol- $^{22}\text{Ne}$ .



**Figura 12:** Espectro de rotación de 2 a 8 GHz una vez eliminadas las líneas de la piridina-pirrol, piridina y complejos, pirrol, dímero de pirrol, pirrol-H<sub>2</sub>O y especies isotópicas de pirrol.

En la Figura 13 se muestra la estructura hiperfina de acoplamiento de cuadrupolo nuclear para la transición  $1_{10} \leftarrow 0_{00}$  del complejo pyr-<sup>20</sup>Ne.



**Figura 13:** Estructura hiperfina de acoplamiento de cuadrupolo nuclear para la transición  $1_{10} \leftarrow 0_{00}$  del complejo pirrol -<sup>20</sup>Ne.

En la Tabla 5 se muestran las frecuencias teóricas y experimentales, así como la separación entre las componentes hiperfinas para la transición  $1_{10} \leftarrow 0_{00}$  del complejo pirrol-Ne.

Tabla 5: Transición 110-000 para las especies isotópicas pirrol-neón 20 y pirrol-neón 22.

<b>TRANSICIÓN DE ROTACIÓN <math>1_{10} \leftarrow 0_{00}</math></b>			
<b>Frecuencia TEÓRICA Pyr-Ne<sup>22</sup> /MHz</b>	6794.6776	6795.2102	6795.5653
Separación teórica en MHz entre las componentes hiperfinas para Pyr-Ne <sup>22</sup>	<b>0.53</b>	<b>0.36</b>	
<b>Frecuencia Pyr-Ne<sup>22</sup> /MHz</b>	6642.0125	6642.5875	6642.9500
Separación experimental en MHz entre las componentes hiperfinas para Pyr-Ne <sup>22</sup>	<b>0.58</b>	<b>0.36</b>	
<b>Frecuencia Pyr-Ne<sup>20</sup> /MHz</b>	6755.3250	6755.8750	6756.2625
Separación experimental en MHz entre las componentes hiperfinas para Pyr-Ne <sup>22</sup>	<b>0.55</b>	<b>0.39</b>	

Siguiendo un procedimiento similar al anterior, se asignaron más transiciones de tipo c, 2 de la rama R y el resto de la rama Q. A continuación, se realizó un ajuste de las frecuencias medidas mediante el programa SPFIT [35] de acuerdo con el siguiente Hamiltoniano:

$$H = H_R + H_{CD} + H_Q$$

donde  $H_R$ ,  $H_C$  y  $H_Q$  son las contribuciones de rotación, distorsión centrífuga y cuadrupolo <sup>14</sup>N al Hamiltoniano total H. Debido a que es un trompo asimétrico cuasi prolate, se elige la reducción de tipo s de Watson y la representación de tipo I'. [38] Los valores de los parámetros espectroscópicos experimentales obtenidos en el ajuste se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6: Parámetros espectroscópicos experimentales del complejo pirrol-neón

PARÁMETRO	Pirrol- <sup>20</sup> Ne	Pirrol- <sup>22</sup> Ne
A <sup>a</sup> /MHz	4654.5351(79) <sup>d</sup>	4652.7303(91)
B /MHz	2101.6602(85)	1990.1468(98)
C /MHz	2099.3830(90)	1988.3705(10)
$\chi_{aa}$ /MHz	-2,4880(21)	-2,4903(24)
$(\chi_{bb} - \chi_{cc})$ /MHz	[0.01] <sup>e</sup>	[0.01] <sup>e</sup>
D <sub>J</sub> /kHz	31.11(13)	28.42(15)
D <sub>JK</sub> /kHz	136.13(38)	124.52(37)
D <sub>K</sub> /kHz	-142.22(15)	-129.86(16)
$\sigma^b$ / kHz	19.4	22.5
N <sup>c</sup>	48	51

<sup>a</sup>A, B y C son las constantes de rotación;  $\chi_{aa}$ ,  $\chi_{bb}$  y  $\chi_{cc}$  son las constantes de cuadrupolo; D<sub>J</sub>, D<sub>JK</sub>, D<sub>K</sub> son constantes de distorsión. <sup>b</sup>Desviación RMS del ajuste. <sup>c</sup>Número de componentes hiperfinas ajustadas. <sup>d</sup>Error estándar en unidades del último dígito. <sup>e</sup>Valor fijado al predicho por el cálculo *ab initio* MP2/6-311++G(d,p).

A continuación, se identificaron las especies isotópicas de <sup>13</sup>C y <sup>15</sup>N en el espectro de rotación para la transición de  $1_{10} \leftarrow 0_{00}$ . En este caso, para los carbonos 13 se observa un mismo patrón de estructura hiperfina de cuadrupolo nuclear mientras que el nitrógeno 15 no lo tiene, ya que su espín nuclear es menor que 1. Se han asignado 5 transiciones, cuatro correspondientes a los carbonos 13 y una correspondiente al nitrógeno 15. La visualización del espectro se realizó en SWIEV. Algunas de las componentes de las transiciones son tan débiles que no se pudieron asignar. Cabe destacar que los carbonos 13, 1-4 y 2-3, aparecen a la misma frecuencia. Esto se debe a la existencia de un plano de simetría en el complejo que hace que sean equivalentes.

Todas las transiciones de rotación de la especie parent y las especies isotópicas para pyr-Ne, se encuentran detalladas en el Anexo 5.

### Pirrol-neón<sub>2</sub>

Una vez eliminadas del espectro las líneas correspondientes al complejo Pyr-Ne, se encontraron cuatro transiciones intensas de tipo b de la rama R: 111-000, 212-101, 504-414 y 404-313 y otras menos intensas de tipo b de la rama Q: 110-101, 211-202, 312-303, 413-404 y 514-505 para la especie más abundante de Pyr-Ne<sub>2</sub>, pirrol-<sup>20</sup>Ne<sup>20</sup>Ne. En el espectro también se detectaron las



líneas correspondientes a las especies isotópicas menos abundantes de pirrol-<sup>20</sup>Ne<sup>22</sup>Ne y pirrol-<sup>22</sup>Ne<sup>22</sup>Ne. Las frecuencias de las líneas medidas se encuentran recogidas en los Anexos 8, 9 y 10.

Las frecuencias experimentales de las tres especies isotópicas se ajustaron con el programa SPFIT [35] de acuerdo con el siguiente Hamiltoniano:

$$H=H_R+H_{CD}+H_Q$$

donde  $H_R$ ,  $H_C$  y  $H_Q$  son las contribuciones de rotación, distorsión centrífuga y cuadrupolo nuclear <sup>14</sup>N al Hamiltoniano total H. [38]

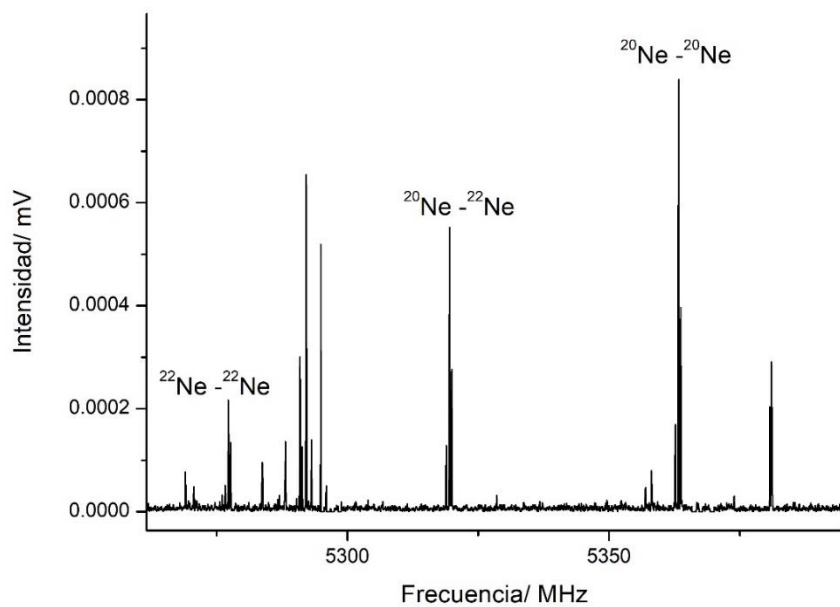
Debido a que es un trompo asimétrico cuasi prolata, se elige la reducción de tipo S de Watson y la representación de tipo I<sup>r</sup>. [38]. Los valores obtenidos de los parámetros espectroscópicos experimentales se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 7: Parámetros espectroscópicos experimentales del complejo pirrol-neón2

PARÁMETRO	Pirrol- <sup>20</sup> Ne <sup>20</sup> Ne	Pirrol- <sup>20</sup> Ne <sup>22</sup> Ne	Pirrol- <sup>22</sup> Ne <sup>22</sup> Ne
A <sup>a</sup> /MHz	4408.6350(48) <sup>d</sup>	4403.9363(38)	4398.9482(89)
B /MHz	965.0400(39)	925.3615(32)	887.2426(12)
C /MHz	954.7953(18)	915.7300(15)	878.3730(41)
$\chi_{aa}$ /MHz	-2,631(12)	-2,6393(87)	-2,719(26)
$\chi_{bb}$ /MHz	1.365(16)	1.364(13)	1.415(41)
$\chi_{cc}$ /MHz	1.267(16)	1.275(13)	1.305(41)
D <sub>J</sub> /kHz	4.564(11)	4.289(93)	-
D <sub>JK</sub> /kHz	19.47(82)	18.98(69)	-
$\sigma^b$ / kHz	12,8	10,7	31,2
N <sup>c</sup>	35	38	20

<sup>a</sup> A, B y C son las constantes de rotación;  $\chi_{aa}$ ,  $\chi_{bb}$  y  $\chi_{cc}$  son las constantes de cuadrupolo; D<sub>J</sub> y D<sub>JK</sub> son constantes de distorsión centrífuga. <sup>b</sup> Desviación RMS del ajuste. <sup>c</sup> Número de componentes hiperfinas ajustadas. <sup>d</sup> Error estándar en unidades del último dígito.

En la Figura 14 se puede ver la transición  $1_{11} \leftarrow 0_{00}$  de las tres especies isotópicas señaladas y su perfil de intensidades.



**Figura 14:** Transiciones de rotación  $1_{11} \leftarrow 0_{00}$  de  $\text{pyr-}^{20}\text{Ne}^{20}\text{Ne}$ ,  $\text{pyr-}^{20}\text{Ne}^{22}\text{Ne}$  y  $\text{pyr-}^{20}\text{Ne}^{22}\text{Ne}$ .

## 6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### *-Intensidades espectrales inusualmente altas en las especies isotópicas con $^{22}\text{Ne}$*

En el espectro del complejo de pirrol con dos átomos de neón, aparece un **perfil de intensidades** inusual para las especies isotópicas que contienen  $^{22}\text{Ne}$ , como pirrol- $^{22}\text{Ne}$  o pirrol- $^{20}\text{Ne}^{22}\text{Ne}$  y pirrol $^{22}\text{Ne}^{22}\text{Ne}$ . Teniendo en cuenta que los isótopos  $^{20}\text{Ne}$  y  $^{22}\text{Ne}$  tienen unas abundancias naturales de aproximadamente 91% y 9%, respectivamente, se esperaría una intensidad mucho menor en las transiciones de rotación correspondientes a especies isotópicas con  $^{22}\text{Ne}$ . Sin embargo, se observan transiciones con una intensidad similar o ligeramente menor a la de las especies con  $^{20}\text{Ne}$  (figuras 12 y 14). Este enriquecimiento significativo de los isotopólogos más pesados en la expansión molecular puede explicarse en términos de un cuasi-equilibrio térmico provocado por la disociación y posterior re-formación de los dímeros y trímeros en la expansión molecular. [33] Este comportamiento se ha observado igualmente en el complejo piridina- $\text{Ne}_2$  [11] y en otros complejos como  $^{20}\text{Ne}_2\text{Ar}$ ,  $^{22}\text{Ne}^{20}\text{NeAr}$ , and  $^{22}\text{Ne}_2\text{Ar}$

### *-Estructura: constantes de rotación y constantes de distorsión centrífuga*

Se han determinado las **constantes de rotación experimentales** de las diferentes especies isotópicas de Pyr-Ne y Pyr- $\text{Ne}_2$ . A partir de estas constantes, se ha podido confirmar que el dímero Pyr-Ne es un trompo asimétrico cuasi prolata con el átomo de Ne situado por encima del plano del pirrol y que el trímero Pyr- $\text{Ne}_2$  presenta una simetría  $C_{2v}$  con los átomos de Ne ubicados uno a cada lado del plano del anillo.

La comparación de las constantes de rotación experimentales (Tablas 6 y 7) con las predichas teóricamente (Tablas 2 y 3) pone de manifiesto que el cálculo a nivel MP2 con la base 6-311++G(d,p) es el que más se acerca a la estructura experimental con desviaciones máximas de 4% y 7% en la constante de rotación B de los complejos Pyr-Ne y Pyr- $\text{Ne}_2$ , respectivamente. Las constantes de rotación experimentales B y C son las que más se desvían de los valores teóricos en ambos complejos.

Se han determinado tres **constantes de distorsión centrífuga experimentales** para el Pyr-Ne y dos para el Pyr- $\text{Ne}_2$ . Cabe destacar que en el complejo Pyr-Ne, las tres constantes de distorsión  $D_J$  como  $D_{JK}$ ,  $D_K$ , son de un orden de magnitud superior a las obtenidas para el complejo Pyr-Ar (Tabla 8), lo que indica una mayor flexibilidad del sistema molecular Pyr-Ne. Esta tendencia se ha observado también en los complejos de piridina con diferentes gases nobles. Al pasar de piridina-Kr [9] a piridina-He [13], las constantes de distorsión centrífuga aumentan considerablemente debido a las superficies de energía potencial más planas y a las masas reducidas más pequeñas de las vibraciones de van der Waals. En el caso del complejo pirrol- $\text{Ne}_2$  los valores de las constantes de distorsión ( $D_J = 4.564(11)$  y  $D_{JK} = 19.47(82)$  kHz) son similares a los obtenidos para la piridina- $\text{Ne}_2$  ( $D_J = 3.617(2)$  y  $D_{JK} = 18.09(2)$  kHz).

Tabla 8: Comparación de los parámetros espectroscópicos experimentales del Pyr-Ne y el Pyr-Ar.

PARÁMETRO	Pirrol-Ne <sup>a</sup>	Pirrol-Ar <sup>b</sup>	Pirrol <sup>c</sup>
A /MHz	4654.5351(79)	4601.423(4)	9130.610±0.013
B /MHz	2101.6602(85)	1355.701(1)	9001.343±0.013
C /MHz	2099.3830(90)	1355.070(1)	4532.083±0.013
$\chi_{aa}$ /MHz	-2.4880(21)	-2.581(3)	-2.704(4)
D <sub>J</sub> /MHz	0.03111(13)	0.00475(2)	-0.00990±0.07
D <sub>JK</sub> /MHz	0.13613(38)	0.02503(1)	-0.00893±0.08
D <sub>K</sub> /MHz	-0.14222(15)	-0.02612(8)	-0.00980±0.09

<sup>a</sup>Este trabajo. <sup>b</sup>Complejo pirrol-Ar. [14] <sup>c</sup>Monómero de pirrol. [34]

#### -Acoplamiento de cuadrupolo nuclear

Se ha obtenido información adicional de la estructura a través de las **constantes de acoplamiento de cuadrupolo nuclear <sup>14</sup>N experimentales**. Los valores de las constantes obtenidas para los isotópologos de los complejos Pyr-Ne y Pyr-Ne<sub>2</sub> son muy similares a los del monómero del pirrol (Tabla 8), lo que sugiere que el gradiente de campo eléctrico en el átomo de N es el mismo en el complejo que en el pirrol. Igualmente, se han encontrado valores similares de las constantes de cuadrupolo en el dímero Pyr-Ar (Tabla 8).

#### -Fuerzas de interacción

Teniendo en cuenta las estructuras *ab initio* MP2 de los complejos objeto de estudio, podemos decir de forma cualitativa que existen dos fuerzas de atracción que influyen en la ubicación del átomo de neón: las fuerzas de dispersión y las fuerzas de polarización. Las fuerzas de polarización se maximizan en regiones de alto potencial electrostático, por tanto, éstas se encuentran principalmente en el plano del anillo. Sin embargo, las fuerzas de dispersión favorecen interacciones con un mayor número de átomos y se maximiza en sitios por encima del anillo aromático. El efecto de dispersión es, por tanto, la interacción dominante al colocar el gas noble sobre el anillo. La interacción de dipolo inducido por neón es pequeña y únicamente afina su colocación. [39]

## 7. CONCLUSIONES

1. Los complejos de van der Waals de pirrol-Ne y pirrol-Ne<sub>2</sub> se han generado por primera vez en un jet supersónico y caracterizado por espectroscopía de microondas de alta resolución en el intervalo de frecuencias de 2 a 8 GHz. Estos resultados complementan los estudios previos sobre **interacciones no-covalentes en complejos de van der Waals** formados por compuestos aromáticos-gas noble<sub>n</sub> (n=1,2).

2. Se han detectado cinco especies en abundancia natural en el jet supersónico: Pyr-<sup>20</sup>Ne, Pyr-<sup>22</sup>Ne, Pyr-<sup>20</sup>Ne<sup>20</sup>Ne, Pyr-<sup>20</sup>Ne<sup>22</sup>Ne y Pyr-<sup>22</sup>Ne<sup>22</sup>Ne y se han determinado sus constantes de rotación, constantes de distorsión centrífuga y constantes de acoplamiento de cuadrupolo nuclear <sup>14</sup>N. El patrón de estructura hiperfina de cuadrupolo nuclear constituye una herramienta única en la asignación de las transiciones de rotación e identificación de las diferentes especies.

3. Se ha realizado la optimización de la geometría de los complejos pirrol-Ne y pirrol-Ne<sub>2</sub> utilizando diferentes métodos de cálculo DFT y *ab initio* con el objetivo de facilitar el análisis del espectro de rotación. La comparación de las constantes de rotación experimentales con las teóricas permite comprobar la validez de los modelos teóricos.

Se pretende en un futuro realizar un análisis más detallado de la estructura de los complejos observados y determinar experimentalmente la distancia del átomo de neón al anillo aromático. Igualmente, se pretende ampliar los cálculos teóricos utilizando otros niveles de teoría y otras funciones de base que reproduzcan mejor las constantes de rotación experimentales y las interacciones de dispersión entre el anillo aromático y el gas noble. En resumen, estas primeras experiencias abren nuevas perspectivas para la generación y caracterización de complejos de van der Waals en fase gas, aportando información relevante sobre su estructura y propiedades moleculares.

## 8. REFERENCIAS

- [1] J. Martínez, C. Iriando. Química 121345 “Fuerzas intermoleculares: Interacciones de Van der Waals. Enlace de hidrógeno. Fuerzas intermoleculares y propiedades físicas. Aplicaciones a sistemas biológicos.”. OCW 2013
- [2] Peter A. Kollman “Noncovalent Interactions” *Accounts of Chemical Research*, 1977 *10* (10), 365-371.
- [3] Bernabé Ballesteros Ruiz “Espectroscopia láser en jet supersónico de toluidinas y sus complejos de van der Waals con halometanos” Volumen 102 de Tesis doctorales Tesis, Universidad de Castilla-La Mancha.
- [4] Laura Delgado Téllez de Cepesa “Estudios teóricos de interacciones débiles moleculares” Memoria para optar al grado de Doctor, Facultad de Farmacia, Universidad Complutense de Madrid, 2012.
- [5] Dra. Raquel Sánchez Martín “Espectros de rotación en Jets Supersónicos: Complejos con Enlace de Hidrógeno” Memoria para optar al grado de Doctor, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid, Junio 2005.
- [6] Escudero, Daniel & Frontera, Antonio & Quiñero, David & Deyà, Pere. (2008). “Interplay between cation- $\pi$  and hydrogen bonding interactions”. *Chemical Physics Letters*. 456. 257–261. 10.1016/j.cplett.2008.03.028.
- [7] Assimo Maris, Walther Caminati, Paolo G. Favero “Bond energy of complexes of neon with aromatic molecules: rotational spectrum and dynamics of pyridine-neon”. *ChemComm*, 1998.
- [8] Biagio Velino, Walther Caminati “Fourier transform microwave spectrum of pyridine-neon” *Journal of Molecular Spectroscopy* 251 (2008) 176–179.
- [9] T.D. Klots, T. Emilsson, R.S. Ruoff, H.S. Gutowsky “Microwave Spectra of Noble Gas-Pyridine Dimers: Argon-Pyridine and Krypton-Pyridine” *J. Phys. Chem.* 1989, 93, 1255-1261.
- [10] Margarita Albertí “Rare Gas-Benzene-Rare Gas Interactions: Structural Properties and Dynamic Behavior” *J. Phys. Chem. A* 2010, 114, 2266–2274.
- [11] Luca Evangelisti, Laura B. Favero, Barbara M. Giuliano, Shouyuan Tang, Sonia Melandri, Walther Caminati “Microwave Spectrum of [1,1]-Pyridine-Ne<sub>2</sub>”, *J. Phys. Chem. A* 2009, 113, 14227–14230.
- [12] J.M Hollas, D. Phillips “Jet Spectroscopy and Molecular Dynamics” Ed. Springer Science & Business Media, cap. 1.
- [13] Chackree Tanjaroon, Wolfgang Jäger “High-resolution microwave spectrum of the weakly bound helium-pyridine complex” *J. Chem. Phys.* 127, 034302 (2007); doi: 10.1063/1.2751186.

- [14] Robert K. Bohn, Kurt W. Hillig, II, Robert L. Kuczkowski "Pyrrole-Argon: Microwave spectrum, structure, dipole momento, and  $^{14}\text{N}$  Quadrupole Coupling Constants" J. Phys. Chem. 1989, 93, 3456-3459.
- [15] Apuntes asignatura Química Física II. Espectroscopía molecular: espectros de rotación. Universidad de Valladolid. Curso 2019-20.
- [16] A. Requena, J. Zúñiga, "Espectroscopía", Ed. Pearson Educación, 2004, cap. 7 y 8, 151-177, 181-208.
- [17] W. Gordy and L. Cook, "Microwave Molecular Spectra". New York, 1984.
- [18] Luis A. Leal Puertas "Espectros de milimétricas e interacciones de cuadrupolo nuclear en clorofluoroetilenos. Construcción de un espectrómetro de microondas con transformadas de Fourier: primeras experiencias" Memoria para optar al grado de Doctor en Ciencias, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid, 1994.
- [19] C. TOWNES AND A. SCHAWLOW, "Microwave Spectroscopy," McGraw-Hill, New York, 1955.
- [20] H. M. Foley, "Note on the nuclear electric Quadrupole spectrum of a homonuclear diatomic molecular in a magnetic field phys", 1947.
- [21] Beatriz Torres "Espectros de rotación en jets supersónicos: complejo pirrol...piridina" Trabajo de Fin de Grado, curso 2018-19, Universidad de Valladolid.
- [22] J. L. Neill, S. T. Shipman, L. Alvarez-Valtierra, A. Lesarri, Z. Kisiel, B. H. Pate "Rotational Spectroscopy of Iodobenzene and Iodobenzene-Neon with a direct digital 2-8 GHz chirped pulse Fourier transform microwave spectrometer," J. Mol. Spec., vol. 269, pp. 21-29, 2011.
- [23] Gordon G. Brown, Brian C. Dian, Kevin O. Douglass, Scott M. Geyer, Steven T. Shipman, Brooks H. Pate "A broadband Fourier transform microwave spectrometer based on chirped pulsed excitation" 2008.
- [24] S. Mata, I. Peña, C. Cabezas, J.C. López, J.L. Alonso "A broadband Fourier-transform microwave spectrometer with laser ablation source: The rotational spectrum of nicotinic acid" 280.91-10.1019/j.jms.2012.08.004.
- [25] Sönske Oswald, Martin A. Suhm, Stéphane Coussan "Incremental NH stretching downshift trough stepwise nitrogen complexation of pyrrole: a combined jet expansion and matriz isolation study" Phys. Chem Chem Phys. 201921, 1277-1284.
- [26] D.R. Miller, "Atomic and Molecular Beam Methods" (Ed. G. Scoles, D. Bassi, U. Buck, D.C. Laine), Oxford University Press, cap 2, 1988.
- [27] Universidad de Buenos Aires. Departamento de Física. Técnicas de vacío. [http://materias.df.uba.ar/l4ba2017c2/files/2012/07/vacio\\_lab04\\_Acha.pdf](http://materias.df.uba.ar/l4ba2017c2/files/2012/07/vacio_lab04_Acha.pdf) Accedido en abril de 2020.

- [28] Carmen Barrientos. Simulaciones Computacionales en Química. Mecánica molecular. Universidad de Valladolid. Curso 2019-20.
- [29] M.I. Nicolás Vázquez, E. Marín Chiñas, F.M. Castro Martínez, R. Miranda Ruvalcaba, “Algunos aspectos básicos de la Química Computacional” UNAM, pp. 43-45.
- [30] Ira N. Levine, “Química Cuántica” Ed. Pearson Education, 2001, página 554.
- [31] Carmen Barrientos. Simulaciones Computacionales en Química. Estructura y propiedades moleculares. Universidad de Valladolid. Curso 2019-20.
- [32] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski and D. J. Fox, *Gaussian 09 Revis. E.01*, 2010.
- [33]: A.R. ALLOUCHE, Gabedit - A graphical user interface for computational chemistry softwares, *Journal of Computational Chemistry*, 32 (2011) 174-182. DOI: 10.1002/jcc.21600
- [34] L. Nygaard, J.T. Nielsen, J. Kirchheiner, G. Maltesen, J. Rastrup-Andersen, O. Sorensen “Microwave spectra of isotopic pyrroles. Structure, dipole moment and <sup>14</sup>N quadrupole constants of pyrrole” *Journal of Molecular Structure*, Elsevier Publishing Company, 1968.
- [35] H. M. Pickett, “The Fitting and Prediction of Vibrationrotation Spectra with Spin Interactions”, *J. Mol. Spectrosc.*, vol. 148, pp. 3371.377, 1991.
- [36] Kisiel, PROSPE-Programs for Rotational spectroscopy, *Spectrosc. from Sp.*, 2001, 91–106.
- [37] *International Reviews in Physical Chemistry*, Vol. 24, No. 2, April–June 2005, 301–338.
- [38] J. K. G. Watson, in *Vibrational spectra and structure, vol.6. A series of advances*, 1977, pp. 1–89.]
- [39] Simone I. E. Vulto, Sieglinde Neerken, Robert J. W. Louwe, Michiel A. de Baat, Jan Amesz, and Thijs J. Aartsma “Excited-State Structure and Dynamics in FMO Antenna Complexes from Photosynthetic Green Sulfur Bacteria” *J. Phys. Chem. A* 1998, 102, 10630-10635.



## 9. ANEXOS

Anexo 1: Coordenadas atómicas cartesianas del complejo pirrol-Ne a nivel MP2 con la base 6-311++G(d,p).

ÁTOMO	NÚMERO ATÓMICO	X	Y	Z
1	6	-0.689318	1.126732	0.384981
2	6	-1.008256	0.711727	-0.900328
3	6	-1.008252	-0.711108	-0.900805
4	6	-0.689470	-1.126963	0.384269
5	7	-0.498200	-0.000369	1.146651
6	1	-0.258764	-0.000694	2.126587
7	1	-0.582928	2.114300	0.809943
8	1	-1.216479	1.363589	-1.737350
9	1	-1.217123	-1.362404	-1.738104
10	1	-0.582799	-2.114808	0.808517
11	10	2.581384	0.000026	-0.197362

Anexo 2: Coordenadas atómicas cartesianas del complejo pirrol-Ne<sub>2</sub> a nivel MP2 con la base 6-311++G(d,p).

ÁTOMO	NÚMERO ATÓMICO	X	Y	Z
1	6	-0.004120	-0.150559	1.128274
2	6	-0.009081	1.171948	0.707587
3	6	-0.000794	1.166313	-0.715164

ÁTOMO	NÚMERO ATÓMICO	X	Y	Z
4	6	0.008964	-0.159485	-1.125244
5	7	0.006721	-0.940495	0.004660
6	1	0.012809	-1.949327	0.008670
7	1	-0.007483	-0.584372	2.117760
8	1	-0.017629	2.037202	1.355840
9	1	-0.001755	2.026406	-1.370313
10	1	0.017869	-0.601205	-2.111189
11	10	3.292169	-0.322955	0.002705
12	10	-3.294236	-0.328500	-0.003316

Anexo 3: constantes de rotación, componentes del momento dipolar y constantes de cuadrupolo teóricas de las especies isotópicas del pirrol. Fuente: [24]

Parámetro	<sup>13</sup> C <sub>2</sub>	<sup>13</sup> C <sub>3</sub>	<sup>15</sup> N	PARENT
A/ MHz	9021.879±0.012	9099.129±0.009	9131.09±0.002	9130.61±0.013
B/ MHz	8892.736±0.012	8803.137±0.009	8807.26±0.002	9001.343±0.013
C/ MHz	4477.737±0.012	4473.678±0.009	4482.47±0.002	4532.083±0.013
μ <sub>A</sub> /D	0.94	1.59	1.74	1.74
μ <sub>B</sub> /D	1.46	0.70	-	-
χ <sub>aa</sub> /MHz	1.28	1.41	-	1.45
χ <sub>bb</sub> /MHz	1.38	1.25	-	1.21
χ <sub>cc</sub> /MHz	-2.66	-2.66	-	-2.66

Anexo 4: Carbonos 13, nitrógeno 15 y especie parent asociados a las transiciones  $2_{21} \leftarrow 2_{20}$  y  $1_{11} \leftarrow 1_{10}$  del pirrol.

TRANSICIÓN $2_{21} \leftarrow 2_{20}$	Frecuencia teórica/ MHz	Separación componentes hiperfinas/ MHz	Frecuencia experimental/ MHz	Separación componentes hiperfinas/ MHz
<b>2C</b>	4287.6634			
	4287.8920	0.23	-	-
	4288.3035	0.41	-	-
	4288.7463	0.44	-	-
	4288.9923	0.25	4290.8250	-
	4289.1577	0.17	4290.9625	0.1375
	4289.6323	0.47	-	-
<b>3C</b>	4047.1126			
	4047.3645	0.25		
	4047.8177	0.45	-	-
	4048.2197	0.40	-	-
	4048.4431	0.22		
	4048.673	0.23	-	-
4049.1481	0.48			
<b>N</b>	4018.4723	-	4017.5375	-
<b>PARENT</b>	4341.7286		4341.6969	
	4341.9875	0.26	4341.9500	0.25
	4342.4536	0.47	4342.4125	0.46
	4342.8434	0.39	4342.8150	0.40
	4343.0599	0.22	4343.0420	0.23
	4343.3094	0.25	4343.2968	0.25
	4343.7849	0.48	4343.7477	0.45

TRANSICIÓN $1_{11} \leftarrow 1_{10}$	Frecuencia teórica/ MHz	Separación componentes hiperfinas/ MHz	Frecuencia experimental/ MHz	Separación componentes hiperfinas/ MHz
<b>2C</b>	4413.9890		4413.9500	
	4414.4030	0.41	4414.4125	0.46
	4414.7870	0.38	4414.7500	0.34
	4415.0240	0.24	4414.9875	0.24
	4415.2010	0.18	4415.1750	0.19
	4415.9840	0.78	4415.9750	0.80
<b>3C</b>	4328.4815		4328.4375	
	4328.8565	0.38	4328.8250	0.39
	4329.2795	0.42	4329.2500	0.43

<b>TRANSICIÓN</b> <b>111←110</b>	<b>Frecuencia</b> <b>teórica/</b> <b>MHz</b>	<b>Separación</b> <b>componentes</b> <b>hiperfinas/ MHz</b>	<b>Frecuencia</b> <b>experimental/</b> <b>MHz</b>	<b>Separación</b> <b>componentes</b> <b>hiperfinas/ MHz</b>
	4329.4190 4329.6545 4330.4765	0.14 0.24 0.82	4329.4375 4329.6375 4330.4500	0.19 0.20 0.81
<b>N</b>	4324.7900	-	4324.7750	-
<b>PARENT</b>	4468.2925 4468.6550 4469.0905 4469.2000 4469.4535 4470.2875	0.36 0.44 0.11 0.25 0.83	4468.2250 4468.6375 4469.0750 4469.2125 4469.4500 4470.2750	0.41 0.44 0.14 0.24 0.82

Anexo 5: Transiciones asociadas a las especies isotópicas del complejo pirrol-<sup>20</sup>Ne y pirrol-<sup>22</sup>Ne.

CONSTANTES DE ROTACIÓN		A	B	C	TRANSICIÓN 110 ← 000 predicción / MHz	Separación teórica componentes hiperfinas/MHz	Predicción – Δfrecuencias (39) / MHz	TRANSICIÓN 110 ← 000 experimental / MHz	Separación experimental componentes hiperfinas/MHz
Ne (20)	C1	4555.034	2188.222	2165.060	6719.5022 6720.0348 6720.3899	0.53 0.36	6680.5022 6681.0348 6681.3899	6689.6943 6690.2618 6690.6482	0.56 0.386
	C2	4559.353	2179.279	2164.764	6723.5252 6724.0578 6724.4129	0.53 0.36	6684.5252 6685.0578 6685.4129	6693.2949 6693.8379 6694.2200	0.54 0.38
	C3	4559.354	2179.273	2164.770	6723.5322 6724.0648 6724.4199	0.53 0.36	6684.5322 6685.0648 6685.4199	6693.2949 6693.8379 6694.2200	0.54 0.38
	C4	4555.035	2188.222	2165.056	6719.4992 6720.0318 6720.3869	0.53 0.36	6680.4992 6681.0318 6681.3869	6689.6943 6690.2618 6690.6482	0.56 0.386
	N	4559.443	2179.632	2178.843	6738.2860	-	6699.2860	-	-
	PARENT	4613.277	2193.413	2181.959	6794.6442 6795.1768 6795.5319	0.53 0.36	6755.6442 6756.1768 6756.5319	6755.3075 6755.8725 6756.2557	0.56 0.38

CONSTANTES DE ROTACIÓN		A	B	C	TRANSICIÓN 110 ← 000 predicción / MHz	Separación teórica componentes hiperfinas/ MHz	Predicción – Δfrecuencias (33) / MHz	TRANSICIÓN 110 ← 000 experimental / MHz	Separación experimental componentes hiperfinas/ MHz
Ne (22)	C1	4552.246	2070.071	2049.866	6601.5202 6602.0528 6602.4079	0.53 0.36	6568.5202 6569.0528 6569.4079	- 6577.1100 6577.4897	- - 0.38
	C2	4556.263	2061.992	2049.311	6604.9822 6605.5148 6605.8699	0.53 0.36	6571.9822 6572.5148 6572.8699	6579.8300 6580.3971 6580.7748	0.57 0.38
	C3	4556.264	2061.986	2049.316	6604.9882 6605.5208 6605.8759	0.53 0.36	6571.9882 6572.5208 6572.8759	6579.8300 6580.3971 6580.7748	0.57 0.38
	C4	4552.248	2070.071	2049.863	6601.5192 6602.0518 6602.4069	0.53 0.36	6568.5192 6569.0518 6569.4069	- 6577.1100 6577.4897	- - 0.38
	N	4556.592	2063.084	2061.793	6618.3850	-	6585.385	-	-
	PARENT	4610.383	2075.438	2065.761	6675.5522 6676.0848 6676.4399	0.53 0.36	6642.5522 6643.0848 6643.4399	6642.0117 6642.5751 6642.9568	0.56 0.38

Anexo 6: Frecuencias medidas para el complejo pirrol-<sup>20</sup>Ne

TRANSICIÓN $J' (K_{-1}, K_{+1}) \leftarrow J'' (K_{-1}, K_{+1})$	F'	F''	FRECUENCIA EXPERIMENTAL/ MHz	EXPERIMENTAL- CALCULADA/ MHz	
414 $\leftarrow$ 404	3	3	2540,0806	0,0736	
	5	5	2540,0806	0,0446	
313 $\leftarrow$ 303	2	2	2545,6169	0,0356	
	4	4	2545,6169	-0,0321	
	3	3	2545,8428	0,00037	
212 $\leftarrow$ 202	2	1	2548,9882	0,00710	
	2	3	2549,4335	0,00796	
	1	1	2549,6044	-0,0198	
	3	3	2549,8360	-0,00279	
	2	2	2550,2383	0,0131	
	3	2	2550,6374	-0,00112	
	1	2	2550,8630	-0,00531	
	111 $\leftarrow$ 101	1	0	2551,7965	-0,00468
		2	2	2552,5487	-0,0116
	0	1	2552,7308	-0,0350	
	1	2	2552,9282	0,00731	
	2	1	2553,2975	-0,00923	
	1	1	2553,6741	0,00674	
202 $\leftarrow$ 110	2	1	5845,1357	0,0116	
	2	2	5845,5046	-0,00524	

<b>TRANSICIÓN</b> <b><math>J' (K_{-1}, K_{+1}) \leftarrow J'' (K_{-1}, K_{+1})</math></b>	<b>F'</b>	<b>F''</b>	<b>FRECUENCIA</b> <b>EXPERIMENTAL/ MHz</b>	<b>EXPERIMENTAL-</b> <b>CALCULADA/ MHz</b>
	3	2	5846,3168	0,00721
	1	0	5847,3191	-0,0136
110 $\leftarrow$ 001	0	1	6755,3115	0,0136
	2	1	6755,8765	-0,00167
	1	1	6756,2503	-0,01191
424 $\leftarrow$ 413	3	3	7644,4666	0,0361
	5	5	7644,4666	-0,0584
	4	4	7644,8526	-0,0399
322 $\leftarrow$ 312	3	2	7652,0824	0,00668
	2	2	7652,0842	0,00661
	3	2	7652,0844	0,00678
	2	2	7652,0844	0,00671
	3	4	7652,2935	0,00304
	4	4	7652,2935	0,00306
322 $\leftarrow$ 312	2	3	7652,9167	0,01811
221 $\leftarrow$ 211	1	1	7657,3733	-0,01154
	3	3	7658,0485	0,00453
	3	2	7658,4491	0,01873
	2	1	7658,6227	-0,00620
	2	3	7658,8534	0,00970
	2	2	7659,2512	0,0211
220 $\leftarrow$ 212	1	1	7664,1681	-0,0288



<b>TRANSICIÓN <math>J' (K_{-1}, K_{+1}) \leftarrow J'' (K_{-1}, K_{+1})</math></b>	<b>F'</b>	<b>F''</b>	<b>FRECUENCIA EXPERIMENTAL/ MHz</b>	<b>EXPERIMENTAL- CALCULADA/ MHz</b>
	1	2	7664,8512	0,0112
	2	1	7665,4302	-0,0108
321 $\leftarrow$ 313	3	2	7665,7342	0,00270
	4	4	7666,0125	0,0584
	3	3	7666,5883	-0,00180

Anexo 7: Frecuencias medidas para el complejo Pirrol-<sup>22</sup>Ne

<b>TRANSICIÓN <math>J' (K_{-1}, K_{+1}) \leftarrow J'' (K_{-1}, K_{+1})</math></b>	<b>F'</b>	<b>F''</b>	<b>FRECUENCIA EXPERIMENTAL/ MHz</b>	<b>EXPERIMENTAL- CALCULADA/ MHz</b>
414 $\leftarrow$ 404	4	4	2652,2788	-0,0444
	5	5	2652,2788	0,0688
	5	4	2652,9825	-0,0765
313 $\leftarrow$ 303	3	4	2656,1074	0,0103
	2	2	2656,7202	0,0543
	4	4	2656,7202	-0,0134
212 $\leftarrow$ 202	2	1	2659,2462	-0,00003
	2	3	2659,6994	0,00839
	1	1	2659,8850	-0,00490
	3	3	2660,1085	0,00381
	2	2	2660,5126	0,0211
	3	2	2660,9084	0,00322

<b>TRANSICIÓN <math>J' (K_{-1}, K_{+1}) \leftarrow J'' (K_{-1}, K_{+1})</math></b>	<b>F'</b>	<b>F''</b>	<b>FRECUENCIA EXPERIMENTAL/ MHz</b>	<b>EXPERIMENTAL- CALCULADA/ MHz</b>
	1	2	2661,1369	0,00180
111 $\leftarrow$ 101	1	0	2661,5149	-0,00492
111 $\leftarrow$ 101	2	2	2662,2720	-0,00753
	0	1	2662,4590	-0,0262
	1	2	2662,6509	0,0104
	2	1	2663,0277	0,00109
	1	1	2663,4002	0,0126
202 $\leftarrow$ 110	1	1	5290,9484	0,00909
	2	2	5291,3259	0,000570
	3	2	5292,1352	0,00939
	1	1	5292,1352	-0,0494
	1	0	5293,1396	-0,0102
110 $\leftarrow$ 000	0	1	6642,0125	0,0118
	2	1	6642,5778	-0,00204
	1	1	6642,9562	-0,00971
423 $\leftarrow$ 414	5	5	7975,8843	-0,0287
	4	4	7976,2841	0,00330
322 $\leftarrow$ 312	3	2	7982,1985	0,0125
	2	2	7982,1985	0,0124
	3	4	7982,4179	0,0188
	4	4	7982,4179	0,0188
	2	3	7983,0510	0,0432

<b>TRANSICIÓN <math>J' (K_{-1}, K_{+1}) \leftarrow J'' (K_{-1}, K_{+1})</math></b>	<b>F'</b>	<b>F''</b>	<b>FRECUENCIA EXPERIMENTAL/ MHz</b>	<b>EXPERIMENTAL- CALCULADA/ MHz</b>
	3	3	7693,0510	0,0433
	4	3	7983,0510	0,0433
221 $\leftarrow$ 211	1	1	7986,5055	-0,0277
	3	3	7987,2007	0,00781
	3	2	7987,5914	0,0118
	2	1	7987,7548	-0,0235
	2	3	7987,9898	-0,00356
	2	2	7988,4033	0,0232
220 $\leftarrow$ 212	1	1	7991,8244	-0,0178
	3	3	7992,4918	-0,0251
321 $\leftarrow$ 313	3	2	7992,835	0,00212
	4	4	7993,0520	-0,00276
	3	3	7993,6922	0,000830
	4	3	7993,6922	0,000880
	2	3	7993,6922	0,000790
422 $\leftarrow$ 414	5	5	7993,6922	0,00983

Anexo 8: Frecuencias medidas para el complejo pirrol-<sup>20</sup>Ne-<sup>20</sup>Ne

TRANSICIÓN $J' (K_{-1}, K_{+1}) \leftarrow J'' (K_{-1}, K_{+1})$	F'	F''	FRECUENCIA EXPERIMENTAL/ MHz	EXPERIMENTAL- CALCULADA/ MHz
211 $\leftarrow$ 202	2	1	3462,9824	-0,00888
	2	3	3463,4630	0,00170
	1	1	3463,6716	-0,00255
	3	3	3463,8954	-0,00455
	2	2	3463,3096	0,00297
	3	2	3463,7486	0,00306
	1	2	3464,9902	0,00057
312 $\leftarrow$ 303	4	4	3479,2443	-0,02262
	3	3	3479,4694	-0,00029
413 $\leftarrow$ 404	3	3	3499,8020	0,0298
	5	5	3499,9015	0,0992
	4	4	3499,9015	-0,0185
110 $\leftarrow$ 101	1	0	3452,8062	0,00473
	2	2	3453,6004	-0,00542
	0	1	3543,8266	0,00130
	1	2	3453,9798	-0,00592
	2	1	3454,3974	0,00224
	1	1	3454,7715	-0,00353
514 $\leftarrow$ 505	4	4	3525,5500	-0,02151
	6	6	3525,5500	-0,0365

<b>TRANSICIÓN <math>J' (K_{-1}, K_{+1}) \leftarrow J'' (K_{-1}, K_{+1})</math></b>	<b>F'</b>	<b>F''</b>	<b>FRECUENCIA EXPERIMENTAL/ MHz</b>	<b>EXPERIMENTAL- CALCULADA/ MHz</b>
	5	5	3525,6500	-0,0104
404 $\leftarrow$ 313	4	3	4259,9196	0,00118
	5	4	4260,1751	0,00129
	3	2	4260,1751	-0,00473
111 $\leftarrow$ 000	0	1	5362,6959	0,00501
	2	1	5363,3049	-0,0003
	1	1	5363,7095	-0,00471
505 $\leftarrow$ 414	5	5	6198,9340	-0,00609
	4	3	6199,1083	0,00980
	6	5	6199,1083	0,00347
212 $\leftarrow$ 101	1	0	7271,7604	0,00108
	2	2	7272,3087	-0,00122
	3	2	7171,7178	0,00082
	2	1	7273,1002	0,00099
	1	1	7273,7308	-0,00205

Anexo 9: Frecuencias medidas para el complejo pirrol-<sup>20</sup>Ne-<sup>22</sup>Ne

TRANSICIÓN $J' (K_{-1}, K_{+1}) \leftarrow J'' (K_{-1}, K_{+1})$	F'	F''	FRECUENCIA EXPERIMENTAL/ MHz	EXPERIMENTAL- CALCULADA/ MHz
110 $\leftarrow$ 101	1	0	3487,1674	0,0729
	2	2	3487,9741	0,0780
	0	1	3488,1987	0,09438
	1	2	3488,3525	0,0653
	2	1	3488,7672	0,0762
	1	1	3489,1450	0,06277
	211 $\leftarrow$ 202	2	3	3497,2146
1		1	3497,4146	0,135
3		3	3497,6566	0,144
2		2	3498,0716	0,140
3		2	3498,5068	0,143
1		2	3498,7366	0,132
312 $\leftarrow$ 303		3	2	3511,1224
	3	4	3511,3892	0,203
	4	4	3512,0920	0,236
	3	3	3512,3144	0,245
	4	3	3512,9440	0,205
	2	3	3513,2310	0,257
	514 $\leftarrow$ 505	4	4	3555,6292
6		6	3555,6292	0,565

<b>TRANSICIÓN <math>J' (K_{-1}, K_{+1}) \leftarrow J'' (K_{-1}, K_{+1})</math></b>	<b>F'</b>	<b>F''</b>	<b>FRECUENCIA EXPERIMENTAL/ MHz</b>	<b>EXPERIMENTAL- CALCULADA/ MHz</b>
	5	5	3555,6292	0,481
615 $\leftarrow$ 606	6	6	3584,8139	0,677
	7	7	3584,8139	0,736
	5	5	3584,8139	0,746
404 $\leftarrow$ 313	4	3	3908,5404	-0,0981
	5	4	3908,7915	-0,0948
	3	2	3908,7915	-0,0975
111 $\leftarrow$ 000	0	1	5318,9250	0,0704
	2	1	5319,5419	0,0817
	1	1	5319,9465	0,0826
505 $\leftarrow$ 414	5	4	5767,6928	-0,450
	4	3	5767,8712	-0,419
	6	5	5767,8712	-0,428
212 $\leftarrow$ 101	1	0	7149,8838	0,04692
	2	2	7150,4168	0,0396
	2	1	7151,2213	0,0490
	1	1	7151,8514	0,0268

Anexo 10: Frecuencias medidas para el complejo pirrol-<sup>22</sup>Ne-<sup>22</sup>Ne

TRANSICIÓN $J' (K_{-1}, K_{+1}) \leftarrow J'' (K_{-1}, K_{+1})$	F'	F''	FRECUENCIA EXPERIMENTAL/ MHz	EXPERIMENTAL- CALCULADA/ MHz
110 $\leftarrow$ 101	1	0	3519,5424	0,00845
	2	2	3520,3972	0,0305
211 $\leftarrow$ 202	2	1	3528,4444	0,0103
	2	3	3528,8896	-0,02851
	1	1	3529,1277	-0,0168
	3	3	3529,3565	-0,0181
	2	2	3529,7714	-0,0174
	3	2	3530,2187	-0,0266
	1	2	3530,4913	-0,00790
312 $\leftarrow$ 303	2	2	3542,7074	-0,0186
	4	4	3542,7074	0,0645
	3	3	3542,9970	-0,00402
111 $\leftarrow$ 000	0	1	5276,6416	0,0336
	2	1	5277,2586	0,0118
	1	1	5277,6756	0,00282
212 $\leftarrow$ 101	1	0	7032,9573	-0,0798
	1	0	7033,0566	0,0196
	3	2	7034,0554	0,0297
	2	1	7034,4316	0,00747
	1	1	7035,0679	-0,00102