



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO FIN DE MÁSTER

Máster en Síntesis Orgánica e Industrial

**Microsolvatación de tienilmetilamina y
furfurilmetilamina mediante espectroscopía de rotación
en chorro supersónico.**

Autor: Michael Maroto de Vega

Tutor/es: Dr. Alberto E. Lesarri Gómez

Cotutor: Marcos Juanes San José

Índice

	Págs.
1. RESUMEN/ABSTRACT	3
2. INTRODUCCIÓN	4-33
2.1. Objetivos y plan de trabajo	4-5
2.2. Interés de la Tienilmetilamina	6-7
2.2.1. Antecedentes	6-7
2.2.2. Propiedades físicas	7
2.3. Interés en la Furfurilamina	7-8
2.3.1. Antecedentes	7-8
2.3.2. Propiedades físicas	8
2.4. Métodos computacionales	8-17
2.4.1. Teoría de OM. Ecuación de Schrödinger electrónica	8-10
2.4.2. Propiedades de los modelos límite de Hartree-Fock	10
2.4.3. Modelos teóricos en Química	10-11
2.4.4. Modelos químico-cuánticos post Hartree-Fock	11-12
2.4.5. Base de funciones atómicas	13-15
2.4.6. Selección de un modelo teórico	16-17
2.5. Métodos experimentales	17-33
2.5.1 Espectroscopía de rotación	17-26
2.5.2. Técnicas experimentales	27-33
3. RESULTADOS	34-68
3.1. Tienilmetilamina	34-38
3.1.1. Resultados teóricos	34-36
3.1.2. Resultados experimentales	36-38
3.2. Complejo tienilmetilamina...agua	39-49
3.2.1. Resultados teóricos	39-44
3.2.2. Resultados experimentales	45-49
3.3. Furfurilamina	50-54
3.3.1. Resultados teóricos	50-52
3.3.2. Resultados experimentales	52-54
3.4. Complejo furfurilamina...agua	55-63
3.4.1. Resultados teóricos	55-60
3.4.2. Resultados experimentales	61-63
3.5. Discusión	64-68
4. CONCLUSIONES	69
5. LISTADO DE TABLAS Y FIGURAS	70-73
6. ANEXOS	74-83
7. REFERENCIAS	84-85

1. RESUMEN/ABSTRACT

En este TFM se ha realizado un estudio estructural de las moléculas de tienilmetilamina (C_5H_7NS), furfurilamina (C_5H_7NO) y sus monohidratos tienilmetilamina...agua y furfurilamina...agua, utilizando una combinación de espectroscopía de rotación en la región de microondas y métodos computacionales. Los métodos computacionales han incluido cálculos con teoría del funcional de la densidad (B3LYP-D3(BJ)) y ab initio (MP2). Los cálculos teóricos han tenido como objetivo determinar el número de conformaciones moleculares, su estabilidad energética y sus propiedades estructurales. Los estudios experimentales se han realizado preparando las muestras gaseosas en forma de chorro supersónico, registrando los espectros en la región de 2-8 GHz. Los espectros de rotación han permitido determinar dos conformaciones diferentes para la tienilmetilamina y su monohidrato y una conformación para la furfurilamina y su monohidrato. Los monómeros adoptan en todos los casos una conformación gauche del grupo amino. En la tienilmetilamina los dos conformeros difieren en la orientación del grupo amino. Los dímeros con agua mantienen la conformación del monómero y están estabilizados en todos los casos por un enlace de hidrógeno O-H...N, en el que la molécula de agua actúa como donador protónico. Se han determinado las constantes de rotación, distorsión centrífuga y acoplamiento de cuadrupolo nuclear, que se han comparado con los valores predichos teóricamente.

In this Master thesis we have done a structural study of the molecules of thienylmethylamine (C_5H_7NS), furfurilamine (C_5H_7NO) and their hydrates thienylmethylamine...water and furfurilamine...water, using a combination of rotational Spectroscopy in the microwave region and computational methods. The computational methods include density functional theory (B3LYP-D3(BJ)) and ab initio (MP2). The theoretical calculations determined the number of molecular conformations, their relative stability and the structural properties. The experimental studies were done expanding the gas sample as a supersonic jet, registering the spectra in the region 2-8 GHz. The rotational spectra have found two different conformational for thienylmethylamine and its monohydrate and one conformation for furfurilamine and its monohydrate. The monomers adopt in all cases a gauche conformation of the amino group. In thienylmethylamine the two conformers differ in the orientation of the amino group. The dimers with water keep the conformation of the monomer and are stabilized in all cases by a O-H...N hydrogen bond, with the water molecule acting as proton donor. We have determined the rotational constants, centrifugal distortion and nuclear quadrupole coupling parameters, which are compared with those predicted computationally.

2. INTRODUCCIÓN

En este capítulo vamos a presentar los sistemas moleculares estudiados en el Trabajo Fin de Máster (TFM), los objetivos, plan de trabajo, la problemática general de ambas moléculas y la metodología teórica y experimental.

2.1. Objetivos y Plan de trabajo

Este TFM está dedicado al estudio espectroscópico y computacional de las moléculas de tienilmetilamina y furfurilamina, así como de los procesos de microsolvatación que dan lugar a los monohidratos tienilmetilamina···agua y furfurilamina···agua (Figura 1).

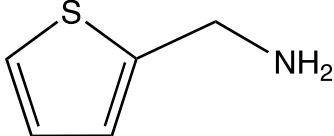
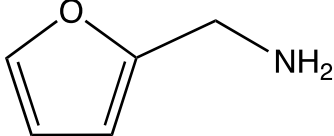
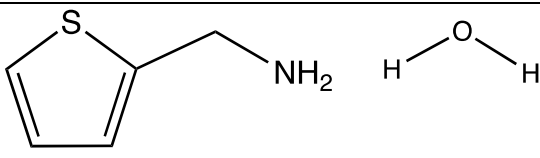
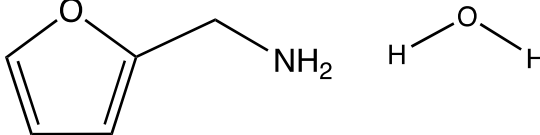
Monómeros	
Tienilmetilamina	
Furfurilamina	
Aductos con agua	
Tienilmetilamina···agua	
Furfurilamina···agua	

Figura 1. Fórmula molecular de los sistemas moleculares estudiados en el TFM.

El TFM representa una continuación y ampliación del TFG presentado el curso 2018-19 y dedicado a la investigación de la molécula de tienilmetilamina,¹ extendiéndose ahora a los procesos de microsolvatación en fase gas mediante técnicas de expansiones supersónicas,

espectroscopía de rotación en la región de microondas y cálculos mecanocuánticos ab initio y de teoría del funcional de la densidad (DFT).

Los **objetivos del TFM** son los siguientes:

1. **Completar el estudio estructural del monómero de tienilmetilamina** mediante el análisis de los espectros de rotación de las especies isotópicas con ^{13}C y ^{34}S , extendiendo las medidas realizadas durante el TFG.¹
2. **Realizar un estudio estructural de la molécula de furfurilamina** mediante el análisis de los espectros de rotación de la especie padre y de los isotopólogos con ^{13}C , así como de datos computacionales.
3. **Realizar un estudio estructural de los monohidratos de tienilmetilamina** mediante su generación en chorro supersónico y caracterización del espectro de rotación de los aductos con H_2^{16}O y H_2^{18}O y datos computacionales.
4. **Realizar un estudio estructural de los monohidratos de furfurilamina** mediante su generación en chorro supersónico y caracterización del espectro de rotación de los aductos con H_2^{16}O y H_2^{18}O y datos computacionales.
5. **Desarrollar un estudio comparativo de ambos hidratos**, examinando las diferencias en las interacciones no covalentes de los grupos furfural y tienil.

El **Plan de Trabajo** necesario para desarrollar estos objetivos ha sido el siguiente:

1. Reanálisis de los espectros de rotación de las especies isotópicas de ^{13}C y ^{34}S de tienilmetilamina, aumentando el número de medidas.
2. Determinación estructural de la tienilmetilamina mediante los métodos de sustitución isotópica y estructura efectiva.
3. Registro del espectro de rotación en la región de microondas 2-8 GHz de la molécula de furfurilamina y realización de cálculos computacionales.
4. Asignación del espectro de rotación de la especie principal de furfurilamina, así como de los isotopólogos con ^{13}C .
5. Determinación estructural de la furfurilamina mediante los métodos de sustitución isotópica y estructura efectiva.
6. Cálculos computacionales de búsqueda conformacional del monohidrato de tienilmetilamina-agua.
7. Registro del espectro de rotación en la región de microondas 2-8 GHz de los aductos de tienilmetilamina- H_2^{16}O y tienilmetilamina- H_2^{18}O .
8. Determinación estructural del aducto tienilmetilamina-agua mediante los métodos de sustitución isotópica y estructura efectiva.
9. Cálculos computacionales de búsqueda conformacional del monohidrato de furfurilamina-agua.
10. Registro del espectro de rotación en la región de microondas 2-8 GHz de los aductos de furfurilamina- H_2^{16}O y furfurilamina- H_2^{18}O .
11. Determinación estructural del aducto furfurilamina-agua mediante los métodos de sustitución isotópica y estructura efectiva.
12. Comparación de los resultados experimentales y teóricos para los dos monohidratos.

2.2. Interés en la tienilmetilamina

2.2.1. Antecedentes

La primera molécula que se estudia en este TFM es la tienilmetilamina (2-aminometiltiofeno, Figura 1). La molécula se incluye dentro de las líneas de trabajo del grupo de investigación dedicadas al estudio de la estructura, propiedades moleculares e interacciones no-covalentes de compuestos de azufre mediante espectroscopía de rotación y métodos computacionales. El grupo ha estudiado previamente moléculas relacionadas con grupos alcohol o tiol, como las de furfural mercaptano, furfural alcohol,² tienil mercaptano y tienil alcohol,³ así como sus monohidratos. En este caso se ha introducido un grupo amino en la cadena lateral para examinar la influencia de dicho grupo y sus diferencias con los alcoholes y tioles. La tienilmetilamina se utiliza igualmente como ligando en diferentes complejos, ya sea para su uso en la industria energética como su uso en medicina.

La tienilmetilamina se utiliza, junto a derivados de tiourea, como ligandos unidos a complejos de platino (II) para analizar su actividad citotóxica. Primero se calculan las energías de los diferentes complejos en fase gaseosa mediante la teoría del funcional de la densidad; después se comparan sus espectros de IR y su concentración salina por medio de HPLC. Para finalizar se evalúan sus propiedades antibacterianas en células humanas enfrentándolas con diferentes cepas virales.⁴

Esta molécula también ha sido estudiada como profármaco, ya que todos los modelos de receptores de dopamina reconocen que el nitrógeno amina de los fármacos agonistas y antagonistas desempeñan un papel crucial en las interacciones del receptor. En el estudio intentan diferenciar si el receptor prefiere aminas cargadas o neutras.⁵

Su unión a naftaleno permite la fabricación de semiconductores orgánicos utilizados en espectroscopía y electroquímica. Su síntesis se realiza a través de dos vías: la primera parte de un bromado de tienilo y la segunda utiliza una condensación de moléculas con ligandos tienilo.⁶

Este tipo de compuestos se utilizan para la síntesis de aminas primarias alifáticas o cíclicas mediante una desulfuración de oximas que contengan un núcleo de tienilo con ayuda de Niquel Raney.⁷

Su unión a núcleos de hierro (II) permita la síntesis de complejos carbonílicos endo o exo a través de termólisis, hidrogenación u oxidación electroquímica.⁸

Las bases de Schiff se han estudiado mediante el uso de complejos con tienilo y derivados en atmósfera de nitrógeno, con reflujo de metanol anhidro y con nitrato de plata para observar, mediante diversas técnicas de análisis, la estructura del complejo resultante y la coordinación y situación espacial de la plata.⁹

Para estudiar la coordinación del cobre (I) en diversos complejos, se estudia su estructura con diversos grupos funcionales tienil y con los halógenos bromo y cloro. En ambos casos los dos grupos funcionales tienil y los dos halógenos se encuentran unidos al centro metálico,

mientras que el azufre se encuentra libre. En el caso de la coordinación con bromo se obtiene un monómero, pero en la coordinación con cloro se obtienen dímeros.¹⁰

2.2.2. Propiedades físicas

La tienilmetilamina o 2-tiofenmetilamina es un compuesto líquido a temperatura ambiente, cuyo punto de ebullición es de 95-99°C y con una densidad ligeramente superior a la del agua; 1,103 g/mL.

Es un compuesto tóxico, inflamable, incoloro e insoluble en agua, aunque es soluble en la mayoría de disolventes orgánicos.

El átomo de azufre no es reactivo, pero los cuatro carbonos del ciclo son susceptibles de ataque mediante electrófilos. Comercialmente se prepara a partir de la reacción de azufre con butano.

2.3. Interés en la Furfurilamina

2.3.1. Antecedentes

La segunda molécula estudiada en este TFM es la furfurilamina (2-aminometilfurano, Esquema 1). Esta molécula es análoga al compuesto anterior, pero el átomo de azufre ha sido reemplazado por oxígeno. De esta forma, el estudio de ambas moléculas permite observar los cambios en las propiedades moleculares y en su hidratación al reemplazar átomos de oxígeno por azufre.

La molécula se utiliza como precursor de otros compuestos con nitrógeno, como nitrilos o iminas y su uso está ligado a compuestos inorgánicos para el desarrollo de semiconductores. Asimismo, la furfurilamina se utiliza para sintetizar derivados de nitrilo con un rendimiento elevado mediante una oxidación selectiva. Esto se consigue mediante la sinergia de varios ciclos catalíticos, a temperatura ambiente y sin uso de un metal como catalizador. Una filtración a través de gel de sílice posterior a todo el proceso permite la obtención del nitrilo puro.¹¹

Se utiliza como compuesto intermedio en la síntesis de oligonucleótidos conjugados en 5', a través de la formación de enlaces amida en estado sólido. El objetivo del estudio es la búsqueda de una síntesis para preparar diferentes conjugados péptidonucleicos, que tienen una gran utilidad como catalizadores orgánicos.¹²

Unido a compuestos inorgánicos de cinc, la furfurilamina se ha utilizado para la formación de semiconductores híbridos bidimensionales mediante reacciones solvotermales. Al tener una menor brecha de banda que compuestos similares, son óptimos para la síntesis de semiconductores; además presenta una buena estabilidad térmica y propiedades de luminiscencia al unirse a los compuestos inorgánicos de cinc.¹³

La molécula y otras aminas primarias (tanto cíclicas como alílicas) pueden utilizarse para la síntesis efectiva de iminas, utilizando un catalizador de óxido de cobre y nanopartículas de

carbón sin uso de disolvente. Las reacciones utilizando este catalizador ocurren en un tiempo menor y en condiciones más suaves.¹⁴

Pueden utilizarse para la síntesis de triamidas fosfóricas. La caracterización de estos compuestos se realizó mediante RMN, IR, espectroscopía de masas y análisis elemental. Como punto de partida se utilizaron cálculos computacionales de las diferentes estructuras utilizando métodos ab initio y métodos DFT.¹⁵

La deshidrogenación oxidativa de esta molécula y de otras aminas o alcoholes se realiza por medio de un catalizador de cerio con nanopartículas de oro insertadas. Todo ello se realiza en fase líquida con conversiones y enantioselectividades muy buenas. El mecanismo de esta reacción transcurre a través de una transferencia de hidruro facilitada por el oro catiónico, ya que es catalíticamente activo.¹⁶

El fármaco farmacéutico furtrethonium se obtiene de esta molécula; también se utiliza en la síntesis de la barmastina.

2.3.2. Propiedades Físicas:

La furfurilamina o 2-furfurilmetilamina es un compuesto líquido a temperatura ambiente cuyo punto de fusión se encuentra entre 145 y 146°C; su densidad se encuentra muy cercana a la del agua; 1,05g/mL.

Es un líquido inflamable, tóxico en caso de ingestión y mortal en contacto con la piel. Además sus vapores son nocivos y provoca lesiones oculares graves.

Suele formarse a partir de aminación reductora de furfural con amoníaco.

2.4. Métodos Computacionales

Los métodos computacionales se usan en este TFM para ayudar a la predicción y a la interpretación de los datos espectrales. Los métodos utilizados se basan en la teoría químico-cuántica de orbitales moleculares. Algunos cálculos de búsqueda conformacional han utilizado mecánica molecular, que se describió en el TFG.¹

2.4.1. Teoría de OM. Ecuación de Schrödinger electrónica

La ecuación de Schrödinger es irresoluble para todos los casos excepto para el átomo de hidrógeno, que solo tiene un electrón.¹⁷ Para poder aplicar esta ecuación en una teoría mecanocuántica práctica es necesario hacer tres aproximaciones a la ecuación de Schrödinger general, multilineal y multielectrónica.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

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

La primera aproximación se basa en la premisa de que los núcleos se mueven mucho más lento que los electrones. Considera a los núcleos estacionarios, lo que se conoce como aproximación de Born-Oppenheimer, obteniendo la ecuación de Schrödinger electrónica:

$$\hat{H}^{el}\psi^{el} = E^{el}\psi^{el} \quad (2)$$

Añadiendo la energía coulombiana núcleo-núcleo a la energía electrónica obtenemos la energía total. Esta energía coulombiana es constante y se desprecia en esta primera aproximación.

Sin embargo, esta ecuación sigue siendo irresoluble, porque sigue teniendo demasiados electrones, por lo que es necesario efectuar aproximaciones adicionales.

La siguiente aproximación que se realiza es la aproximación de Hartree-Fock, que supone que los electrones se mueven independientemente unos de otros. En la práctica esto se completa suponiendo que los electrones individuales están confinados mediante funciones llamadas espinorbitales, χ_i . Cada electrón siente la presencia de un campo promedio debido al resto de electrones. La función de onda debe ser antisimétrica para el intercambio de las coordenadas electrónicas; para asegurarlo, se escribe en forma de un único determinante llamado determinante de Slater:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \dots & \chi_n(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \dots & \chi_n(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \dots & \chi_n(N) \end{vmatrix} \quad (3)$$

Los electrones se representan por las diferentes filas del determinante con lo que, intercambiar las coordenadas de dos electrones equivale a intercambiar dos filas del determinante, multiplicando su valor por -1.

Los espinorbitales son el producto de los orbitales moleculares (ψ_i) y las funciones de espín, que solo hay de dos clases (α y β). Estas dos clases determinan que un orbital molecular dado solo puede ser ocupado por dos electrones diferentes. La noción de que los electrones están apareados es consecuencia, como se puede observar, de esta aproximación.

El conjunto de orbitales moleculares a los que corresponde la energía más baja se obtienen mediante el procedimiento del campo autoconsciente o SCF.

La aproximación de Hartree-Fock da lugar a una serie de ecuaciones diferenciales que implican cada una un electrón y, si bien pueden resolverse numéricamente, es ventajoso introducir una aproximación previa para transformar las ecuaciones diferenciales en ecuaciones algebraicas. Esta aproximación se basa en que las soluciones monoeléctricas para moléculas polielectricas sean muy parecidas a las funciones de onda monoeléctricas del átomo de hidrógeno.

$$\psi_i = \sum_{\mu}^{\text{funciones de base}} c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (4)$$

Esta ecuación se denomina combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO) donde $c_{\mu i}$ son los coeficientes de los orbitales moleculares.

Aplicadas estas aproximaciones a la ecuación electrónica de Schrödinger dan lugar a una serie de ecuaciones matriciales denominadas ecuaciones de Roothaan-Hall. Los métodos resultantes de la resolución de estas ecuaciones se denominan modelos de Hartree-Fock. La energía correspondiente al límite de una base completa se denomina energía de Hartree-Fock.¹⁸

2.4.2. Propiedades de los modelos límite de Hartree-Fock

Las energías obtenidas con este modelo son demasiado grandes, y puede ser debido a que la aproximación Hartree-Fock da lugar a la sustitución de las interacciones instantáneas entre parejas de electrones por una descripción en la que cada electrón interactúa con una nube de carga formada por los otros electrones. La pérdida de flexibilidad origina que los electrones obtengan de los demás una mayor extensión de la que les corresponde, originando una repulsión electrónica demasiado grande y, por tanto, una energía demasiado grande.

La dirección del error en la energía total es también consecuencia directa de que los modelos Hartree-Fock son variacionales. La energía límite Hartree-Fock debe ser mayor (o al menos igual) que la energía que resultaría de la solución exacta de la ecuación de Schrödinger. La diferencia de energía entre estas dos se denomina energía de correlación.

La correlación proviene de la idea de que el movimiento de un electrón se correlaciona con el movimiento del resto de electrones.

Esta magnitud de la energía de correlación puede ser muy grande, en comparación con las energías típicas de enlace, pero la mayor parte de esta energía puede ser insensible a la estructura molecular y los modelos de Hartree-Fock, que proporcionan una valoración incompleta de la correlación.

Los modelos límite de Hartree-Fock están bien definidos y dan lugar a valores únicos de las propiedades moleculares, por lo que pueden proporcionar descripciones aceptables de un gran número de observables químicos, entre ellos la geometría de equilibrio y las energías de reacción sin embargo, son inadecuados para el cálculo de otros muchos observables y hoy en día se prefieren métodos más avanzados.

Se pueden efectuar cálculos más precisos extendiendo el modelo para incluir la correlación electrónica de forma más realista y mediante la adecuada elección de una base.¹⁹

2.4.3. Modelos teóricos en Química

Como hemos visto, los modelos límites de Hartree-Fock no proporcionan resultados próximos a los resultados experimentales. Podemos anticipar que cuantas menos aproximaciones y menos severas tenga un modelo teórico, más próximos estarán sus resultados al experimento.

Cada modelo teórico se puede clasificar de acuerdo con la complejidad de la base empleada y del grado de correlación electrónica.

Cualquier modelo computacional cumplirá una serie de condiciones:

-Aportar un único valor para la energía, el tipo y las posiciones de los núcleos, el número total de electrones y el número de electrones desapareados.

-La magnitud del error de la energía calculada aumentará aproximadamente en proporción al tamaño molecular es decir, el modelo será consistente con el tamaño.

-La energía del modelo representará un límite de la energía exacta.

-Debe poder aplicarse no sólo a sistemas muy simples o idealizados, sino también a problemas que son realmente de interés.²⁰

2.4.4. Modelos químico-cuánticos post Hartree-Fock

Después del modelo de Hartree-Fock han surgido mejoras a la hora de resolver los problemas que abarca, pero cabe preguntarse si estas mejoras realmente son útiles, ya que conllevan un aumento del costo del cálculo.

De todas las aproximaciones posteriores han recibido mayor importancia dos: una que aumenta la flexibilidad de la función de onda de Hartree-Fock combinándola con las funciones de ondas de varios estados excitados, y otra que introduce un término explícito en el Hamiltoniano para tener en cuenta la interdependencia de los movimientos de los electrones.

La solución de las ecuaciones de Roothaan-Hall producen una serie de orbitales moleculares ocupados y otros desocupados de mayor energía. Los orbitales desocupados no toman parte al establecer la energía de Hartree-Fock ni ninguna otra propiedad molecular, pero son la base de los modelos que van más allá de la teoría de Hartree-Fock. En este TFM comentaremos solo los métodos de perturbaciones de Møller-Plesset y de teoría del funcional de la densidad, que se han usado en este trabajo.

2.4.4.1. Métodos de Møller-Plesset

Estos modelos se presentan como una alternativa a los modelos de interacción de configuraciones. El más común de todos ellos es el modelo de perturbaciones de segundo orden o MP2.²¹

Se basan en que si bien la función de onda de Hartree-Fock y la energía del estado fundamental son soluciones aproximadas de la ecuación de Schrödinger, son soluciones exactas para un problema análogo en el que la función de onda y la energía son muy próximas a las exactas:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{U} \quad (5)$$

Donde \hat{U} es una pequeña perturbación, \hat{H} el Hamiltoniano exacto, \hat{H}_0 el Hamiltoniano aproximado y λ es un parámetro adimensional.

Desarrollando la función de onda exacta y la energía en términos de la función de onda de Hartree-Fock y la energía se obtiene:

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} + \dots \quad (6)$$

$$\psi = \psi_0 + \lambda\psi^{(1)} + \lambda^2\psi^{(2)} + \lambda^3\psi^{(3)} + \dots \quad (7)$$

Pese a que el modelo MP2 no es variacional, está bien definido y da lugar a resultados únicos. Por lo tanto, la energía calculada puede ser menor que el valor exacto.

2.4.4.2. Métodos del funcional de la densidad (DFT)

La segunda aproximación para ir más allá del modelo de Hartree-Fock se conoce como la teoría del funcional de la densidad, que se basa en la disponibilidad de una solución exacta para un problema polielectrónico idealizado, en concreto un gas de electrones de densidad uniforme.

La parte de esta solución que abarca la contribución del intercambio y la correlación se incorpora a un formalismo SCF como el formalismo de Hartree-Fock.^{22,23}

Como estos términos provienen de un modelo idealizado no tienen por límite la solución exacta de la ecuación de Schrödinger. Son empíricos en cuanto a que incorporan datos externos.

Sin embargo, lo que hace atractivo este modelo es el menor coste de computación comparado con los modelos de interacción de configuraciones y de Møller-Plesset.

La energía Hartree-Fock se puede escribir como una suma de la energía cinética, E_T , la energía potencial electrón-núcleo, E_V , y la de Coulomb, E_J y de intercambio, E_K , que componen la energía de interacción electrón-electrón:

$$E^{HF} = E_T + E_V + E_J + E_K \quad (8)$$

Mientras que los tres primeros términos se dejan como están, mientras que la energía de intercambio de Hartree-Fock se reemplaza por la energía de intercambio/correlación, E_{XC} , cuya forma proviene de la solución del problema del gas de electrones idealizado:

$$E^{DFT} = E_T + E_V + E_J + E_{XC} \quad (9)$$

Excepto E_T , todas las componentes dependen de la densidad de electrones total, $\rho(r)$:

$$\rho(r) = 2 \sum_i^{\text{orbitales}} |\psi_i(r)|^2 \quad (10)$$

Donde ψ_i son orbitales análogos a los orbitales moleculares de Hartree-Fock.

Estos modelos están bien definidos y dan lugar a resultados únicos, son consistentes en tamaño, pero no variacionales. Si conocemos el funcional exacto de intercambio/correlación para el problema que manejemos la aproximación del funcional de la densidad será exacto.

Pese a que cada vez se desarrollan mejores formas de estos funcionales en la actualidad no hay una forma única y sistemática de mejorar el funcional para alcanzar un nivel arbitrario de precisión.²⁴

2.4.5. Base de funciones atómicas

La aproximación LCAO requiere el uso de una base constituida por un número finito de funciones bien definidas en cada átomo. Se eligen en principio funciones cuyas soluciones exactas se aproximen a las soluciones exactas del átomo de hidrógeno, es decir, un polinomio en coordenadas cartesianas multiplicado por una exponencial en r .

Sin embargo, el uso de estas funciones no es efectivo en costo, por lo que se acabaron llevando a cabo cálculos numéricos usando orbitales de Slater sin nodos (STO).

El uso de estas funciones de Slater se utilizó mucho en los años posteriores a las ecuaciones de Roothaan-Hall, pero se acabaron abandonando debido a la imposibilidad de evaluarlas analíticamente.

El trabajo posterior demostró que el costo de los cálculos se reducía enormemente si se desarrollaban los orbitales atómicos en términos de funciones gaussianas de la forma:

$$g_{ijk}(r) = Nx^i y^j z^k e^{-\alpha r^2} \quad (11)$$

Donde x , y y z son coordenadas de posición medidas a partir de los núcleos de un átomo; i , j y k son enteros negativos y α es un exponente orbital.

Una función tipo s (gausiana de orden cero) se genera haciendo $i=j=k=0$: una de tipo p (gausiana de orden uno) se genera si una de las variables i , j o k vale 1 y el resto 0; una tipo d (gausiana de orden dos) se genera mediante las combinaciones que dan $i+j+k=2$.

Dada la diferente dependencia radical de las funciones STO y gaussianas se aproximan los STO por una combinación lineal de funciones gaussianas que tengan valores α diferentes.

En la práctica en lugar de tomar funciones gaussianas individuales como miembros de la base, se construye una combinación lineal normalizada de funciones gaussianas con coeficientes fijos. Cada valor se optimiza correctamente buscando un mínimo de energías atómicas o comparando con los resultados experimentales de moléculas representativas.

Estas combinaciones lineales se llaman funciones contraídas, que llegan a ser los elementos de la base, pese a que sus coeficientes son fijos. Sin embargo los coeficientes $c_{\mu i}$ de la ecuación (10) son variables y se optimizan en la resolución de la ecuación de Schrödinger.

2.4.5.1. Base mínima

A la hora de asignar funciones no hay límites, pero sí que hay un número mínimo de ellas para poder albergar a todos los electrones del átomo.

Esta base mínima implica una función ($1s$) para el hidrógeno y el helio, cinco funciones desde el litio al neón ($1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) y nueve funciones desde el sodio al argón ($1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$, $3s$, $3p_x$, $3p_y$, $3p_z$).

De todas las bases mínimas ideadas la más utilizada y más documentada es la base llamada STO-3G, cuyas funciones de la base se desarrollan en términos de 3 funciones gaussianas, cuyos valores se han determinado por mínimos cuadrados.

Esta base y todas las bases mínimas tienen dos efectos:

El primero es que todas las bases son esféricas en sí mismas o van en series que acaban describiendo una esfera; esto quiere decir que los átomos con entornos esféricos o casi esféricos estarán mejor descritos que los no esféricos.

El segundo efecto proviene del hecho de que las bases están centradas en los átomos. Este hecho restringe su capacidad de describir las distribuciones electrónicas entre núcleos.

En la actualidad la base STO-3G tiene solo interés histórico y ha sido sustituida en los cálculos prácticos por bases de valencia desdoblada y bases de polarización, que abarcan desde otra perspectiva los dos efectos descritos con anterioridad.

2.4.5.2. Bases de valencia desdoblada

El primer defecto de las bases mínimas, el de la predisposición de los átomos como entornos esféricos, puede abordarse proporcionando dos conjuntos de funciones base de valencia: una serie interna más compacta y una serie externa más extendida.

El proceso de interacción da lugar a la solución de las ecuaciones de Roothaan-Hall ajustadas a las dos partes y de manera independiente para las tres direcciones cartesianas, ajustando los coeficientes de los orbitales moleculares. El hecho de que las tres direcciones cartesianas se traten independientemente significa que el átomo no tiene necesariamente simetría esférica.

Una base de valencia desdoblada representa los orbitales atómicos internos ("core") por una serie de funciones y los orbitales atómicos de valencia por dos series de funciones, $1s, 2s^i, 2p_x^i, 2p_y^i, 2p_z^i, 2s^0, 2p_x^0, 2p_y^0, 2p_z^0$ desde el litio al neón y $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z, 3s^i, 3p_x^i, 3p_y^i, 3p_z^i, 3s^0, 3p_x^0, 3p_y^0, 3p_z^0$ desde el sodio al argón.

Entre las bases de valencia desdoblada más sencillas se encuentran las 3-21G y 6-31G. Cada orbital interno de la base 3-21G se desarrolla en términos de tres gaussianas, y los valores de las funciones base que representan las componentes interna y externa de los orbitales de valencia se desarrollan en términos de dos y una gaussiana respectivamente.

La base 6-31G es muy similar, pero con orbitales internos representados en términos de seis gaussianas y orbitales de valencia en tres y una gaussiana.

Los coeficientes de desarrollo y los exponentes gaussianos de ambas bases se han determinado por minimización de la energía Hartree-Fock de los estados atómicos fundamentales.

2.4.5.3. Bases de polarización

El segundo defecto de una base mínima, en el que las funciones de base están centradas en los átomos en lugar de entre dos átomos, se aborda proporcionando funciones tipo *d* a los elementos del grupo principal, donde los orbitales de valencia son del tipo *s* y *p*, y funciones tipo *p* para el hidrógeno, donde el orbital de valencia es de tipo *s*. Con esto logramos desplazar las distribuciones electrónicas lejos de las posiciones nucleares.

La inclusión de funciones de polarización se puede considerar en términos de orbitales híbridos, pd o sp por ejemplo, o en términos de un desarrollo en serie de Taylor de una función (las funciones d son las primeras derivadas de las funciones p y las funciones p son las derivadas primeras de las funciones s).

Pese a que la primera forma de pensar es muy familiar para los químicos, ya que son híbridos de Pauling, la segunda ofrece la ventaja de saber qué pasos podrían tomarse a continuación para efectuar una mejora posterior, añadiendo derivadas segunda, tercera, etc.

De este tipo de bases la más simple es la 6-31G(d), que se construye a partir de la 6-31G añadiendo funciones de polarización tipo d en términos de una gaussiana para cada átomo que no sea hidrógeno. También se añaden seis gaussianas de segundo orden. Los exponentes de estas gaussianas se eligen para dar las energías más bajas de moléculas representativas.

La polarización de los orbitales s de los hidrógenos es necesaria para una descripción precisa del enlace en muchos sistemas.

También tenemos a base 6-31G(d,p), idéntica a la 6-31(d) pero con la diferencia de que también proporciona funciones de polarización tipo p para el hidrógeno.

2.4.5.4. Incorporación de funciones difusas a la base

Algunos cálculos, como los que implican interacciones no covalentes, suelen plantear problemas especiales y requieren bases más grandes.

En estas situaciones suele ser necesario suplementar la base con funciones difusas de tipo s y tipo p en átomos pesados. Se designan con un signo más, como 6-31+G(d) o 6-31+G(d,p).

También suele ser recomendable suplementar los hidrógenos con funciones tipo s difusas, designadas como 6-31++G(d) y 6-31++G(d,p).²⁵ La ventaja derivada de ello es que se describen mejor las distribuciones electrónicas entre los núcleos (que son imprescindibles para entender la formación de un enlace químico). Estas bases se han elegido porque proporcionan un equilibrio aceptable entre su costo computacional y la precisión de los resultados.

Las bases que hemos empleado en este trabajo, tanto para el modelo B3LYP como para MP2, son una base de Pople 6-311++G(d,p) para la tienilmetilamina y una base def2TZVP para la tienilmetilamina con agua, la furfurilamina y la furfurilamina con agua. La base Pople 6-311++G(d,p) es análoga a la 6-31++G(d,p), con la salvedad de que también incluye funciones difusas (de tipo p y de tipo d) para los átomos distintos de hidrógeno. Esto permite desplazar, aún más, la distribución electrónica, lejos de las posiciones nucleares.

La base def2-TZVP es una base triple-Z desarrollada por Ahlrich.²⁶ Todos los cálculos teóricos se han llevado a cabo con el programa Gaussian16.²⁷

2.4.6. Selección de un modelo teórico

Podría parecer que cada modelo descrito da lugar a una descripción molecular, energías y otras propiedades diferentes, pero todos estos modelos provienen de la ecuación de Schrödinger electrónica. Difieren unos de otros en la forma de tratar la correlación electrónica y en la naturaleza de la base atómica.

Cada combinación distinta (modelo teórico) da origen a un esquema con sus propias características particulares. Los modelos Hartree-Fock se pueden ver como el modelo en el que la correlación electrónica se trata de la forma más simple posible; a pesar de esta simplicidad han probado su buen uso en multitud de situaciones y siguen siendo el soporte básico de la química computacional.

Los modelos correlacionados pueden dividirse en modelos del funcional de la densidad, que proporcionan un término empírico explícito en el Hamiltoniano y en modelos de interacción de configuraciones y de Møller-Plesset, que parten de la descripción de Hartree-Fock y mezclan las funciones de onda correspondientes al estado fundamental y a varios estados excitados. Cada uno de estos modelos exhibe sus propias características particulares.

No es probable que un modelo teórico único sea ideal para todas las aplicaciones, el éxito dependerá de la capacidad de un modelo para reproducir de forma consistente los datos experimentales.

En todos los casos se necesita tener en cuenta la naturaleza y tamaño del sistema y los recursos y los medios computacionales disponibles.²⁸

En conclusión, los cálculos químico-cuánticos son capaces de dar cuenta apropiadamente de muchos aspectos relacionados con la estructura y energía molecular. Sin embargo, persisten limitaciones:

- Relación precisión-coste: los cálculos químico-cuánticos más sencillos no siempre dan lugar a resultados lo suficientemente precisos como para ser realmente de valor. Los modelos capaces de proporcionar resultados suficientemente precisos pueden no ser prácticos para un sistema de interés.
- Un número importante de magnitudes importantes para los químicos todavía no se pueden obtener rutinaria y fiablemente a partir de cálculos.
- La mayoría de los cálculos se aplican estrictamente a moléculas aisladas (fase gas).

En este trabajo hemos optado por realizar predicciones computacionales con dos modelos distintos, a fin de poder comprobar su precisión mediante una comparación con datos experimentales:

- Ab initio: Método de perturbaciones de segundo orden Møller-Plesset (MP2).²¹
- DFT: Método B3LYP, que utiliza un funcional triparamétrico de Lee, Yang y Parr.^{22,23}

En lo que respecta a las funciones de base hemos empleado la base de Pople 6-311++G(d,p) y la base def2-TZVP, como se ha mencionado. Los objetivos de nuestros cálculos han incluido:

1. Búsqueda conformacional.
2. Cálculo de energías electrónicas, corrección del punto cero y energías de Gibbs.
3. Predicción de la estructura de cada conformación y constantes de rotación.
4. Predicción de momentos dipolares eléctricos.
5. Predicción de constantes de distorsión centrífuga.
6. Predicción de constantes de acoplamiento de cuadrupolo nuclear.

Todas estas predicciones se han comparado posteriormente con los resultados experimentales, validando la aplicabilidad de los dos modelos teóricos.

2.5. Métodos experimentales

2.5.1. Espectroscopía de rotación

2.5.1.1. Introducción

La aproximación de Born-Oppenheimer permite estudiar por separado los movimientos electrónicos y nucleares. Además, se puede demostrar fácilmente que el movimiento del centro de masas de un sistema también se puede separar y que los movimientos internos se identifican como movimientos rotacionales y vibracionales.

Las transiciones entre los niveles de rotación y vibración moleculares dan lugar a los espectros de infrarrojo y de microondas.

Los movimientos de rotación, que son los que nos interesan en este trabajo, se estudian fundamentalmente a través del rotor rígido, pero en primer lugar veremos cómo se separan los movimientos nucleares en sus componentes rotacionales y vibracionales.²⁹

2.5.1.2. Movimiento nuclear en moléculas poliatómicas

Para describir el movimiento de una molécula poliatómica se pueden utilizar coordenadas cartesianas, de forma que el operador Hamiltoniano queda de la siguiente forma:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{1}{m_i} \left(\frac{\partial}{\partial x_i^2} + \frac{\partial}{\partial y_i^2} + \frac{\partial}{\partial z_i^2} \right) + V \quad (12)$$

Sin embargo, estas coordenadas no distinguen entre los movimientos de rotación, vibración y traslación. Lo que se hace es utilizar un sistema de coordenadas formado por las coordenadas del centro de masas de la molécula, que puede separarse del resto de movimientos internos.

A continuación se separan los movimientos rotacionales de los vibracionales, logrando así las ecuaciones de Schrödinger para energía de rotación-vibración de la molécula poliatómica, que nos permiten analizar de forma independiente cada transición entre niveles de energía de rotación:³⁰

$$\psi_{int} = \psi_{rot}\psi_{vib} \quad (13)$$

$$E_{int} = E_{rot} + E_{vib} \quad (14)$$

2.5.1.3. Mecánica clásica del rotor rígido

Es una buena primera aproximación del movimiento rotacional de la molécula que supone un cuerpo rígido cuyas distancias entre átomos permanecen fijas.

En primer lugar, se quiere obtener la función Hamiltoniana clásica para luego obtener a partir de la misma el operador Hamiltoniano rotacional.

Para ello se utilizan dos sistemas de coordenadas; uno fijo en el espacio (XYZ) y otro fijo en la molécula (xyz). Ambos tienen como origen en centro de masas de la molécula.

Si no actúan fuerzas externas sobre la molécula, toda la energía rotacional de la misma es cinética. El Hamiltoniano vendrá dado entonces:

$$H = T = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i V_i^2 = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i (w r_i)^2 = \frac{1}{2} w^2 \sum_{i=1}^N m_i r_i^2 = \frac{1}{2} I w^2 \quad (15)$$

Donde m_i representa la masa de cada átomo, V_i la velocidad del i -ésimo núcleo con respecto al sistema de coordenadas fijo en el espacio, w_i la velocidad angular con la que rota el sistema fijo en la molécula con respecto al sistema fijo en el espacio, r_i el vector de posición del i -ésimo núcleo con respecto al sistema fijo en la molécula e I el momento de inercia.

El momento angular total de la molécula viene dado por la suma de los momentos angulares de cada núcleo:

$$L = \sum_{i=1}^N m_i r_i V_i = \sum_{i=1}^N m_i r_i (w r_i) = I w \quad (16)$$

Asumiendo que las rotaciones pueden darse sobre tres ejes del espacio la relación entre el momento angular total y la velocidad angular puede escribirse en notación matricial:

$$\begin{pmatrix} L_x \\ L_y \\ L_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} w_x \\ w_y \\ w_z \end{pmatrix} \quad (17)$$

O de forma abreviada:

$$L = I w \quad (18)$$

Donde I es la matriz de inercia. Los elementos de la diagonal son los momentos de inercia de la molécula y los no diagonales son los productos de inercia.

La orientación del sistema de coordenadas fijo en la molécula con respecto a las posiciones de los núcleos es arbitraria, con lo que podemos escogerla de tal forma que la matriz de inercia sea diagonal. Los ejes que cumplen esta condición son los ejes principales de inercia a, b y c.

La matriz de inercia quedará entonces de la forma:

$$I_{abc} = \begin{pmatrix} I_a & 0 & 0 \\ 0 & I_b & 0 \\ 0 & 0 & I_c \end{pmatrix} \quad (19)$$

Por convenio se toma I_a como el momento de inercia más pequeño e I_c como el más grande de forma que: $I_a \leq I_b \leq I_c$

Los rotores rígidos se clasifican en función de los valores de los momentos principales de inercia de la siguiente manera:

$$I_a = 0, I_b = I_c \quad \text{lineal} \quad (20)$$

$$I_a < I_b = I_c \quad \text{trompo simétrico alargado (prolate)} \quad (21)$$

$$I_a = I_b < I_c \quad \text{trompo simétrico achatado (oblate)} \quad (22)$$

$$I_a = I_b = I_c \quad \text{trompo esférico} \quad (23)$$

$$I_a < I_b < I_c \quad \text{trompo asimétrico} \quad (24)$$

En moléculas lineales o trompos simétricos la localización de los ejes principales es inmediata. En trompos asimétricos la posición de los ejes principales de inercia debe calcularse numéricamente (si la molécula es plana, uno de los ejes principales es perpendicular al plano y el momento de inercia con respecto a dicho eje es igual a la suma de los momentos de inercia con respecto a los otros dos ejes). Las 2 moléculas analizadas en este trabajo son trompos asimétricos.³¹

2.5.1.4. Operador Hamiltoniano rotacional

Para obtener el Hamiltoniano rotacional se sustituye en la función Hamiltoniana clásica las componentes del momento angular por sus operadores:

$$\hat{H} = \frac{J_a^2}{2I_a} + \frac{J_b^2}{2I_b} + \frac{J_c^2}{2I_c} \quad (25)$$

Donde las diferentes J son los diferentes momentos angulares de las moléculas.

La orientación del sistema de coordenadas fijo con respecto al sistema fijo en el espacio se especifica utilizando los ángulos de Euler (θ, ϕ y χ), que especifican la orientación del eje principal de inercia c con respecto al sistema de coordenadas fijo en el espacio y la orientación de los otros dos ejes principales de inercia a y b con respecto al sistema fijo en el espacio. Los intervalos de estos ángulos son:³²

$$0 \leq \theta \leq \pi \quad 0 \leq \phi \leq 2\pi \quad 0 \leq \chi \leq 2\pi \quad (26)$$

2.5.1.5. Niveles de energía y funciones de onda rotacionales

Podemos ya pasar a la resolución de la ecuación de Schrödinger rotacional que, de acuerdo con el operador Hamiltoniano, viene dada por:

$$\left(\frac{J_a^2}{2I_a} + \frac{J_b^2}{2I_b} + \frac{J_c^2}{2I_c} \right) \psi(\theta, \phi, \chi) = E\psi(\theta, \phi, \chi) \quad (27)$$

Recordemos que $J = 0, 1, 2 \dots$ y que este valor depende de $M_J = 0, \pm 1, \pm 2 \dots, \pm J$

Para el trompo esférico la ecuación de Schrödinger rotacional se simplifica de la forma:

$$\frac{J^2}{2I} \psi(\theta, \phi, \chi) = E \psi(\theta, \phi, \chi) \quad (28)$$

De modo que los niveles de energía rotacionales vienen dados por:

$$E_J = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I} \quad J = 0, 1, 2 \dots \quad (29)$$

En el caso del trompo simétrico nos centraremos en el caso del trompo simétrico achatado, cuyo eje principal es c . El Hamiltoniano rotacional se describe de la forma:

$$\hat{H} = \frac{J_a^2 + J_b^2}{2I_b} + \frac{J_c^2}{2I_c} = \frac{J^2 - J_c^2}{2I_b} + \frac{J_c^2}{2I_c} \quad (30)$$

Desarrollando entonces la ecuación de Schrödinger rotacional se definen los valores de las constantes rotacionales de la molécula de la forma:

$$A = \frac{h}{8\pi^2 I_a} \quad B = \frac{h}{8\pi^2 I_b} \quad C = \frac{h}{8\pi^2 I_c} \quad (31)$$

Para obtener las energías rotacionales del trompo simétrico hay que resolver un determinante secular de orden $2J + 1$, cuyos resultados dependen del tipo de molécula:

$$E(J, K) = BJ(J+1) + (A - B)K^2 \quad \text{Molécula prolata} \quad (32)$$

$$E(J, K) = BJ(J+1) + (C - D)K^2 \quad \text{Molécula oblata} \quad (33)$$

A continuación, en la figura 2, se representan los niveles de energía de los trompos simétricos:

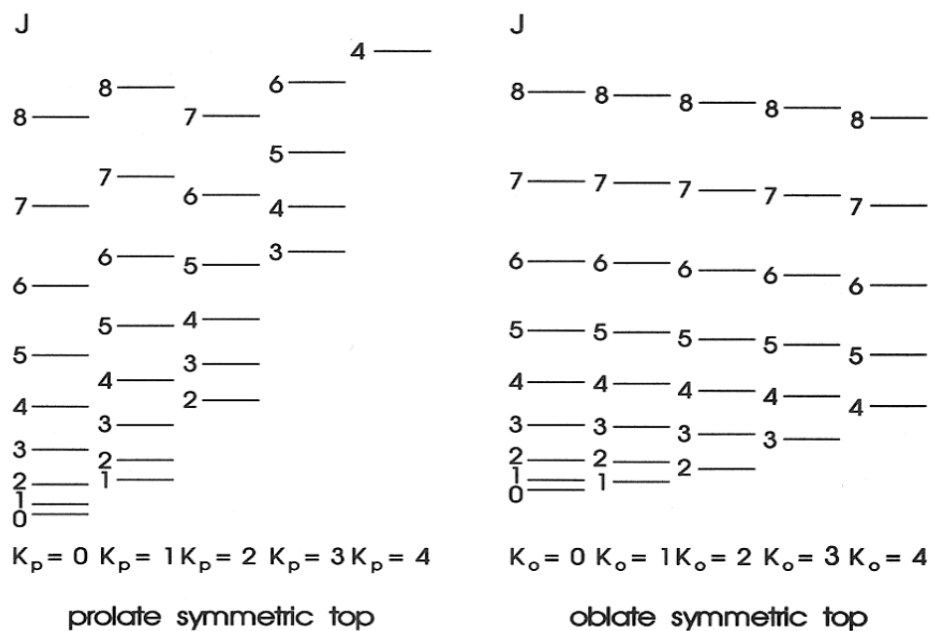


Figura 2. Diagrama de energías de rotación del trompo simétrico alargado (prolate) o achatado (oblate).

Para el caso del trompo asimétrico tenemos que recurrir al método lineal de variaciones utilizando las funciones de onda del trompo simétrico para poder resolver la ecuación de Schrödinger rotacional:

$$\psi^i(\theta, \phi, \chi) = \sum_J \sum_K \sum_M c_{JKM}^i \varphi_{JKM}(\theta, \phi, \chi) \quad (34)$$

Cuando se consideran niveles de energía de un trompo asimétrico se rompe la degeneración del trompo simétrico asociada al número cuántico K (proyección del momento angular sobre el eje z interno de la molécula).

Los estados de rotación se describen considerando un diagrama de correlación entre los casos límite de los niveles de energía del trompo simétrico alargado y los niveles del trompo simétrico achatado y utilizando como pseudónimos cuánticos los valores K_a y K_c que tomaría K en el caso límite alargado o achatado, con lo que el número cuántico para cada estado de rotación sería J_{K_a, K_c} .

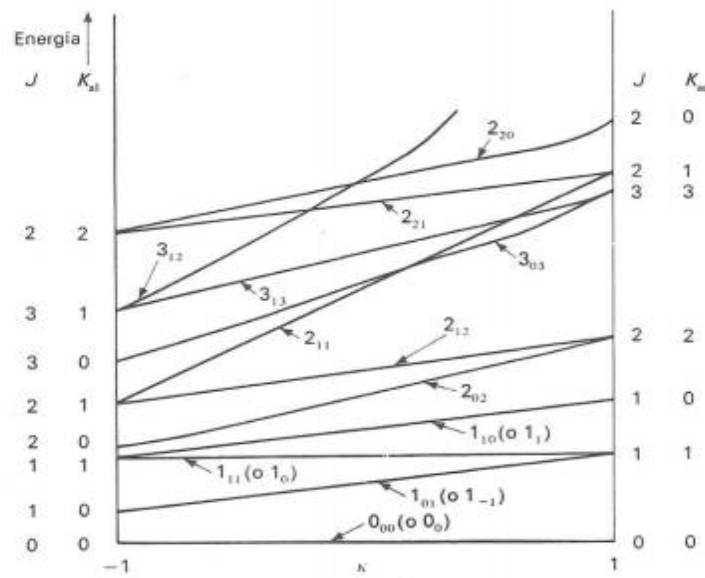


Figura 3. Diagrama de correlación de niveles de energía del trompo asimétrico.

El grado de asimetría del trompo asimétrico puede cuantificarse mediante el parámetro de asimetría κ :

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C} \quad (35)$$

que varía entre $\kappa = -1$ para el trompo simétrico alargado y $\kappa = +1$ para el trompo simétrico achatado.

No existen soluciones exactas para la energía de rotación del trompo asimétrico, salvo para los niveles de energía más bajos. El Hamiltoniano se acaba resolviendo por métodos numéricos.³³

2.5.1.6. Reglas de selección

Para que se produzcan transiciones rotacionales es necesario que la molécula tenga un momento dipolar eléctrico permanente ($\mu \neq 0$). En determinadas ocasiones este momento se acaba anulando por simetría, como en moléculas trompo simétricas planas o moléculas lineales simétricas, impidiendo las transiciones rotacionales.

Si el momento dipolar permanente no se anula, las reglas de selección se obtienen resolviendo la integral:

$$\langle \psi_{int} | \mu | \psi_{int} \rangle = \int \psi_{int}^* \mu \psi_{int} d\tau_{int} \quad (36)$$

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

Considerando que el estado vibracional no cambia en la transición y resolviendo las integrales pertinentes las reglas de selección para los correspondientes números cuánticos rotacionales M, K y J del trompo simétrico son:

$$\Delta M = 0, \pm 1 \quad (37)$$

$$\Delta K = 0 \quad (38)$$

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (39)$$

Para el caso de las moléculas trompo asimétricas es necesario considerar los números cuánticos K_a y K_c , que dan origen a tres posibles transiciones; una correspondiente a la componente del momento dipolar permanente μ_a (tipo a), otra correspondiente a la componente μ_b (tipo b) y otra correspondiente a la componente μ_c (tipo c), en función de qué componente del momento dipolar sea cero.³⁴

Las reglas de transición correspondientes a estos tres tipos son las siguientes:

Tipo a $\Delta K_a = 0, \Delta K_c = \pm 1$ (40)

Tipo b $\Delta K_a = \pm 1, \Delta K_c = \pm 1$ (41)

Tipo c $\Delta K_a = \pm 1, \Delta K_c = 0$ (42)

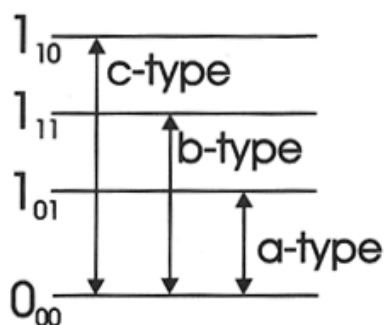


Figura 4. Ejemplo de reglas de selección de moléculas trompo asimétricas para las transiciones $J=1 \leftarrow 0$.

2.5.1.7. Espectros de rotación

En primer lugar, describiremos el espectro de rotación de las moléculas lineales. Los niveles de energía del rotor rígido correspondientes a este tipo de moléculas vienen dados por la expresión:

$$E_J = hBJ(J + 1) \quad (43)$$

donde la constante de rotación $B = \frac{h}{8\pi^2 I_b}$ depende del momento de inercia I_b .

Las líneas en el espectro aparecen en las posiciones $2B, 4B, 6B, \dots$, espaciadas en la cantidad $2B$.

Las moléculas no son cuerpos rígidos, con lo que la rotación se ve afectada por los efectos de la distorsión centrífuga. Aplicando las correcciones pertinentes, la expresión final correspondiente a las frecuencias de rotación vienen dadas por:

$$\nu(J \rightarrow J + 1) = F_\nu(J + 1) - F_\nu(J) = 2B_\nu(J + 1) - 4D_\nu(J + 1)^3 \quad (44)$$

Consideremos ahora los espectros de rotación de las moléculas trompo simétricas. Los niveles de energía del rotor rígido vienen dados por las ecuaciones:

$$E_{JK} = hBJ(J + 1) + h(A - B)K^2 \quad \text{Trompo simétrico alargado} \quad (45)$$

$$E_{JK} = hBJ(J + 1) + h(C - D)K^2 \quad \text{Trompo simétrico achatado} \quad (46)$$

De igual modo que las anteriores, estas moléculas también se ven afectadas por efectos de distorsión centrífuga. El espectro también está formado por líneas equiespaciadas aproximadamente $2B$, con componentes distintas en K , cuyas frecuencias vienen dadas por:

$$\begin{aligned} \nu(J, K \rightarrow J + 1, K) &= F(J + 1, K) - F(J, K) \\ &= 2B(J + 1) - 4D_J(J + 1)^3 - 2D_{JK}(J + 1)K^2 \end{aligned} \quad (47)$$

El espectro de las moléculas trompo asimétricas es más complicado, debido a que hay un mayor número de transiciones permitidas. Como hemos visto con anterioridad hay tres tipos de transiciones: tipo a, b y c , en función de cuál de las componentes del momento dipolar sea diferente de cero.

En este caso tendremos tres tipos diferentes de constantes de rotación: A, B y C , que se podrán calcular en función del tipo de transición que sea.³⁵

2.5.1.8. Determinación estructural

Las constantes de rotación se extraen del espectro rotacional y proporcionan los momentos de inercia, que se utilizan para determinar distancias internucleares y ángulos de enlace.

Generalmente tenemos que recurrir a la aproximación de Born-Oppenheimer, que dice que la superficie potencial de la molécula no depende de las masas nucleares. Dicho de otra forma, todas las especies isotópicas de una molécula tienen la misma geometría de equilibrio. Sin embargo, sus espectros rotacionales son diferentes porque la constante de rotación depende de las masas nucleares.

El espectro de rotación de las moléculas trompo simétricas, como las lineales, proporciona una única constante rotacional, pero se debe utilizar el método de las sustituciones isotópicas para determinar su geometría.

En el caso de las moléculas trompo asimétricas es posible extraer del espectro rotacional las tres constantes rotacionales A, B y C, con lo que obtenemos más información que en las anteriores antes de recurrir al método de sustituciones isotópicas.

La determinación de estructuras moleculares se complica al aumentar el tamaño de la molécula, ya que aumentan el número de ángulos y distancias de enlace. Las expresiones que relacionan los parámetros estructurales con los momentos de inercia son más complejas. Se necesitan métodos más elaborados de cálculo numérico si queremos ir más allá de las estructuras aproximadas de las moléculas.³⁶

2.5.1.9. Cuadrupolo nuclear

En los casos de nuestras dos moléculas analizadas, la tienilmetilamina y la furfurilamina, existe el problema añadido de la existencia de momento de cuadrupolo nuclear¹⁷ debido a la presencia de un átomo de nitrógeno. El spin nuclear del nitrógeno es $I = 1$.

Los núcleos atómicos con número cuántico de spin nuclear $I \geq 1$, como el ^{14}N ($I = 1$), poseen una distribución de carga eléctrica no esférica, que da lugar a un momento cuadrupolar nuclear. El cuadrupolo nuclear interacciona con el gradiente del campo eléctrico de la molécula en la posición de dicho núcleo, dando lugar a un efecto de acoplamiento entre el momento angular de spin (I) y el momento angular de rotación (J), dando lugar a un momento angular total F :

$$F = I + J \quad (48)$$

Los números cuánticos de momento angular total vienen dados por:

$$F = I + J, I + J - 1, I + J - 2, \dots |I - J| \quad (49)$$

El acoplamiento de cuadrupolo nuclear produce un efecto hiperfino de desdoblamiento de las transiciones de rotación, cada una de las cuales se parte en varias componentes. Las reglas de selección del rotor rígido ($\Delta J = 0, \pm 1$) unida a la condición de que no cambie el spin nuclear ($\Delta I = 0$) da lugar a la regla de selección $\Delta F = 0, \pm 1$.

La energía de interacción de cuadrupolo nuclear se calcula como el producto de los tensores de cuadrupolo nuclear y del gradiente del campo eléctrico. Como resultado, se puede obtener el tensor de acoplamiento de cuadrupolo nuclear χ , que se relaciona con el gradiente del campo eléctrico $q = -\partial^2 V / \partial \alpha \partial \beta$ mediante:

$$\chi = eQq \quad (50)$$

Donde $\chi = \begin{pmatrix} \chi_{aa} & \chi_{ab} & \chi_{ac} \\ \chi_{ba} & \chi_{bb} & \chi_{bc} \\ \chi_{ca} & \chi_{cb} & \chi_{cc} \end{pmatrix}$ y eQ es el momento cuadrupolar nuclear. El tensor de acoplamiento se expresa en el sistema de ejes principales de inercia y cumple la condición: $\chi_{aa} + \chi_{bb} + \chi_{cc} = 0$.

A pesar de ser una clara desventaja a la hora de la asignación de las señales de transición rotacionales presenta la ventaja de que, al ser único, podremos identificar con mayor claridad que se trata de nuestras moléculas, así como las transiciones asociadas al átomo de nitrógeno.

2.5.1.10. Isótopos mayoritarios y minoritarios

En el caso de la tienilmetilamina el carbono, el nitrógeno y el azufre presentan isótopos minoritarios que pueden llegar a detectarse en un espectro de chorro supersónico. Para la furfurilamina tenemos carbono, nitrógeno y oxígeno, aunque nos centraremos más en es isótopo de ^{18}O del agua con el que vamos a observar su posición en el complejo.

Aunque el hidrógeno también posee isótopos minoritarios la proporción es tan pequeña que no llegan a ser observables.

El caso más común es el de los isótopos de ^{34}S (4%) y ^{13}C (1%), que pueden observarse más fácilmente. El caso del ^{15}N la observación es más difícil debido a la abundancia natural de dicho isótopo de 0,366%; de igual forma ocurre con el ^{18}O cuya abundancia natural es del 0,2%. En las figuras 5, 6, 7 y 8 podemos observar los isótopos del nitrógeno, carbono, azufre y oxígeno respectivamente:

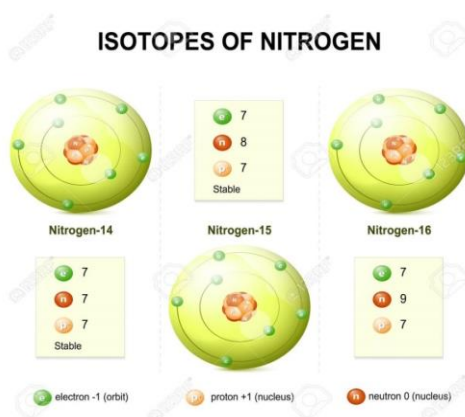


Figura 5. Isótopos del Nitrógeno.

ISÓTOPOS DEL CARBONO

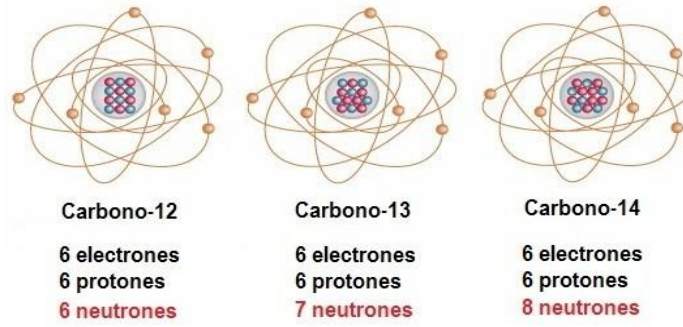


Figura 6. Isótopos del Carbono.

32S 31.97207 95.02% Stable	33S 32.97145 0.75% Stable	34S 33.96786 4.21% Stable	36S 35.96708 0.02% Stable
--	---	---	---

Figura 7. Isótopos del Azufre.

ISOTOPES OF OXYGEN

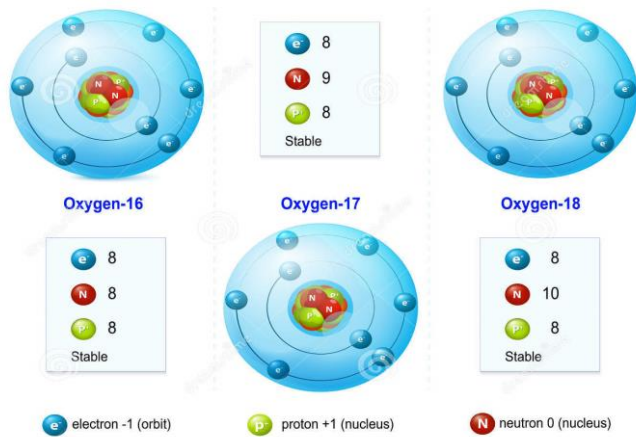


Figura 8. Isótopos del oxígeno

Como es de esperar, la detección o no de los isótopos menos abundantes dependerá del tipo de molécula, momento dipolar, sensibilidad del aparato, preparación de la muestra y otras condiciones experimentales, siendo posible que algunos de ellos no se observen.

2.5.2. Técnicas experimentales

La técnica espectroscópica utilizada en este trabajo es la espectroscopía de microondas de chorro supersónico.³⁷ Este tipo de espectroscopía estudia las transiciones de energía entre niveles de energía de rotación molecular de moléculas expandidas adiabáticamente en una cámara de vacío.

Esta técnica trabaja en la región de las microondas, entre 2 y 20 GHz.

En concreto, la técnica empleada recibe el nombre de espectroscopía de microondas con transformada de Fourier (FTMW). La técnica registra la señal de emisión molecular producida mediante una excitación pulsada. A continuación, la transformación de Fourier de la señal temporal da lugar a un espectro en el dominio de frecuencias.

La excitación de la molécula se produce mediante una técnica denominada pulso de multifrecuencia (*chirp-pulse*, CP-FTMW), que permite excitar simultáneamente toda la banda de trabajo. La muestra se estudia en forma de chorro supersónico.

A continuación, se procede a la explicación de cada parte de la técnica.

2.5.2.1. Chorros supersónicos: estructura del chorro

En primer lugar, hablaremos de la generación del chorro supersónico. Se necesitan dos cámaras unidas mediante un orificio o tobera.³⁸

La primera de estas cámaras es la cámara de premezcla o de estancamiento, la cual contiene un gas noble atómico (He, Ar o Ne) o gas portador, en condiciones de estancamiento: Presión de estancamiento de 1-5 bar y temperatura ambiente. En este gas portador se encuentra la muestra de estudio de una forma muy diluida, en torno al 1% en fase gas. Nuestras moléculas de estudio son líquidas a temperatura ambiente, con lo que es necesario un calentamiento previo por encima de su punto de ebullición, el cual se encuentra entre 95 y 99°C para la tienilmetilamina y entre 145 y 146°C para la furfurilamina.

La tobera es un orificio circular con un diámetro de 1,3 mm, cerrado con un pistón que se controla con una válvula electromecánica de solenoide.

La segunda de las cámaras es la cámara de expansión, donde se mantiene un vacío elevado, en torno a $10^{-6} - 10^{-7}$ mbar de presión, con el objetivo de producir una diferencia de presión elevada con la cámara de estancamiento.

Esta segunda cámara se evacúa mediante un sistema de bombas de vacío, que remueven el gas residual y consiguen y mantienen el vacío necesario. En este experimento se utilizará una bomba difusora junto con una bomba rotativa primaria.

La bomba difusora trabaja con flujos moleculares y suministra altos vacíos, pero por sí sola no puede trabajar, ya que requiere un vacío previo de unos $10^{-2} - 10^{-3}$ mbar que se logra gracias a una bomba de desplazamiento. Las bombas difusoras logran vacíos de hasta 10^{-7} mbar y trabajan con aceites minerales de muy baja presión de vapor. Gracias a una resistencia

eléctrica el aceite se evapora y asciende. Cuando alcanza la parte superior del aparato se enfría y condensa, y se redirige hacia abajo con unos difusores, produciendo vacío (Figura 9).

Estas bombas requieren una refrigeración continua, que se logra con un circuito cerrado de agua.

La bomba difusora empleada en este experimento tiene una capacidad de 3650 L/s de aire y 4560 L/s de gas portador.

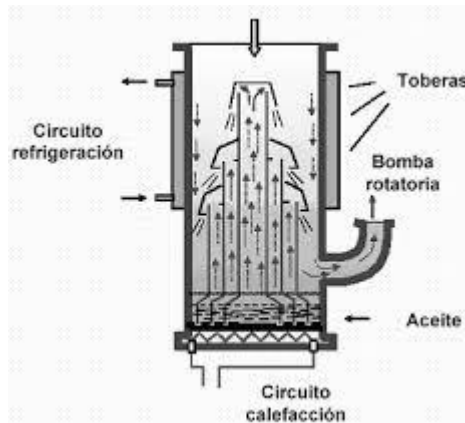


Figura 9. Bomba difusora.

La bomba de desplazamiento (Figura 10) es una bomba rotativa o de paletas rotatorias. Trabaja a presión atmosférica, con flujos viscosos y suministra un vacío de 10^{-2} - 10^{-3} mbar como se ha mencionado anteriormente. La bomba de desplazamiento de este experimento tiene una capacidad de bombeo de $80 \text{ m}^3/\text{h}$ y trabaja también con aceites minerales de baja presión de vapor.

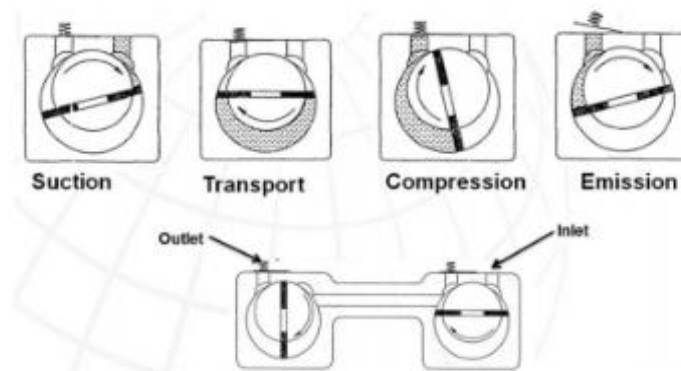


Figura 10. Bomba rotativa de doble etapa.

Al abrir la válvula de inyección se forma el chorro supersónico cuando el gas de la cámara de estancamiento pasa a la cámara de expansión. Debido a la gran diferencia de presión, del entorno de 10^{-9} – 10^{-10} bar, el gas se expande rápidamente.

Cuando el gas pasa por la tobera alcanza la velocidad del sonido (340m/s en aire a 25°C), y en la cámara de expansión alcanza velocidades mayores, adquiriendo una distribución de velocidades muy estrecha centrada a una velocidad muy elevada.

Para que se considere un chorro supersónico se debe alcanzar una relación de presiones superiores a un valor crítico G , que depende de la naturaleza del gas portador, más específicamente de la relación entre las capacidades caloríficas a presión y a volumen constante:

$$G = \left(\frac{\gamma + 1}{2}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}} \quad (51)$$

Donde $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = 1.667$ Para He, Ne y Ar.

De forma habitual se caracteriza la velocidad mediante el número de Mach M :

$$M = \frac{\text{Velocidad de flujo}}{\text{Velocidad del sonido en el medio}} \quad (52)$$

En la tobera se alcanza $M = 1$, mientras que en la cámara de expansión $M \gg 1$. A medida que la expansión avanza disminuyen la temperatura y la densidad del gas, disminuyendo el número de colisiones. Como la distribución de velocidades es diferente dentro del chorro que en las proximidades el eje central del mismo está rodeado por una región de ondas de choque. La más importante de estas regiones es la frontal, que es perpendicular a la dirección del flujo. Esta región se origina por las colisiones del chorro con el gas de fondo.

En la figura 11 se puede observar la estructura general de un chorro supersónico.

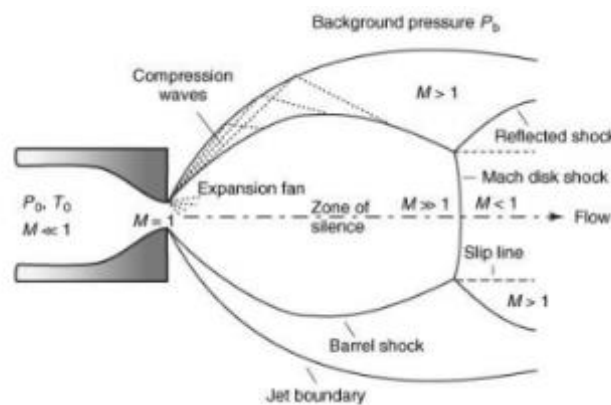


Figura 11. Estructura de un chorro supersónico.

Después de la región frontal del chorro tenemos la región de flujo isoentrópico, conocida como "zona de silencio", ya que no se percibe sonido alguno en ella ya que las partículas viajan a mayor velocidad que la del sonido. Aquí se produce la interacción espectroscópica.

La distancia del disco de Mach (Z_M) desde la tobera de diámetro D se calcula como:

$$\frac{Z_M}{D} = 0.67 \sqrt{\frac{P_0}{P_r}} \quad (53)$$

Las dimensiones de la región de flujo isoentrópico dependen del cociente P_0/P_r . Cuanto mayor sea esta zona, más alejado está el disco de choque central.

Dentro de la zona de silencio se produce un enfriamiento drástico, que facilita el análisis espectral.

La figura 12 muestra un esquema de las propiedades del disco de Mach. Esta zona se caracteriza por un número muy pequeño de partículas por unidad de volumen y por un enfriamiento muy rápido debido a las propiedades de expansión. Los colores rojizos muestran zonas de temperaturas y densidades más elevadas, mientras que las zonas azuladas muestran zonas de enfriamiento drástico y una población de moléculas casi nula. Las zonas verdes son las zonas intermedias a las dos anteriores.

El “barril de choque” supone un retorno al equilibrio termodinámico, tras superar el disco de Mach.

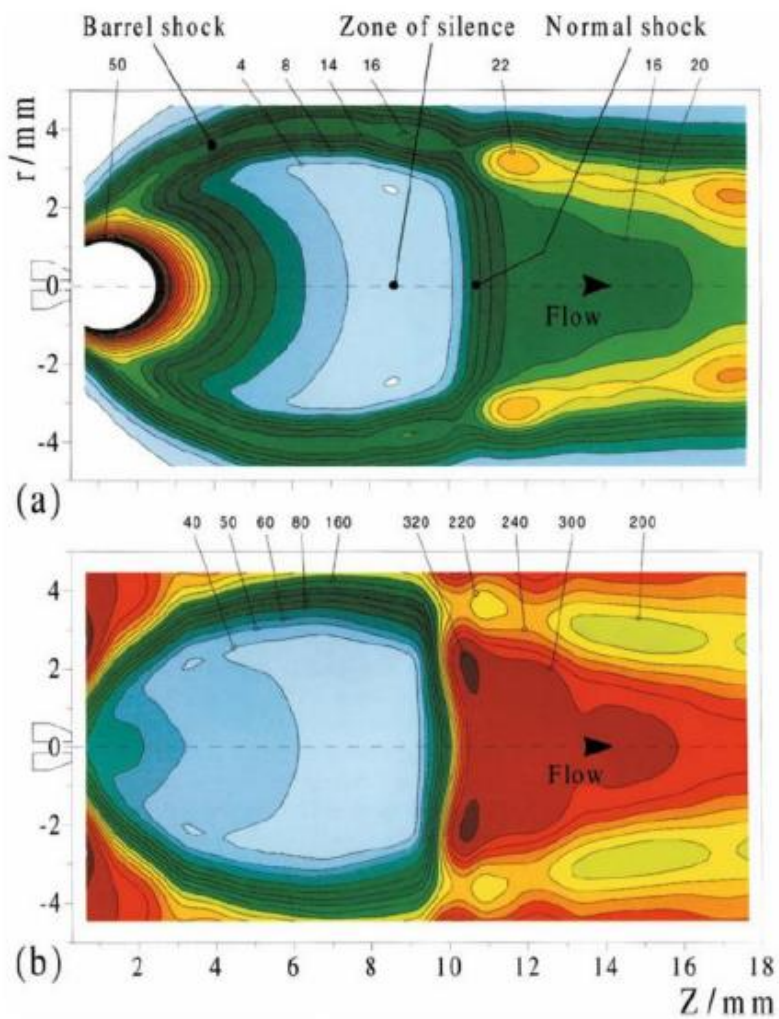


Figura 12. Densidad numérica (dibujo superior, 10^{15} moléculas/cm³) y temperaturas de rotación (dibujo inferior, K) generales de un chorro supersónico.

2.5.2.2. Modelización del chorro supersónico

Utilizando la aproximación isoentrópica se pueden describir las propiedades y la estructura del chorro supersónico.³⁷

El gas en expansión se considera ideal, se desprecian los efectos de la viscosidad y de la conducción del calor, se considera un flujo continuo isoentrópico, compresible y adiabático y la capacidad calorífica a presión constante se considera constante.

Todas estas características se cumplen para flujos rápidos de forma aproximada, sobre todo en la región central del chorro.

La magnitud termodinámica más relevante para el flujo es la entalpía por unidad de masa (η), ya que el flujo está controlado por un gradiente de presiones.

La ecuación más importante del chorro supersónico libre es:

$$h + \frac{V^2}{2} = h_0 \quad (54)$$

Donde h_0 es la entalpía de estancamiento por unidad de masa, que se considera constante a lo largo de la expansión y V es la velocidad de flujo del gas portador.

La agitación térmica, que es la energía interna repartida en los distintos grados de libertad internos, se convierte en un movimiento direccional al pasar por la tobera. En este momento la entalpía h_0 del gas en la cámara se convierte en energía cinética, de modo que cuando el gas se expande disminuye la entalpía, el gas se enfría y la velocidad media aumenta.

Más allá de la tobera, en la zona del silencio, el número de colisiones es muy limitado, por lo que el sistema está aislado. Estas condiciones son ideales para el estudio espectroscópico, ya que disminuyen la anchura de línea al eliminarse el ensanchamiento por presión o colisión con las paredes del recipiente. Por eso la única causa de ensanchamiento de línea es la anchura natural (Principio de incertidumbre de Heisenberg).

El chorro supersónico no representa una situación de equilibrio termodinámico, ya que esto requiere una alta frecuencia de colisiones, y estas solo se producen antes de la expansión. En este momento se puede definir una única temperatura característica de la energía cinética promedio del gas.

Cuando se produce la expansión supersónica la frecuencia de colisiones es muy baja, lo que hace que no se den las condiciones de equilibrio termodinámico y que no se pueda definir una única temperatura. Con lo cual las distintas actividades moleculares se hacen independientes y se caracterizan por temperaturas diferentes: $T_{tras} < T_{rot} < T_{vib} < T_0$. Sin embargo, se puede demostrar que para cada grado de libertad de rotación y vibración existe una distribución de Boltzmann (equilibrio local).

Los distintos grados de libertad de vibración no se enfrían por igual. El enfriamiento de vibración alcanza los 100-200 K, lo que hace que solo se observe el estado de vibración fundamental.

La temperatura de rotación alcanza valores aproximados a los 2 K, con lo que se pueblan de forma mayoritaria los estados de rotación más bajos.

El proceso de enfriamiento depende en gran medida de la frecuencia de colisiones al inicio de la expansión, que a su vez depende de las presiones y de la naturaleza del gas portador; a mayor masa, mayor capacidad de enfriamiento. El argón tiene una masa elevada, con lo que enfría los niveles de vibración y de rotación en mayor grado que el helio, que tiene una masa más baja.

En los casos en los que puedan existir diferentes conformeros el enfriamiento congela cada conformación por separado, pudiendo llegar a impedir la interconversión entre ellas. Esto permite distinguir y caracterizar los distintos conformeros, que en muchos casos son indistinguibles a temperatura ambiente.

La conclusión final es que el uso de los chorros supersónicos permite una enorme simplificación de los espectros, lo que supone una gran ventaja en el estudio espectroscópico.³⁹

2.5.2.3. Espectroscopía de microondas con transformación de Fourier

La transformación de Fourier es una herramienta matemática que permite obtener las componentes de frecuencia contenidas en una función que varía en el dominio del tiempo.

Las transformadas de Fourier se aplican en diversos métodos espectroscópicos, como en la espectroscopía de microondas (FTMW), la resonancia magnética nuclear (FTNMR) o la espectroscopía de infrarrojo (FTIR). Cada técnica tiene un fundamento diferente.

La espectroscopía de microondas con transformación de Fourier se basa en la excitación mediante impulsos de microondas de una muestra polar en fase gas. Es una técnica que tiene similitud con el RMN, pero difiere en los procesos físicos, en las reglas de selección y en la escala temporal. En espectroscopía de microondas los pulsos de excitación son mucho más cortos y dan lugar a una polarización macroscópica mediante interacción con el momento dipolar eléctrico.

Después de la excitación se produce una emisión molecular transitoria que se registra en el dominio del tiempo. Con la transformación de Fourier se logra la representación del espectro en el dominio de frecuencias.

Esta técnica puede aplicarse tanto a gases estáticos como a chorros supersónicos. Tiene la ventaja de Fellgett o multiplexado, que logra el registro simultáneo de todos los elementos del espectro, obteniendo una mayor rapidez de registro del espectro. También posee un alto poder de resolución, especialmente al combinarse con chorros supersónicos.

Las etapas que conlleva el experimento que hemos llevado con esta técnica son las siguientes:

Se genera el chorro supersónico abriendo la válvula de inyección en el seno de la cavidad de expansión (el tiempo depende del gas portador, aproximadamente $900\mu s$ con neon).

A continuación, se produce la excitación de la muestra en fase gas mediante un pulso *chirp* o multifrecuencia ($4\mu s$). Con este pulso se logra un barrido de todo el intervalo de operación de frecuencias (2-8 GHz) con una elevada velocidad ($1,5\text{ GHz}/\mu s$) y con potencias de hasta 20 W.

La excitación produce una polarización transitoria de la muestra, que depende del ancho del pulso de excitación y la potencia.

Posteriormente la molécula comienza a relajarse, emitiendo una señal transitoria que contiene las frecuencias de resonancia del sistema (“free induction decay” o FID”).

La señal temporal del FID se detecta mediante un osciloscopio digital y un ordenador realiza la transformación de Fourier. La escala temporal es muy pequeña, de unos $40\mu s$, con lo que se necesita un sistema de adquisición de datos muy rápido, que actúe en tiempo real. Para lograr una buena relación señal/ruido se acumulan un número muy elevado de espectros ($10^3 - 10^6$ espectros). Para lograrlos todos se necesitan desde varios minutos hasta varias horas.⁴⁰

La figura 13 que se muestra a continuación representa un diagrama de bloques del espectrómetro de microondas utilizado en este trabajo.

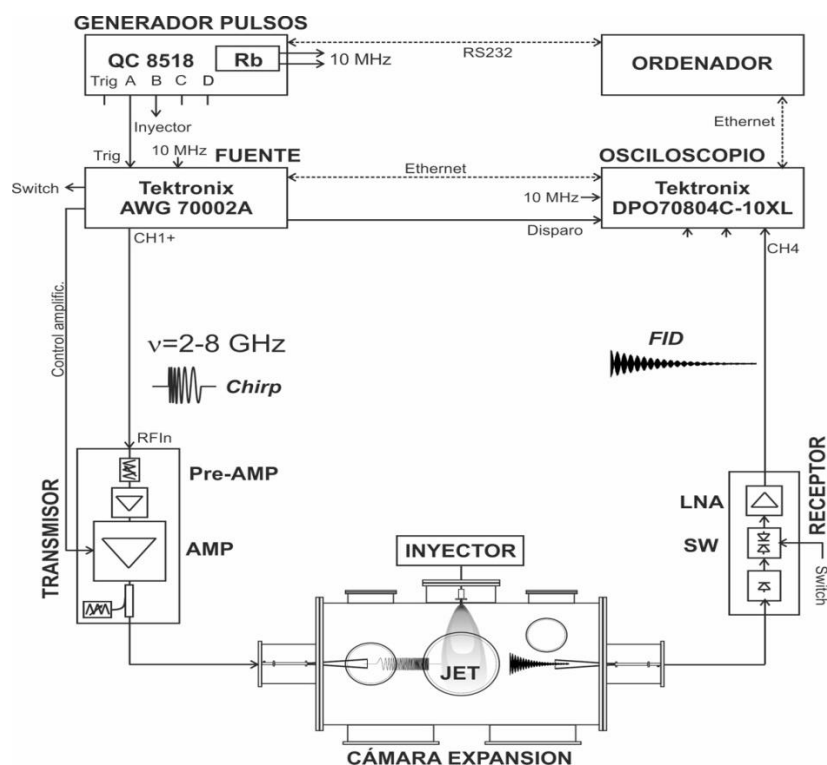


Figura 13. Espectrómetro de microondas chirped-pulse con transformación de Fourier en chorro supersónico (CP-FTMW).

3. RESULTADOS

3.1. Tienilmetilamina

3.1.1. Resultados Teóricos

El estudio de la tienilmetilamina (TMA) se inició en el TFG,¹ por lo que señalaremos solamente los aspectos más importantes. Se realizaron cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT), en concreto el método B3LYP,²² que ofrece diversas ventajas computacionales en relación al poco tiempo de cálculo que precisa, y el método MP2,²¹ descritos en el capítulo 2. Como base de funciones se ha utilizado en todos los casos una base triple-Z de Ahlrichs def2-TZVP,²⁶ excepto los cálculos iniciales que se realizaron en el TFG, que utilizaron la base de Pople 6-311++G(d,p).

En la búsqueda conformacional B3LYP se predijeron tres estructuras, que se muestran en la Figura 14. En el confórmero 1 el nitrógeno se encuentra casi perpendicular al plano que forman el anillo y el carbono 5, y los hidrógenos del grupo amino apuntan al interior del anillo. El confórmero 2 es muy parecido en cuanto a la orientación del nitrógeno al confórmero 1, pero el nitrógeno está menos elevado respecto al anillo y los hidrógenos del grupo amino han rotado 120° respecto al confórmero 1. En el confórmero 3 el nitrógeno está casi alineado con el plano que forma el anillo y el carbono 5 y los hidrógenos del grupo amina bisectan el anillo.

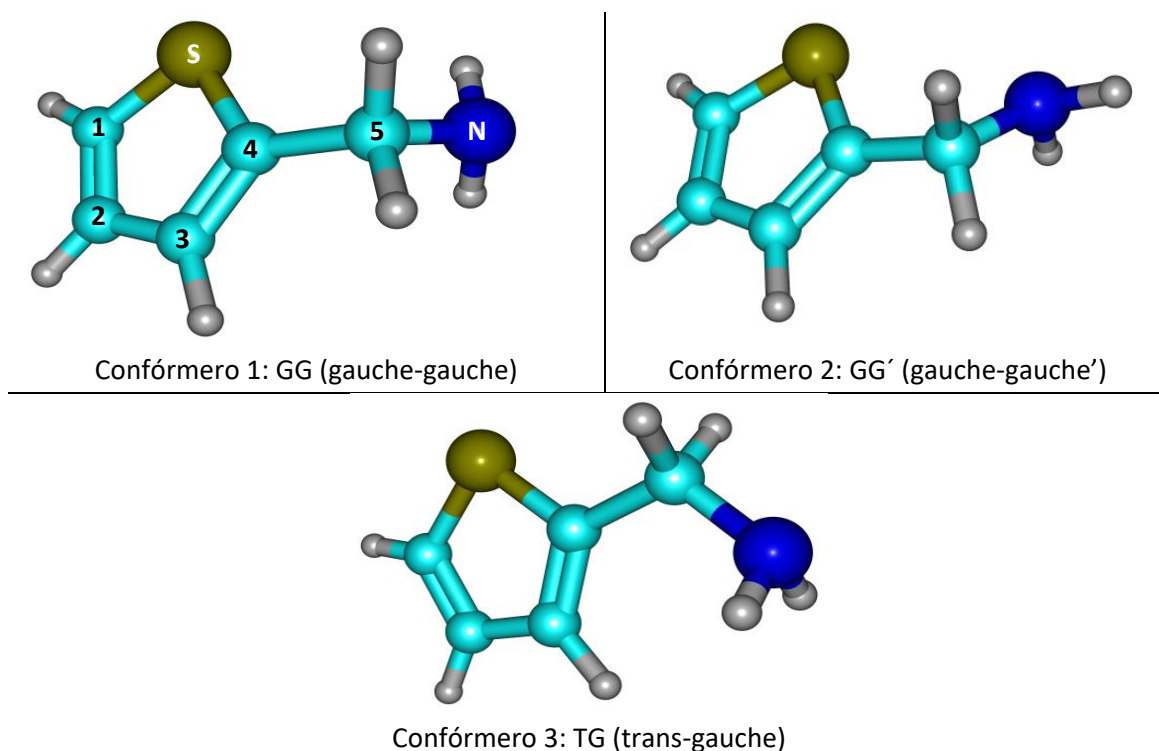


Figura 14. Confórmeros de TMA obtenidos mediante optimización geométrica con el método B3LYP y notación adoptada para cada confórmero (G=gauche, T=trans).

En las Tablas 1 y 2 se recogen los datos de algunos diedros del grupo amino para la comparación de sus estructuras B3LYP y MP2. Todas las estructuras dieron lugar a frecuencias de vibración positivas, lo cual indica que todos son mínimos locales.

Tabla 1. Diedros obtenidos para el grupo amino para los conformeros de TMA mediante el uso del método de cálculo B3LYP/6-311++G(d,p).

	Diedro (N-C5-C4-C3)	Diedro (H1-N-C5-C4)
Conformero 1	102,93°	65,25°
Conformero 2	-138,06°	-65,15°
Conformero 3	-179,97°	60,33°

Tabla 2. Diedros del grupo amino obtenidos para los conformeros de TMA mediante el uso del método de cálculo MP2.

	Diedro (N-C5-C4-C3)	Diedro (H1-N-C5-C4)
Conformero 1	91,41°	58,91°
Conformero 2	-134,25°	-63,18°
Conformero 3	91,41°	58,91°

En las Tablas 3 y 4 se recogen las predicciones energéticas y espectroscópicas: constantes de rotación (A , B , C), momentos dipolares (μ_a , μ_b , μ_c) y constantes de distorsión centrífuga (D_J , D_{JK} , D_K , d_1 , d_2) para los tres conformeros obtenidos.

Tabla 3. Resultados de los cálculos B3LYP/6-311++G(d, p) para las cuatro conformaciones predichas de la tienilmetilamina a 1 atm y 298,15 K.

Conformero	1=4	2	3
A/MHz	4470,0	4644,4	4696,5
B/MHz	1683,1	1746,0	1641,2
C/MHz	1329,2	1331,8	1233,4
μ_a/Debye	1,2	0,8	0,6
μ_b/Debye	0,4	1,6	1,1
μ_c/Debye	0,4	0,3	0,0
D_J/kHz	0,190	0,156	0,081
D_{JK}/kHz	3,689	2,325	0,394
D_K/kHz	-0,002	-0,679	0,414
d_1/kHz	-0,028	-0,053	-0,023
d_2/kHz	0,003	0,000	-0,003
$\Delta E(E_{elec}+ZPE)/kJ mol^{-1}$	0,00	0,19	2,97
$\Delta G/kJ mol^{-1}$	0	0,99	2,80

El conformero más estable a nivel B3LYP es el 1 ya que es el de menor energía, seguido por el conformero 2 y por último el conformero 3, con energías electrónicas de 0,2 y 3,0 kJ mol⁻¹. Las energías de Gibbs B3LYP de los conformeros 2 y 3 son de 1,0 y 2,8 kJ mol⁻¹.

En el caso de los cálculos MP2 se observa que el conformero 3 converge al conformero 1, por lo que con este método solo se predicen dos conformeros. Igualmente se observa que con este método de cálculo el conformero más estable es el 2 en lugar del 1 obtenido con B3LYP, aunque la diferencia es pequeña y pudiera ser menor que la precisión del cálculo. La separación predicha entre los dos conformeros es de solo $\Delta G = 0,6$ kJ mol⁻¹, algo menor que con B3LYP.

Tabla 4. Resultados de los cálculos MP2/6-311++G(d,p) para las conformaciones predichas de tienilmetilamina a 1 atm y 298,15 K.

Conformero	2	1=3
A/MHz	4628,1	4438,2
B/MHz	1767,9	1710,7
C/MHz	1351,5	1352,4
$ \mu_a $ /Debye	0,8	1,3
$ \mu_b $ /Debye	1,4	0,2
$ \mu_c $ /Debye	0,3	0,4
D _i /kHz	0,157	0,241
D _{jk} /kHz	2,604	5,585
D _k /kHz	-0,529	-2,996
d ₁ /kHz	-0,046	-0,024
d ₂ /kHz	-0,021	0,012
$\Delta E(E_{elec}+ZPE)/kJ mol^{-1}$	0,00	0,84
$\Delta G/kJ mol^{-1}$	0,00	0,60

Los valores para el tensor de acoplamiento de cuadrupolo nuclear de los dos conformeros con los métodos B3LYP y MP2 se pueden observar en la Tabla 5.

3.1.2. Resultados experimentales

El estudio experimental de la tienilmetilamina se inició en el TFG,¹ y permitió detectar los dos conformeros predichos como más estables. Durante el TFM se han revisado y ampliado los datos correspondientes a las especies isotópicas con ³⁴S y ¹³C, lo que ha permitido realizar un cálculo de la estructura experimental, del que no se disponía hasta el momento.

En las Tablas 6 y 7 se recogen los resultados espectroscópicos del conformero 1, incluyendo todas las especies monosustituidas con ³⁴S y ¹³C.

Los resultados experimentales del conformero 2 aparecen en las Tablas 8 y 9. Para este conformero no se han podido detectar todas las especies con ¹³C debido a su menor intensidad.

Tabla 5. Valores del tensor de acoplamiento de cuadrupolo nuclear (MHz) obtenidos para las cuatro conformaciones predichas de TMA con los métodos B3LYP y MP2 (6-311++G(d,p)). Se muestran únicamente los elementos independientes, ya que el tensor es diagonal ($\chi_{\alpha\beta} = \chi_{\beta\alpha}$).

	B3LYP			MP2	
	1=4	2	3	2	1=3
χ_{aa} / MHz	-4,34	1,76	-2,79	1,70	-4,20
χ_{ab} / MHz	-0,93	-2,53	3,89	-2,15	-0,86
χ_{ac} / MHz	-2,49	0,19	-0,01	0,04	-2,04
χ_{bb} / MHz	2,09	-3,85	0,60	-3,71	1,87
χ_{bc} / MHz	-0,01	1,88	0,00	1,72	0,03
χ_{cc} / MHz	2,25	2,10	2,20	2,00	2,33

Tabla 6. Resultados experimentales para la especie principal del conformero 1 de tienilmetilamina e isotópulo de ^{34}S .

Conformero 1	Especie principal	^{34}S
A/MHz^a	4500,3894(13)	4399,8977(45)
B/MHz	1708,73951(46)	1705,3565(15)
C/MHz	1348,54072(21)	1337,4224(14)
D_J/kHz	0,2080(50)	[0,2080]
D_{JK}/kHz	4,798(32)	[4,798]
D_K/kHz	-2,69(32)	[-2,69]
d₁/kHz	-0,0316(35)	[-0,0316]
d₂/kHz	[0,0]	[0,0]
1.5χ_{aa}/MHz	-5,7452(82)	-5,763(13)
($\chi_{bb} - \chi_{cc}$)/4/MHz	-0,1110(20)	-0,1116(46)
σ/KHz	9,5	7,8
N	133	20

^aConstantes de rotación (A, B, C), constantes de distorsión centrífuga (D_J, D_{JK}, D_K, d₁, d₂), constantes de cuadrupolo nuclear (χ_{aa} , χ_{bb} , χ_{cc}), desviación estándar del ajuste (σ) y número de transiciones ajustadas (N).

Tabla 7. Resultados experimentales para los isotópulos de ^{13}C del conformero 1 de TMA.

Conformero 1	$^{13}\text{C}(1)$	$^{13}\text{C}(2)$	$^{13}\text{C}(3)$	$^{13}\text{C}(4)$	$^{13}\text{C}(5)$
A/MHz	4495,170(14)	4453,586(14)	4423,814(21)	4493,482(14)	4506,6(23)
B/MHz	1685,4561(70)	1690,249(13)	1707,6506(77)	1707,2836(70)	1687,4547(78)
C/MHz	1334,4129(67)	1333,1953(84)	1340,7398(74)	1347,9499(67)	1335,8874(78)
σ/KHz	0,3	0,2	0,04	0,3	0,1
N	6	5	5	6	4

^aLas constantes de distorsión centrífuga y de cuadrupolo de los isotópulos se fijaron a los de la especie principal.

Tabla 8. Resultados experimentales para la especie principal del confórmero 2 e isotópologo de ^{34}S de TMA.

Confórmero 2	Especie principal	^{34}S
A/MHz	4691,6590(32)	4587,106(38)
B/MHz	1773,13438(42)	1771,5752(85)
C/MHz	1346,75824(45)	1337,2370(73)
D_J/kHz	0,1076(81)	[0,1076]
D_{JK}/kHz	2,711(70)	[2,711]
D_K/kHz	-1,44(66)	[-1,44]
d₁/kHz	[0,0]	[0,0]
d₂/kHz	[0,0]	[0,0]
1.5χ_{aa}/MHz	2,215(15)	[2,215]
($\chi_{bb} - \chi_{cc}$)/4/MHz	-1,1413(34)	[-1,1413]
σ/KHz	11,0	
N	102	3

^aConstantes de rotación (A, B, C), constantes de distorsión centrífuga (D_J, D_{JK}, D_K, d₁, d₂), constantes de cuadrupolo nuclear (χ_{aa} , χ_{bb} , χ_{cc}), desviación estándar del ajuste (σ) y número de transiciones ajustadas (N).

Tabla 9. Resultados experimentales para los isotópologos de ^{13}C del confórmero 2 de tienilmetilamina.

Confórmero 2	$^{13}\text{C}(1)$	$^{13}\text{C}(2)$	$^{13}\text{C}(3)$	$^{13}\text{C}(4)$	$^{13}\text{C}(5)$
A/MHz	4678,552(30)		4606,780(30)		
B/MHz	1750,8927(57)		1770,9519(56)		
C/MHz	1332,2481(53)		1338,0943(53)		
σ/KHz	0,31		0,16		
N	5	2	5	2	0

^aLas constantes de distorsión centrífuga y de cuadrupolo de los isotópologos se fijaron a los de la especie principal.

Como conclusión, para el TMA se observan dos confórmeros en fase gas, ambos con una orientación gauche del grupo amino respecto al anillo, pero que difieren en la orientación de los hidrógenos del grupo amino, denominados 1 (=GG) y 2 (=GG'). En el confórmero 1 los dos hidrógenos de grupo amino se dirigen hacia el anillo, mientras que en el confórmero 2 una rotación del grupo amino da lugar a que solo uno de los hidrógenos esté dirigido al anillo, mientras el segundo apunta hacia afuera del anillo. No se observa el confórmero 3, con el grupo amino en orientación trans respecto al anillo.

No hemos podido realizar medidas de intensidades relativas del espectro, por lo que no es posible establecer qué confórmero es el más estable. No obstante, los datos experimentales y teóricos apuntan a una pequeña diferencia de energía (predicha en $< 1 \text{ kJ mol}^{-1}$).

3.2. Complejo tienilmetilamina...agua

3.2.1. Resultados Teóricos

El estudio de complejos intermoleculares entre moléculas orgánicas y agua en fase gas nos permite conocer la forma en que el agua se asocia a los diferentes grupos funcionales en ausencia de perturbaciones causadas por el disolvente o una matriz cristalina. De esta manera, es posible conocer la estructura, características y naturaleza de las interacciones intermoleculares. En particular, es posible obtener información detallada sobre los enlaces de hidrógeno formados por el agua, en los que puede actuar como donador (O-H...B) o aceptor protónico (R-H...O). Dada la presencia de agua en la mayoría de procesos químicos y biológicos, esta información ayuda a comprender las interacciones entre el agua y otras moléculas.

En este TFM se estudió en primer lugar el complejo formado por la molécula de tienilmetilamina y una molécula de agua (Figura 15), del cual no existía información espectroscópica previa. En este trabajo nos planteamos dos preguntas: 1) dónde y cómo se enlaza la molécula de agua y 2) qué cambios produce la microsolvatación en la estructura de la tienilmetilamina.

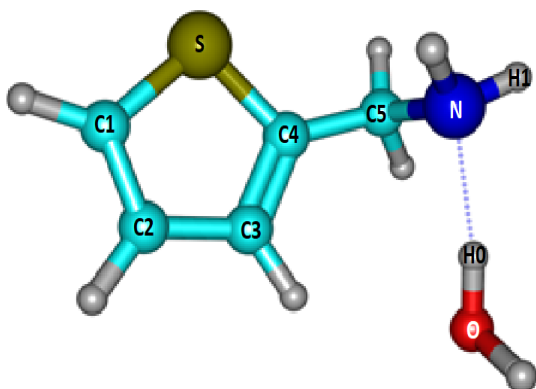
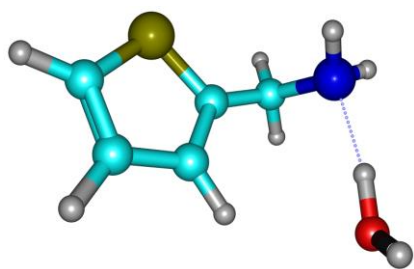
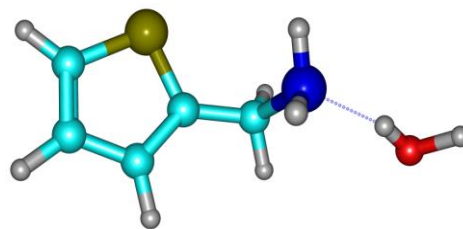


Figura 15. Rotulación empleada para los átomos del complejo de tienilmetilamina...agua (la conformación mostrada corresponde al isómero 1).

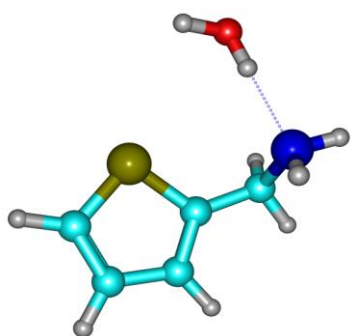
Para el estudio del monohidrato tienilmetilamina...agua se realizó en primer lugar una búsqueda conformacional empleando los métodos B3LYP y MP2 y la base de funciones def2-TZVP. Utilizando el método B3LYP se encontraron inicialmente 10 posibles conformaciones distintas del dímero, que se presentan en la Figura 16.



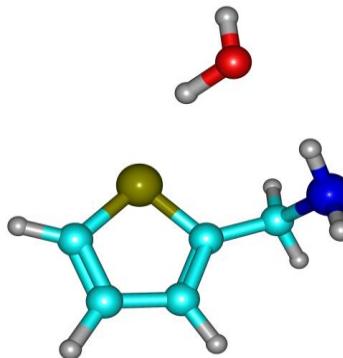
Isómero 1.



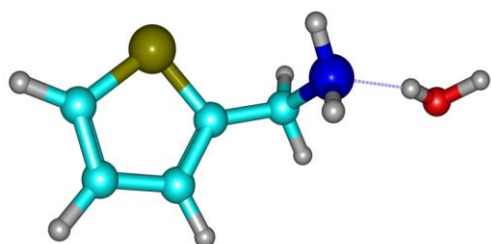
Isómero 2.



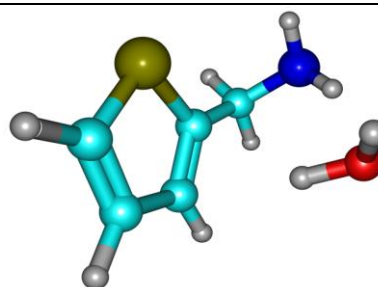
Isómero 3.



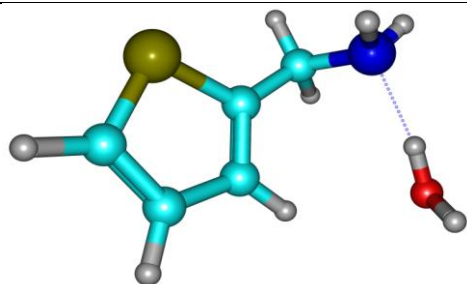
Isómero 4.



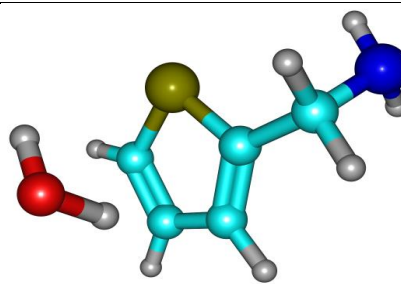
Isómero 5.



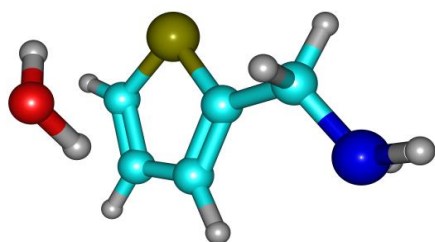
Isómero 6.



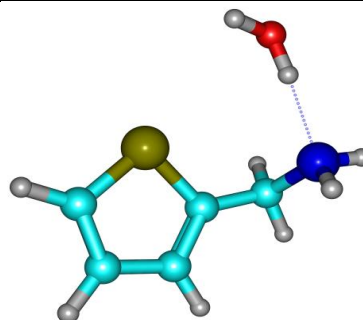
Isómero 7.



Isómero 8.



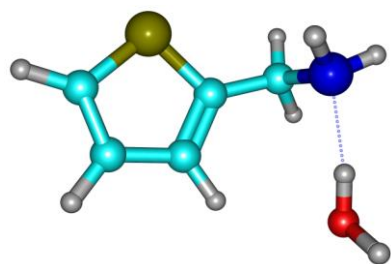
Isómero 9.



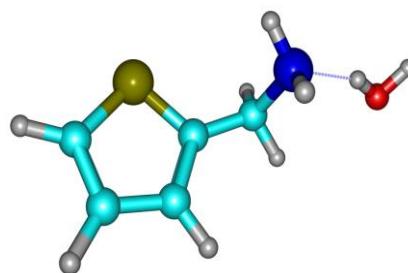
Isómero 10.

Figura 16. Isómeros de TMA...agua obtenidos mediante la optimización geométrica con el método B3LYP.

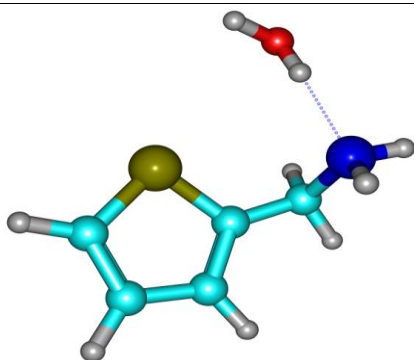
La búsqueda conformacional se repitió con el método MP2, obteniendo los isómeros que se muestran en Figura 17.



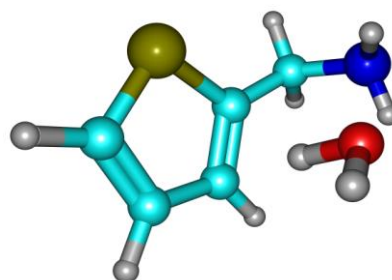
Isómero 1.



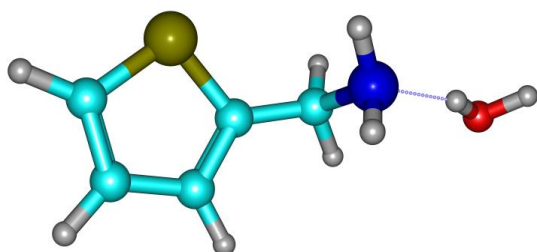
Isómero 2.



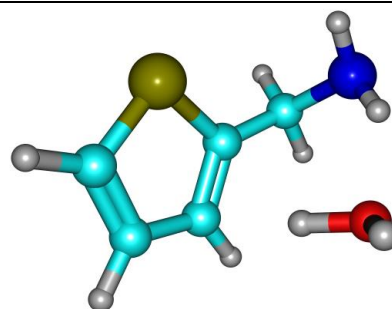
Isómero 3.



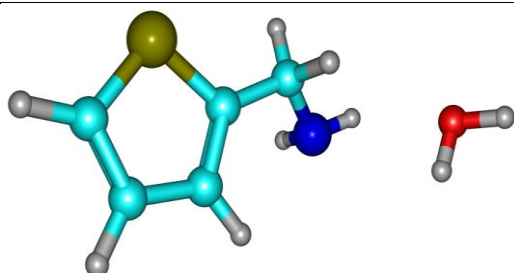
Isómero 4.



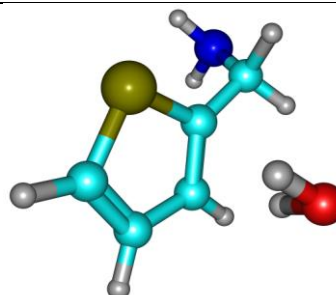
Isómero 5.



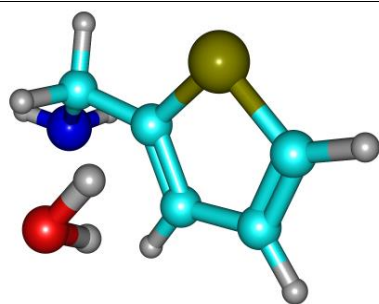
Isómero 6.



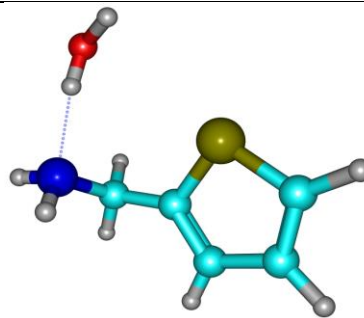
Isómero 7.



Isómero 8.



Isómero 9.



Isómero 10.

Figura 17. Isómeros de TMA...agua obtenidos mediante el método MP2.

En las Tablas 10 y 11 se recogen los datos de algunos diedros de las estructuras de TMA...agua, para la comparación de las estructuras B3LYP y MP2 (notación de la Figura 16).

Tabla 10. Diedros obtenidos para el monohidrato de TMA...agua mediante el uso del método de cálculo B3LYP/def2-TZVP.

	Diedro (N-C5-C4-C3)	Diedro (H1-N-C5-C4)	Diedro (N-C5-O-H1)	Diedro (N-C5-O-H0)
Isómero 1	73.43°	55.02°	-115.38°	151.92°
Isómero 2	-100.49°	-63.76°	-107.96°	167.43°
Isómero 3	-115.20°	-3.86°	-61.01°	-13.86°
Isómero 4	-85.95°	24.31°	-165.22°	-150.84°
Isómero 5	-100.48°	-63.77°	-107.89°	167.63°
Isómero 6	-114.11°	-70.20°	99.86°	-114.38°
Isómero 7	-73.40°	-55.03°	115.36°	-151.96°
Isómero 8	106.43°	64.92°	-1.50°	179.14°
Isómero 9	-26.00°	-6.74°	94.83°	48.68°
Isómero 10	-115.12°	-3.86°	-60.99°	-13.85°

Tabla 11. Diedros obtenidos para el monohidrato de TMA...agua mediante el uso del método de cálculo MP2/def2-TZVP.

	Diedro (N-C5-C4-C3)	Diedro (H1-N-C5-C4)	Diedro (N-C5-O-H1)	Diedro (N-C5-O-H0)
Isómero 1	72.87°	-170.03°	-99.03°	156.56°
Isómero 2	-95.92°	-62.44°	-105.82°	161.96°
Isómero 3	-113.60°	172.31°	98.97°	136.30°
Isómero 4	-78.78°	-54.30°	89.49°	15.82°
Isómero 5	-95.89°	-62.43°	-105.80°	162.05°
Isómero 6	-112.05°	-67.88°	98.33°	-26.20°
Isómero 7	29.96°	-173.09°	76.67°	107.81°
Isómero 8	97.79°	-53.83°	10.22°	-108.03°
Isómero 9	-32.04°	173.21°	-45.56°	-117.36°
Isómero 10	-113.62°	-172.33°	-98.97°	-136.19°

En las Tablas 12 y 13 se recogen las predicciones espectroscópicas de TMA...agua. Se puede observar como varios de los isómeros B3LYP son iguales, por lo que realmente no se predicen 10 conformaciones diferentes sino 7 (la conformación 5 es igual a la 2, la 7 a la 1 y la 10 a la 3). En la misma tabla se ordenan, de menor a mayor energía o de mayor a menor estabilidad, los diferentes isómeros. Con el método MP2 obtenemos en principio el mismo número de 10 predicciones. Sin embargo, 2 de ellas no convergían, con lo que realmente tenemos 8 isómeros.

Tabla 12. Resultados de los cálculos B3LYP/def2TZVP para las 10 conformaciones predichas de TMA...agua a 1atm y 298,15 K.

Isómero	2=5	1=7	3=10	6	8	4	9
A/MHz	4286.7	2663.1	2708.0	2033.7	1898.3	2100.3	1867.6
B/MHz	704.8	1062.3	1139.0	1320.3	1249.2	1258.6	1259.2
C/MHz	637.1	805.7	843.1	1099.4	1047.3	935.7	1084.6
D _j /kHz	0.151	0.547	0.463	0.797	1.358	0.463	0.023
D _{JK} /kHz	4.197	-3.134	-0.464	6.194	-0.067	3.571	11.572
D _K /kHz	0.822	12.899	4.61	-5.066	8.873	-0.836	-9.927
d ₁ /kHz	-0.011	-0.129	-0.142	0.258	-0.577	0.095	0.014
d ₂ /kHz	-0.003	-0.008	-0.018	-0.161	-0.078	-0.125	-0.074
μ _a / Debye	2.2	-1.1	2.4	-2.7	0	1.9	0.6
μ _b / Debye	0.6	1.7	-2.4	-0.1	-3	1.3	2.7
μ _c / Debye	-2.1	-1.6	-1.2	-0.8	0.3	0.4	-0.6
ΔE(E _{elec} +ZPE) / kJmol ⁻¹	0.3	0	-0.5	6.4	11.4	10.2	13.3
ΔG/ kJ mol ⁻¹	0	3.3	4.3	9.1	10.6	14.3	15.1

Como se observa en la tabla las dos predicciones coinciden en señalar como más estable el isómero 2, atendiendo a la energía de Gibbs. Dos isómeros más (3 y 1) se encuentran a energías de Gibbs relativamente próximas (3-4 kJ mol⁻¹), mientras que el resto de los isómeros se encuentran más separados en energía.

Al igual que en el monómero, la presencia de un átomo de nitrógeno en el complejo dará lugar a una estructura hiperfina debida a acoplamiento de cuadrupolo nuclear. Por este motivo, es necesario realizar la predicción de los elementos del tensor de acoplamiento, que se muestran en las Tablas 14 y 15. Los parámetros de cuadrupolo son un buen indicador de la estructura molecular, ya que dependen de la posición en la molécula de átomo de ¹⁴N.

Tabla 13. Resultados de los cálculos MP2/def2TZVP para las 10 conformaciones predichas de TMA...agua a 1 atm y 298,15K.

Isómero	2=5	3=10	1	8	6	9
A/MHz	4220	2783.3	2753.2	1999.7	2041.9	1879.1
B/MHz	718.6	1133.7	1069.3	1203.5	1344.6	1263.1
C/MHz	649.8	850.7	814.8	1035.1	1087.8	1085.1
D _J /kHz	0.154	0.506	0.03	1.474	0.609	0.136
D _{JK} /kHz	4.115	-0.995	-0.725	-3.575	3.344	11.469
D _K /kHz	1.27	4.462	3.249	13.775	-1.551	-9.079
d ₁ /kHz	-0.012	-0.163	-0.085	-0.455	0.075	-0.046
d ₂ /kHz	-0.003	-0.016	-0.007	-0.002	-0.082	-0.112
μ _a / Debye	2	2.1	0	0	-2.8	0.6
μ _b / Debye	0.7	-2.1	1.9	-3	0.8	2.8
μ _c / Debye	-2.1	1.3	1.6	0.4	-0.9	-0.7
ΔE(E _{elec} +ZPE) / kJmol ⁻¹	0	-0.2	-1.1	9.1	5.1	10.4
ΔG/ kJ mol ⁻¹	0	3.8	4.0	5.1	8.0	10.7

Tabla 14. Predicciones del tensor de acoplamiento de cuadrupolo nuclear (MHz) obtenidos para las 10 conformaciones predichas de TMA...agua con el método B3LYP/def2TZVP.

B3LYP	1=7	2=5	3=10	4	6	8	9
χ _{aa}	0.84	-4.43	1.74	-1.36	-3.14	-1.87	2.29
χ _{ab}	2.81	-0.15	1.89	-2.91	2.05	-4.07	-0.53
χ _{ac}	-0.2	1.5	0.37	2.58	-2.87	-0.27	1.93
χ _{bb}	-3.31	1.99	-4.2	-0.47	1.23	-0.24	0.8
χ _{bc}	-0.57	-0.23	0.32	1.43	0.64	-0.07	3.01
χ _{cc}	2.47	2.44	2.5	1.83	1.91	2.1	-3.09

Tabla 15. Predicciones del tensor de acoplamiento de cuadrupolo nuclear (MHz) obtenidos para las 10 conformaciones predichas de TMA...agua con el método MP2/def2TZVP.

MP2	1	2=5	3=10	6	8	9	7	4
χ _{aa}	0.64	-4.11	1.54	-2.84	-1.36	2.07	1.96	-2.61
χ _{ab}	2.61	0.15	1.69	1.92	-3.8	-0.57	0.57	3.4
χ _{ac}	0.11	1.31	0.33	-2.62	0.48	1.93	-0.37	0.04
χ _{bb}	-2.92	1.71	-3.86	0.96	-0.4	0.41	-3.22	0.87
χ _{bc}	0.11	1.31	0.33	-2.62	0.48	1.93	-0.37	0.04
χ _{cc}	2.28	2.4	2.32	1.88	1.76	-2.47	1.26	1.74

3.2.2. Resultados experimentales

Una vez terminados los cálculos teóricos se procedió a realizar los experimentos de espectroscopía de rotación. En este TFM se han registrado los espectros de tienilmetilamina con agua en la región de microondas entre 2 y 8 GHz. Todos los experimentos se realizaron con muestras comerciales (95-98%), que se utilizaron sin ninguna purificación adicional. Los experimentos de microsolvatación se realizaron tanto con agua normal (H_2^{16}O) como con agua sustituida con H_2^{18}O (comercial).

Los espectros se obtuvieron con un espectrómetro de banda ancha de barrido rápido (*chirped-pulsed Fourier transform microwave spectroscopy*, CP-FTMW), que realiza una excitación y detección simultánea de toda la banda de trabajo de 2-8 GHz. La técnica se ha descrito en el apartado 2.5.2. Las muestras se introdujeron en un inyector de calentamiento (50-80°C) situado en el interior de la cámara de expansión del espectrómetro (500 μL aproximadamente), evacuada a una presión última de 10^{-7} mbar. El calentamiento hace que la muestra se vaporice y sea arrastrada por el gas portador, (He o Ne). Aunque es posible la formación de complejos entre las moléculas de trabajo y el gas portador (por ejemplo, $\text{TMA}\cdots\text{Ne}$), estos complejos no afectan a las medidas del hidrato, ya que el solapamiento de línea es prácticamente inexistente en esta técnica. El agua se introduce mediante un recipiente insertado en la conducción de gas, que se mantuvo a temperatura ambiente. Las moléculas vaporizadas y el agua son arrastradas por el gas portador y se expanden de forma adiabática a través de la tobera. Los complejos se forman mediante colisiones intermoleculares al inicio de la expansión, manteniéndose luego estabilizados por la ausencia de colisiones en el chorro. La expansión produce simultáneamente un “enfriamiento” de las moléculas, al transferirse la mayor parte de su energía interna a cinética, alcanzándose temperaturas de rotación de 2 K. La ausencia de colisiones en la expansión garantiza que puedan observarse las propiedades intrínsecas de la molécula aisladas, así como una disminución de la anchura de línea por ausencia de colisiones.

Los tiempos de los pulsos de gas, excitación y detección deben optimizarse para lograr un mejor espectro. Los mejores resultados se obtuvieron para tiempos de excitación de 4 μs , pulsos de gas de 900 μs con neon y tiempos de detección de la emisión molecular de 40 μs .

Este proceso da lugar a una señal temporal que se registra en el dominio del tiempo la cual, mediante una transformación de Fourier, nos da la señal del espectro en el dominio de frecuencia. Este proceso se repitió $1,5 \times 10^6$ veces para el complejo tienilmetilamina \cdots agua, para obtener un espectro promediado. Estos espectros se superponen y nos dan lugar al espectro final de las moléculas que nosotros observamos y analizamos.

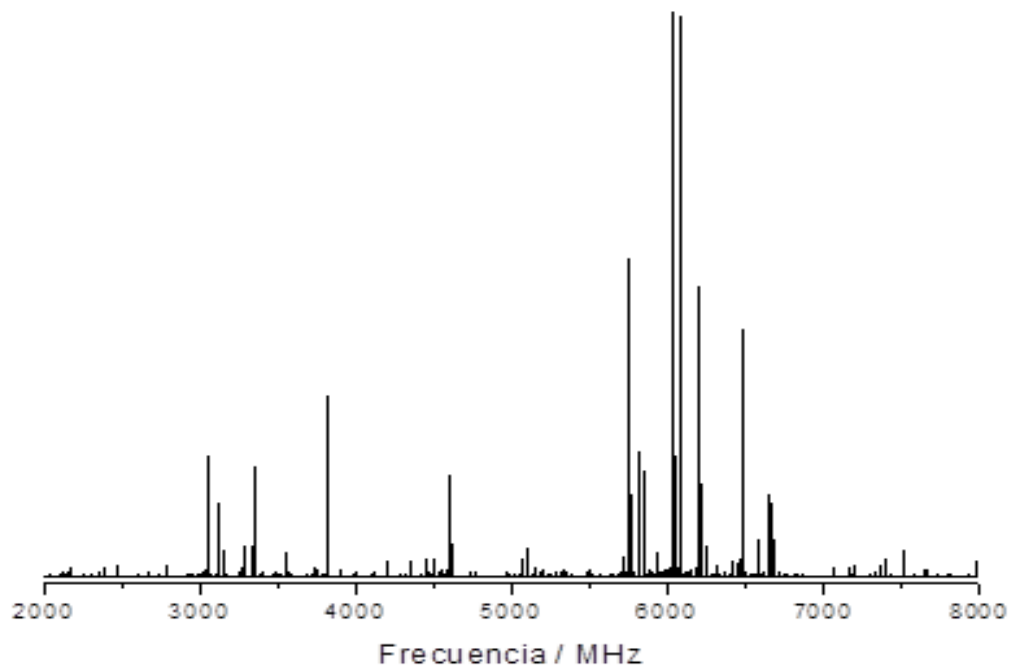


Figura 18. Espectro de la tienilmetilamina (sin adición de agua) en la región 2-8 GHz (70°C, 1,5 bar, Ne, $1,3 \times 10^6$ ciclos).

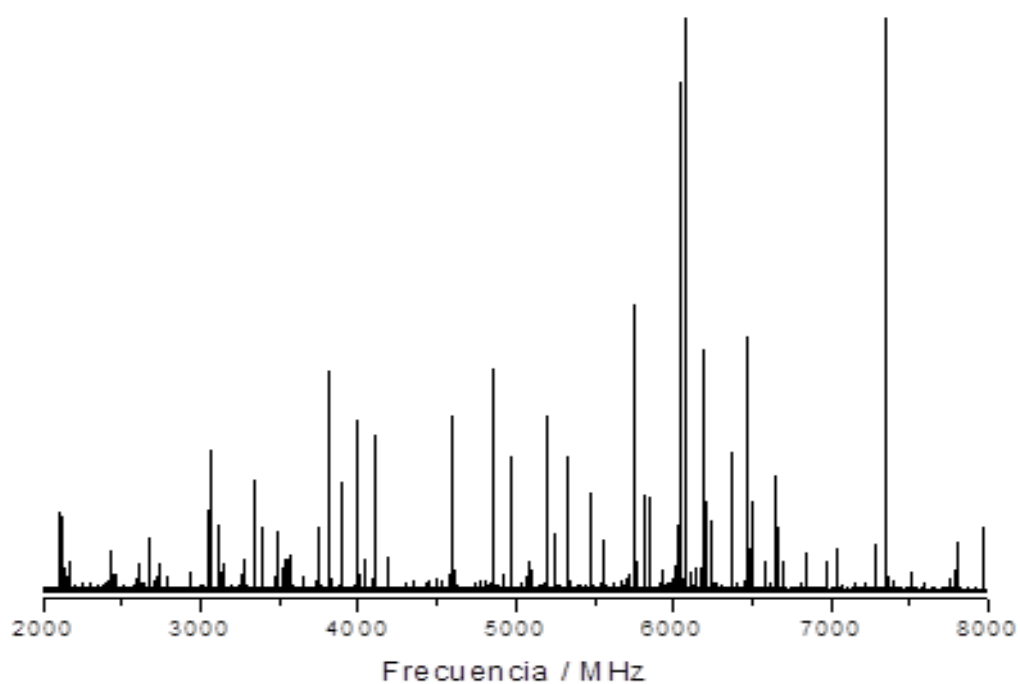


Figura 19. Espectro de la tienilmetilamina con adición de agua en la región 2-8 GHz (50°C, 3,5 bar Ne, $1,5 \times 10^6$ ciclos).

Las Figuras 18 y 19 permiten comparar los espectros de rotación de TMA y de TMA con adición de agua. La adición de agua se pone de manifiesto en nuevas transiciones, por ejemplo, del dímero del agua (H_2O)₂ (4863,16 MHz y 7354,864 MHz).

Una vez obtenido el espectro deberemos identificar y asignar las transiciones correspondientes a cada isómero y sus especies isotópicas.

Los análisis de los espectros se llevaron a cabo utilizando las predicciones registradas en las Tablas 12-15 para los diferentes isómeros. Como la mayor componente del momento dipolar se encuentra dirigida sobre el eje principal de inercia a , se comenzó la asignación de transiciones de tipo μ_a , que son las más intensas, seguidas por las transiciones tipo μ_b y μ_c .

Solo se logró la observación de transiciones tipo R ($\Delta J = +1: J+1 \leftarrow J$). Cada transición de rotación se observó desdoblada en varias componentes hiperfinas por acoplamiento de cuadrupolo nuclear, con números cuánticos J_{K_a, K_c}, F . En el caso de la tienilmetilamina...agua se logró medir 100 transiciones de un primer isómero y 56 transiciones de un segundo isómero, como se ilustra en la Figura 20, que muestra las transiciones asignadas para cada especie. Todas las transiciones observadas se recogen en las Tablas A1 y A2 del Anexo.

Posteriormente se repitió el experimento utilizando H_2^{18}O . La mayor masa molecular del agua con ^{18}O produce un aumento de los momentos de inercia del complejo, dando lugar a un espectro totalmente diferente. Las transiciones observadas con H_2^{18}O se recogen en las Tablas A3 y A4 del Anexo.

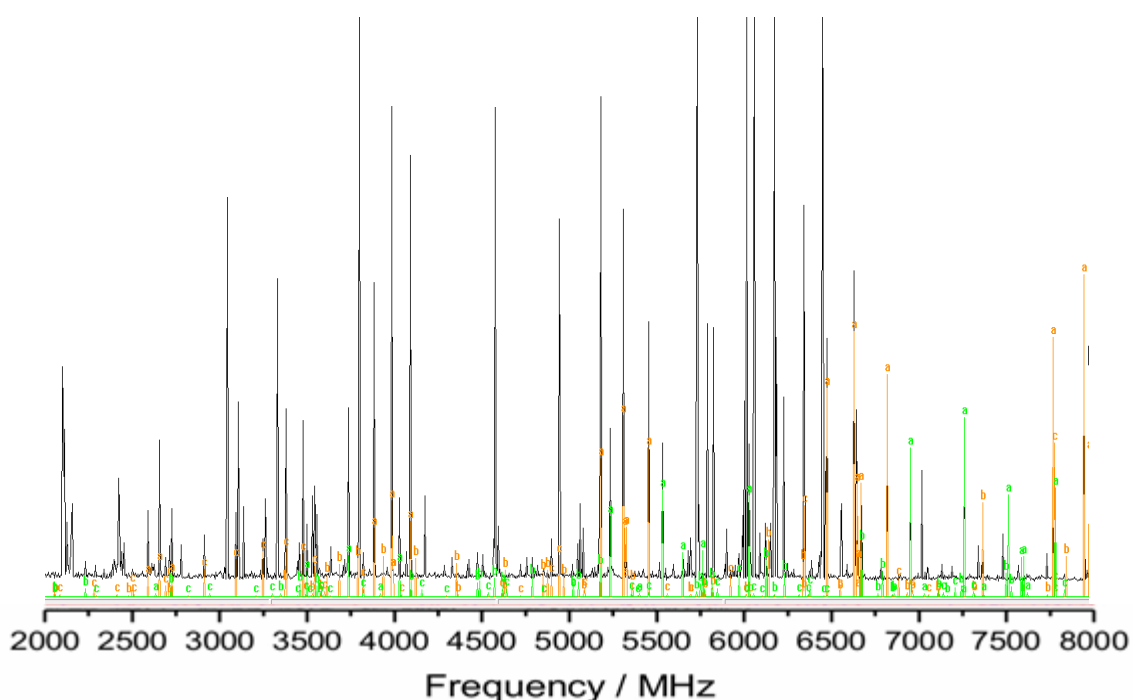


Figura 20. Espectro de la tienilmetilamina con agua mostrando las transiciones de dos isómeros diferentes (en color naranja y verde). Las condiciones de trabajo son las de la Figura 20.

El análisis del espectro se llevó a cabo con un Hamiltoniano de rotación semirrígido de Watson,¹⁷ descrito en el apartado 2.4.2., al que se añadió un término de acoplamiento de cuadrupolo nuclear:

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{rot}} + \hat{H}_{\text{distcen}} + \hat{H}_{\text{cuad}} \quad (64)$$

El ajuste de las transiciones del espectro se realizó con el programa SPFIT de Pickett⁴¹.

Con este ajuste no solo logramos obtener las tres constantes de rotación para cada isómero (y más adelante de los isotopólogos), sino también las constantes de distorsión centrífuga y las constantes de acoplamiento de cuadrupolo nuclear. En el caso del acoplamiento de cuadrupolo nuclear se ajustaron solo dos constantes independientes de la diagonal principal, con lo que se obtuvieron χ_{aa} , χ_{bb} y χ_{cc} , ya que el tensor tiene traza cero:

$$\chi_{aa} + \chi_{bb} + \chi_{cc} = 0 \quad (65)$$

Los resultados de los ajustes para la tienilmetilamina...agua se muestran en las Tablas 16 y 17. Al observar las constantes de rotación experimentales y las predicciones teóricas de las Tablas 12-15 se confirma que los dos isómeros de tienilmetilamina están formados por los dos conformeros iniciales del monómero con una molécula de agua que actúa como donador protónico. En concreto, el isómero 2, que produce un espectro más intenso, se corresponde con la especie GG...agua, mientras que el isómero 1 se corresponde con el GG'...agua.

Tabla 16. Resultados experimentales para el isómero 2 de tienilmetilamina...agua, incluyendo la especie principal con H₂¹⁶O y el isotopólogo con H₂¹⁸O.

isómero 2	TMA...H ₂ ¹⁶ O	TMA...H ₂ ¹⁸ O
A/MHz	4262.9910(34)	4243.95(84)
B/MHz	702.00115(57)	664.95485(84)
C/MHz	633.10982(83)	602.8412(12)
D_J/KHz	-0.221(13)	-0.528(32)
D_{JK}/KHz	-4.29(12)	[-4.289]
D_K/KHz	[0,0]	[0,0]
d₁/KHz	[0,0]	[0,0]
d₂/KHz	[0,0]	[0,0]
1.5χ_{aa}/MHz	-6.070(14)	-6.076(15)
(χ_{bb}-χ_{cc})/4/MHz	-0.1514(48)	-0.1546(46)
σ/KHz	16,2	10,3
N	100	43

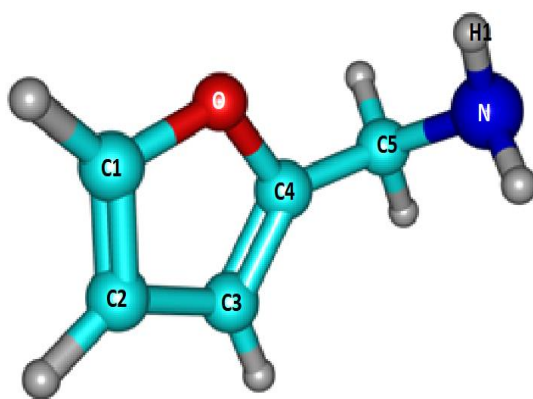
Tabla 17. Resultados experimentales para el isómero 1 de tienilmetilamina...agua, incluyendo la especie principal con H₂¹⁶O y el isotópologo con H₂¹⁸O.

Isómero 1	TMA...H ₂ ¹⁶ O	TMA...H ₂ ¹⁸ O
A/MHz	2759.4365(63)	2710.6(12)
B/MHz	1078.2839(17)	1031.260(12)
C/MHz	812.2939(17)	782.3105(84)
D_J/KHz	-0.731(72)	[-0.731]
D_{JK}/KHz	[0,0]	[0,0]
D_K/KHz	-6.1(14)	[-6.12]
d₁/KHz	[0,0]	[0,0]
d₂/KHz	[0,0]	[0,0]
1.5χ_{aa}/MHz	2.360(29)	2.186(48)
(χ_{bb}-χ_{cc})/4/MHz	-1.5128(83)	-0.415(49)
σ/KHz	19.9	14.4
N	56	8

3.3. Furfurilamina

3.3.1. Resultados teóricos

La molécula de furfurilamina (FA) se ha estudiado por primera vez en este TFM. Al igual que en el caso de la tienilmetilamina, no existían estudios espectroscópicos previos en fase gas. El análisis computacional se realizó con los métodos B3LYP y MP2 y una base de funciones def2-TZVP, dado que estos métodos produjeron buenos resultados en el estudio de tienilmetilamina y su hidrato. La búsqueda conformacional con el método B3LYP arrojó como resultado la predicción de una sola conformación dominante, que se puede observar en la Figura 21. La conformación más próxima se predijo a 8 kJ mol⁻¹. El método MP2 produjo una conformación semejante.



Confórmero 1: GG (gauche-gauche).

Figura 21. Confórmero más estable de furfurilamina obtenido mediante optimización geométrica con los métodos B3LYP y MP2.

Para ver de forma numérica la orientación de los átomos del grupo amino se pueden observar algunos de sus diedros en las Tablas 18 (B3LYP) y 19 (MP2). La conformación predicha en ambos casos muestra una orientación gauche del grupo amino respecto al plano del anillo de la molécula, con los dos átomos de hidrógeno orientados hacia el anillo. Esta conformación es semejante al confórmero GG observado para la tienilmetil amina.

Tabla 18. Diedros obtenidos para la conformación más estable de FA mediante el uso del método de cálculo B3LYP/def2TZVP.

	Diedro (N-C5-C4-C3)	Diedro (H1-N-C5-C4)
Confórmero 1	111.2°	61.5°

Tabla 19. Diedros obtenidos para la conformación más estable de FA mediante el uso del método de cálculo MP2/def2TZVP.

	Diedro (N-C5-C4-C3)	Diedro (H1-N-C5-C4)
Confórmero 1	110.9°	60.6°

Tabla 20. Predicciones B3LYP/def2TZVP para el confórmero más estable de furfuralamina.

Confórmero	Confórmero 1
A/MHz	6867.3
B/MHz	1942.4
C/MHz	1658.2
D _J /kHz	0.305
D _{JK} /kHz	1.708
D _K /kHz	3.596
d ₁ /kHz	-0.243
d ₂ /kHz	0.028
μ _a /Debye	1.2
μ _b /Debye	-0.3
μ _c /Debye	0.5
ΔEelec+ZPE/ kJ mol ⁻¹	0.0
ΔG/ kJ mol ⁻¹	0.0

Tabla 21. Predicciones MP2/def2TZVP para el confórmero más estable de furfuralamina.

Confórmero	1
A/MHz	6832.0
B/MHz	1953.0
C/MHz	1664.9
D _J /kHz	0.316
D _{JK} /kHz	1.883
D _K /kHz	3.556
d ₁ /kHz	-0.024
d ₂ /kHz	0.003
μ _a /Debye	1.4
μ _b /Debye	-0.2
μ _c /Debye	-0.5
ΔEelec+ZPE/ kJ mol ⁻¹	0.0
ΔG/ kJ mol ⁻¹	0.0

La predicción de parámetros espectroscópicos, incluyendo las constantes de rotación y de distorsión centrífuga, se muestra en las Tablas 20 (B3LYP) y 21 (MP2). La molécula de furfurilamina posee un átomo de ^{14}N , por lo que es necesario predecir también el tensor de acoplamiento de cuadrupolo nuclear, que podemos observar en las Tablas 22 (B3LYP) y 23 (MP2).

Tabla 22. Valores del tensor de acoplamiento de cuadrupolo nuclear (MHz) obtenidos para la conformación más estable de furfurilamina con el método de cálculo B3LYP/def2-TVZVP.

B3LYP	Confórmero 1
χ_{aa}	-4.27
χ_{ab}	-1.28
χ_{ac}	-2.21
χ_{bb}	2.05
χ_{bc}	0.05
χ_{cc}	2.23

Tabla 23. Valores del tensor de acoplamiento de cuadrupolo nuclear (MHz) obtenidos para la conformación predicha de FA con el método de cálculo MP2/def2TZVP.

MP2	1
χ_{aa}	-3.93
χ_{ab}	-1.15
χ_{ac}	2.01
χ_{bb}	1.83
χ_{bc}	-0.14
χ_{cc}	2.11

3.3.2. Resultados experimentales

El estudio experimental de la molécula de furfurilamina se llevó a cabo también con el espectrómetro de banda ancha (*chirped-pulsed Fourier transform microwave spectroscopy*, CP-FTMW), que cubre toda la banda de trabajo de 2-8 GHz. La técnica se ha descrito en el apartado 2.5.2. Las muestras (comerciales) se calentaron en el inyector a temperaturas de 50°C. El funcionamiento del espectrómetro se ha explicado previamente, y utilizó tiempos de los pulsos de gas, excitación y detección semejantes a los del estudio de tienilmetilamina. Como gas portador se utilizó de nuevo neon, con tiempos de detección de la emisión molecular de 40 μs .

El registro de la señal temporal se acumuló $1,7 \times 10^6$ veces, obteniendo un espectro promediado. El resultado de la transformación de Fourier se muestra en la Figura 22.

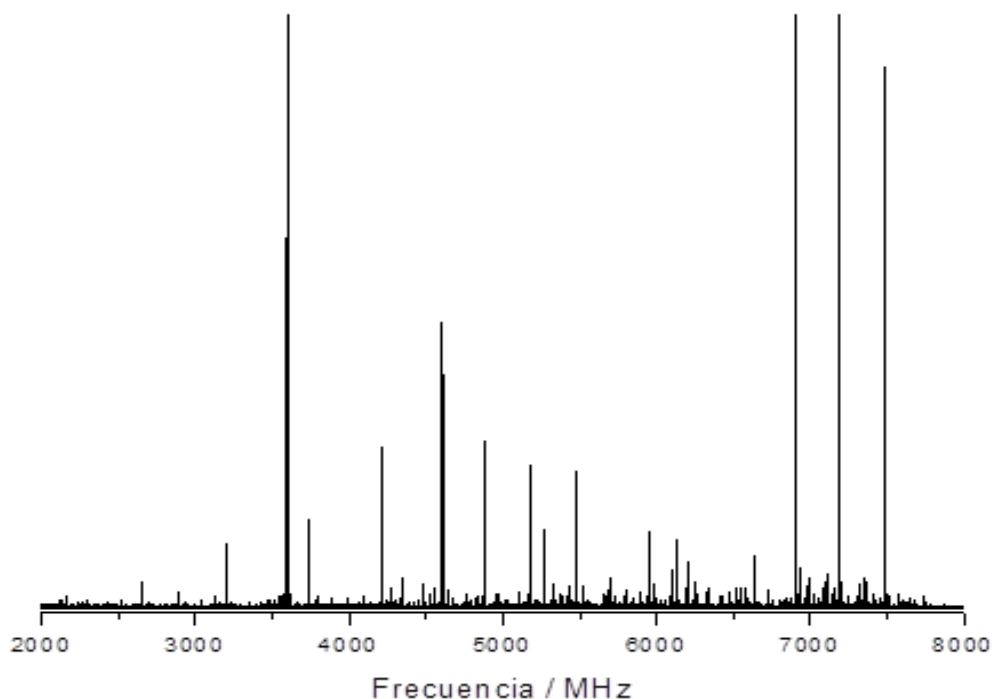


Figura 22. Espectro de furfurilamina en la región 2-8 GHz (50°C. 2 bar. Ne, 1.7×10^6 ciclos).

La asignación y análisis del espectro se realizó de forma semejante a la molécula de tienilmetilamina y se ilustra en la Figura 23.

En la furfurilamina se lograron medir 76 transiciones de un único conformero, confirmando que los otros isómeros se encuentran muy separados en energía. En esta molécula se midieron tanto transiciones de tipo R ($\Delta J = +1: J+1 \leftarrow J$) como Q ($\Delta J = 0: J \leftarrow J$), con reglas de selección de tipo μ_a , μ_b y μ_c . Cada transición de rotación se observó desdoblada en varias componentes hiperfinas por acoplamiento de cuadrupolo nuclear, con números cuánticos J_{K_a, K_c}, F . Las transiciones observadas se recogen en la Tabla A5 del Anexo.

Como en los casos anteriores, los parámetros espectroscópicos se obtuvieron mediante un ajuste al Hamiltoniano de rotación semirrígido de Watson, con un término adicional de acoplamiento de cuadrupolo nuclear.¹⁷ Los resultados espectroscópicos se muestran en la Tabla 24.

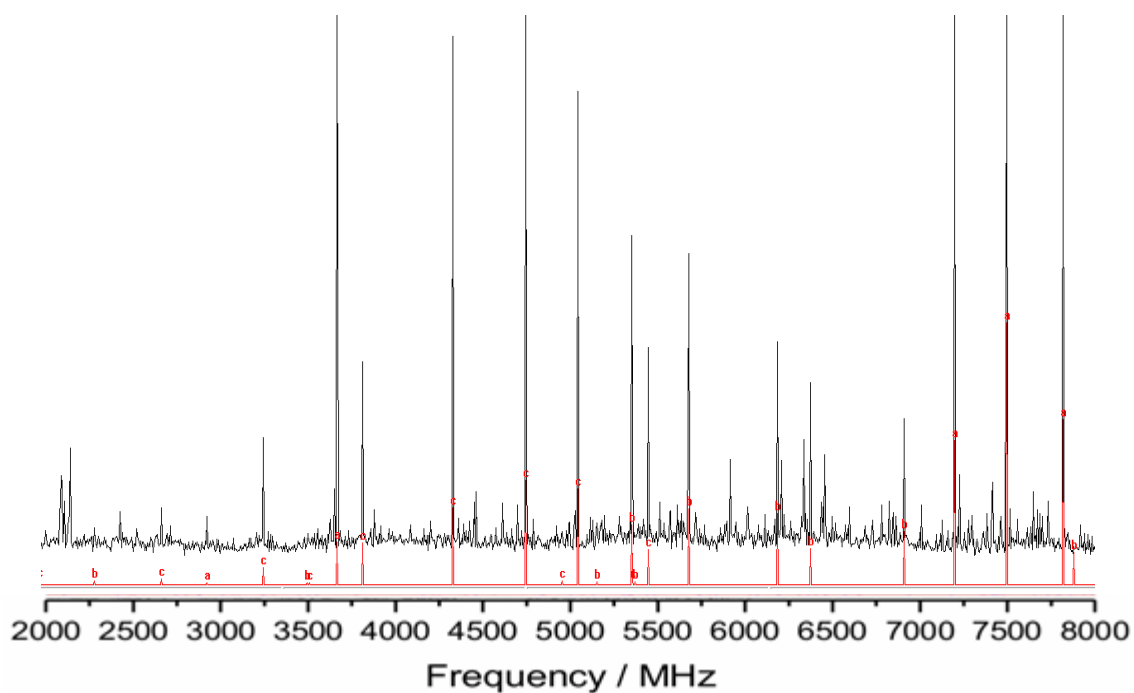


Figura 23. Asignación de las transiciones del conformero 1 de furfuralamina en la región de 2-8 GHz (50°C, 2 bar Ne, $1,7 \times 10^6$ ciclos).

La comparación de los datos experimentales de la Tabla 24 con las predicciones de la Tablas 20-23 confirma la observación del isómero más estable de furfuralamina, con una conformación GG.

Tabla 24. Resultados experimentales para el conformero de FA.

Conformero	Especie principal
A/MHz	6830,5252(32)
B/MHz	1943,9709(11)
C/MHz	1653,83839(98)
D_J/kHz	[0,0]
D_{JK}/kHz	[0,0]
D_K/kHz	[0,0]
d₁/kHz	[0,0]
d₂/kHz	[0,0]
1.5χ_{aa}/MHz	-5,596(14)
(χ_{bb}-χ_{cc})/4/MHz	-0,0682(53)
σ/KHz	9,1
N	76

3.4. Complejo furfurilamina...agua

3.4.1. Resultados teóricos

Finalmente, se procedió al estudio de las interacciones de furfurilamina con una molécula de agua, con objeto de estudiar las interacciones no covalentes que estabilizan el complejo y las diferencias entre la microsolvatación de los grupos furfuril y tienil en fase gas.

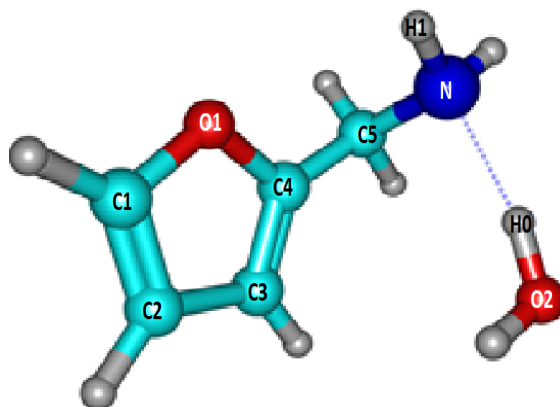
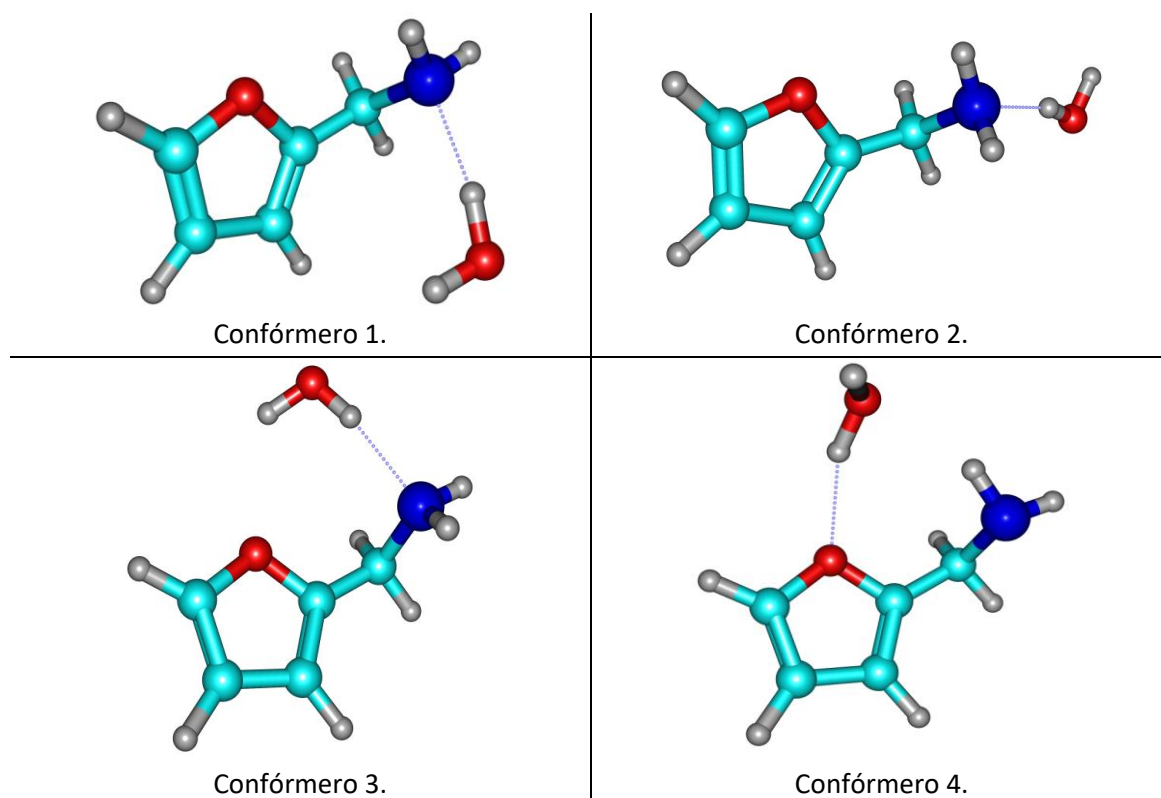


Figura 24. Rotulación empleada para los átomos del dímero de furfurilamina...agua (la conformación mostrada corresponde al isómero 1).

El estudio se inició con la búsqueda conformacional con el método B3LYP-D3(BJ) y la base def2-TZVP, al igual que en los casos anteriores. Este cálculo predijo 11 conformémeros, aunque se comprobó que el isómero 10 no convergía, mientras que el conformémero 7 era idéntico al 2 y el conformémero 8 lo era al 5. Los isómeros predichos se muestran en la Figura 25.



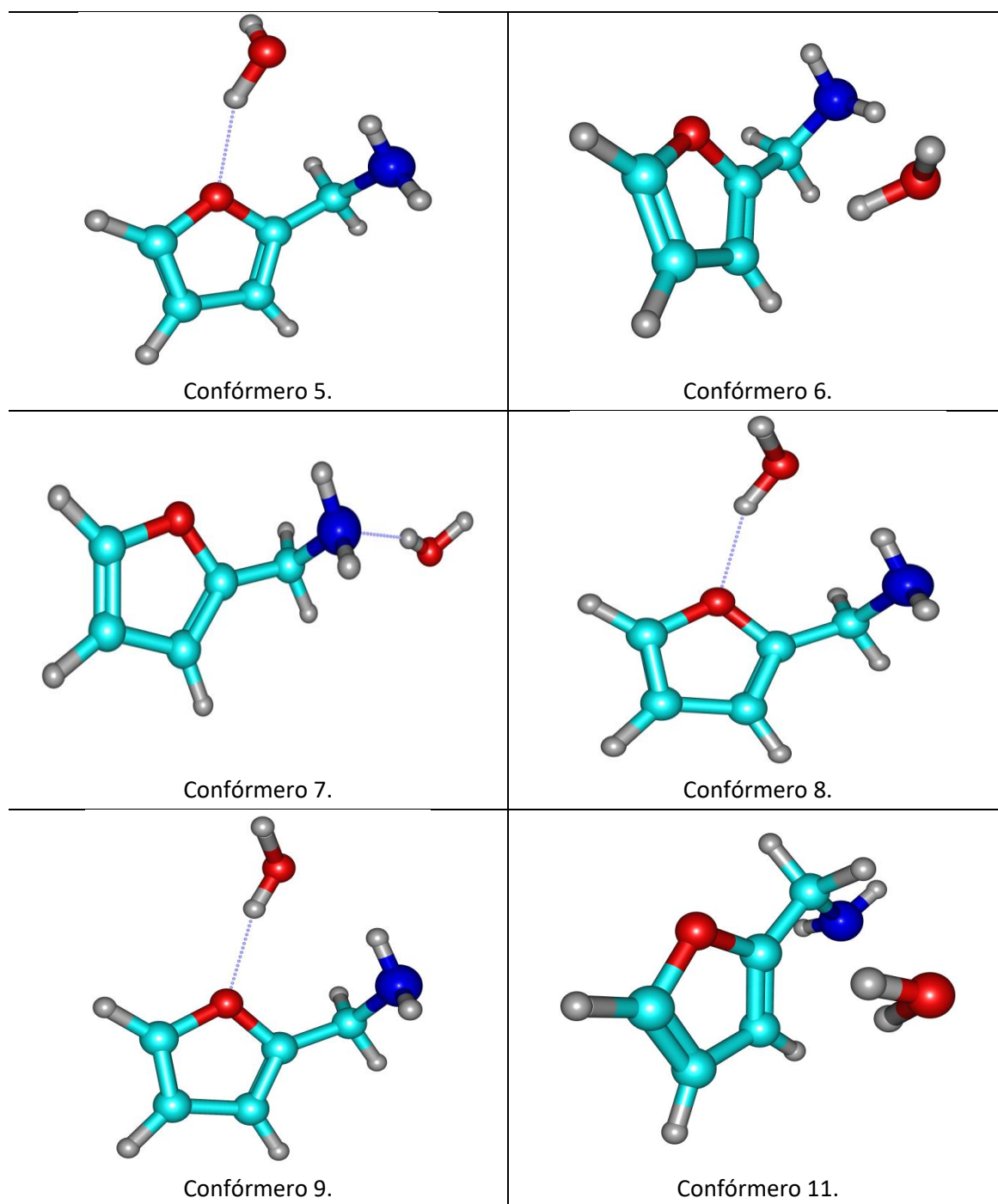
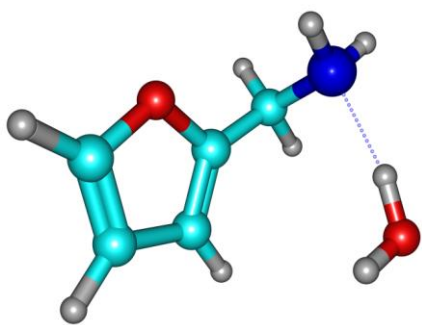
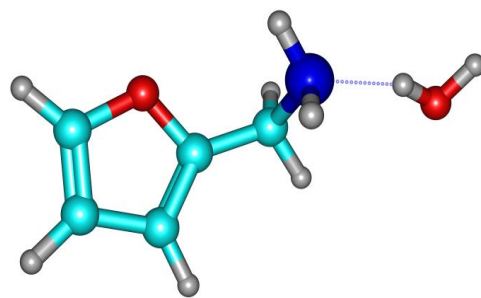


Figura 25. Isómeros de FA···agua obtenidos mediante optimización geométrica con B3LYP.

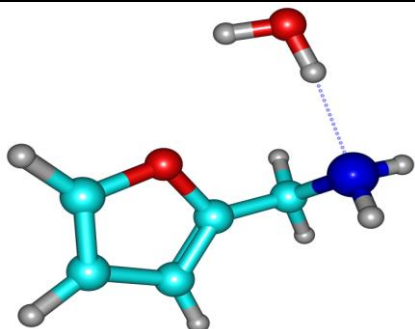
Para observar la consistencia de las predicciones B3LYP se repitió la búsqueda conformacional con el método MP2, obteniéndose las 11 estructuras de la Figura 26, donde también algunas estructuras figuran repetidas. En este caso todas las conformaciones convergieron correctamente. Los cálculos de frecuencias de vibración confirmaron que se trata de mínimos locales de la superficie de energía potencial.



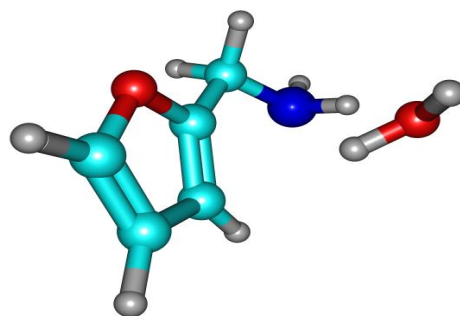
Confórmero 1.



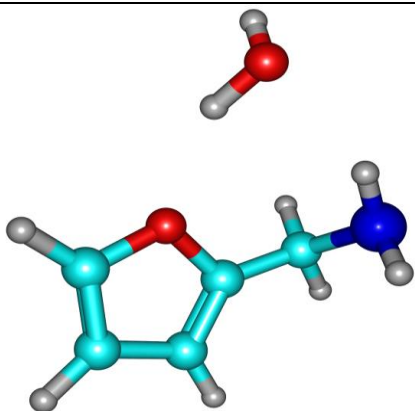
Confórmero 2.



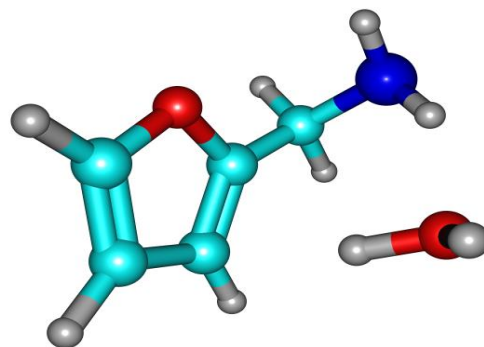
Confórmero 3.



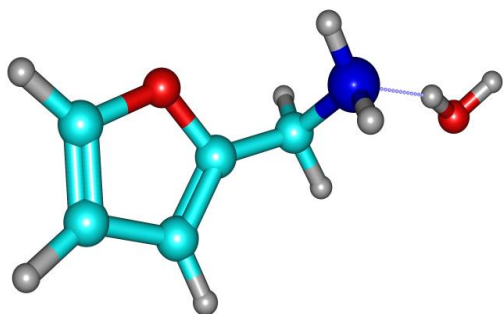
Confórmero 4.



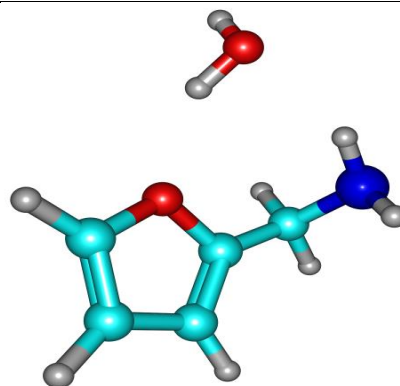
Confórmero 5.



Confórmero 6.



Confórmero 7.



Confórmero 8.

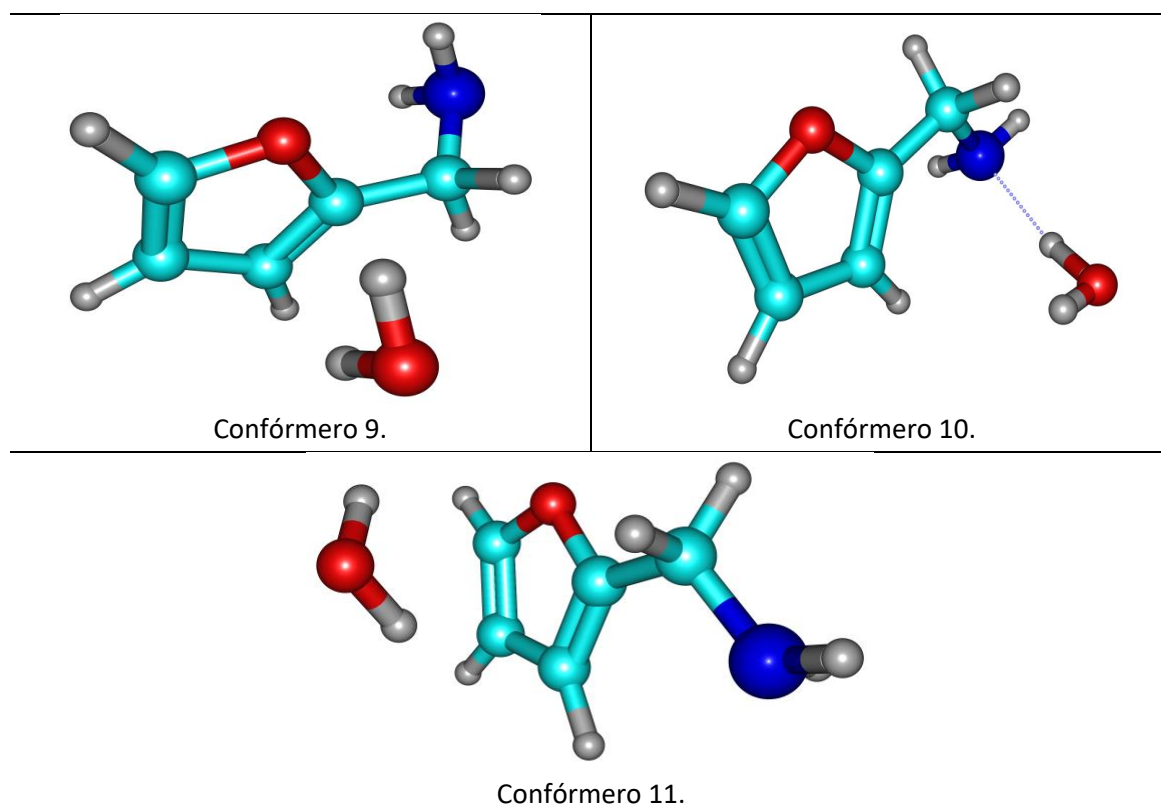


Figura 26. Isómeros de FA...agua obtenidos mediante optimización geométrica con el método MP2.

En las Tablas 25 y 26 se recogen algunos diedros para la comparación de las estructuras del complejo, todas ellas basadas en una orientación gauche del grupo amino excepto las dos de mayor energía.

Tabla 25. Diedros obtenidos para los diferentes isómeros de FA...agua mediante el método de cálculo B3LYP/def2TZVP.

	Diedro (N-C5-C4-C3)	Diedro (H1-N-C5-C4)	Diedro (N-C5-O-H1)	Diedro (N-C5-O-H0)
Isómero 1	108.1 °	178.01°	105.57°	168.43°
Isómero 2=7	112.02°	61.96°	115.44°	-148.31°
Isómero 3	-109.93°	178.15°	103.90°	153.22°
Isómero 4	-106.86°	171.11°	111.68°	28.97°
Isómero 5=8	107.90°	67.30°	-9.11°	-30.18°
Isómero 6	-114.69°	25.69°	-63.82°	75.94°
Isómero 9	118.98°	73.30°	-9.67°	-51.57°
Isómero 11	15.55°	-167.42°	53.18°	113.85°

Tabla 26. Diedros obtenidos para los diferentes isómeros de FA...agua mediante el método de cálculo MP2/def2TZVP.

	Diedro (N-C5-C4-C3)	Diedro (H1-N-C5-C4)	Diedro (N-C5-O2-H1)	Diedro (N-C5-O2-H0)
Confórmero 1	110.1°	176.7°	101.3°	161.8°
Confórmero 2=7	111.5°	54.6°	97.6°	-153.7°
Confórmero 3	-111.1°	58.7°	-117.5°	143.1°
Confórmero 4	-20.8°	168.4°	105.1°	-36.2°
Confórmero 5=8	106.8°	-49.7°	101.8°	-29.8°
Confórmero 6	-115.9°	-65.7°	96.3°	-124.5°
Confórmero 9	114.9°	-55.0°	22.0°	-169.0°
Confórmero 10	11.7°	64.1°	-114.2°	39.3°
Confórmero 11	19.6°	72.3°	-42.2°	119.6°

Los valores de los parámetros espectroscópicos (constantes de rotación, momentos dipolares, constantes de distorsión centrífuga) y energías relativas B3LYP se muestran ordenados en la Tabla 27 de idéntica forma a la ordenación seguida para la TMA...agua es decir, de menor a mayor energía. Los resultados de las predicciones MP2 se encuentran en la Tabla 28. Los valores predichos del tensor de acoplamiento de cuadrupolo nuclear para cada isómero se muestran en la Tablas 29 (B3LYP) y 30 (MP2).

Tabla 27. Resultados de las predicciones B3LYP/def2TZVP para los isómeros predichos de furfurilamina...agua (1 atm y 298,15K).

Isómero	2=7	1	3	6	5=8	11	4	9
A/MHz	6376.8	2832.2	3072.7	2441.5	2761.4	2310.4	2679.5	2815.9
B/MHz	783.1	1383.7	1378.9	1598.3	1488.7	1546.1	1518.5	1479
C/MHz	728.2	1089.8	1011.1	1239.1	1029.1	1217.8	1034.1	1025.7
D_J/kHz	0.389	1.829	0.65	0.89	0.404	0.674	2.64	0.365
D_{JK}/kHz	-0.471	-0.987	-2.005	9.517	-0.665	17.793	-3.073	0.078
D_K/kHz	34.809	10.435	9.828	-7.029	5.082	-14.146	0.745	8.858
d1/kHz	-0.032	-0.192	-0.224	0.003	-0.137	-0.145	-1.482	-0.123
d2/kHz	-0.003	-0.081	-0.018	-0.069	-0.017	0.039	-0.724	-0.022
μ_a/Debye	2.6	2.1	3	-2.9	2.2	0.5	1.5	2.4
μ_b/Debye	1.6	2.5	-3.2	0.5	0.7	-2.6	0	-1.3
μ_c/Debye	0.5	-0.2	-0.2	-0.8	-1.2	-0.7	-0.2	-1.5
ΔE(E_{elec}+ZPE)/kJ mol⁻¹	0	1.56	3.27	7.29	7.03	14.38	12.88	
ΔG/kJmol⁻¹	0	7.02	9.94	12.36	13.87	15.73	18.43	21.97

Tabla 28. Resultados de las predicciones MP2/def2TZVP para los isómeros predichos de furfurilamina...agua (1 atm y 298,15K).

Isómero	2=7	1	3	6	10	9	4	5=8	11
A/MHz	6160.1	2865.6	3182.7	2452.7	3067.6	2397.3	2659.7	2799.7	2360.0
B/MHz	811.0	1400.5	1355.7	1632.6	1286.1	1505.0	1496.7	1469.3	1549.7
C/MHz	752.3	1097.1	1011.2	1276.9	1058.6	1189.8	1243.4	1025.0	1223.0
D _J /KHz	0.245	1.706	0.567	0.734	1.170	1.172	0.740	0.435	0.440
D _{JK} /KHz	-0.014	-0.697	-1.370	11.912	1.007	0.688	3.977	-0.708	11.630
D _K /KHz	27.426	9.076	6.660	-9.108	4.578	6.660	-0.039	5.991	-7.692
d ₁ /KHz	-0.026	-0.201	-0.190	0.008	-0.002	-0.450	-0.054	-0.151	-0.091
d ₂ KHz	-0.004	-0.085	-0.019	-0.044	-0.069	-0.038	-0.031	-0.017	-0.082
μ _a /Debye	2.1	2.1	3.0	-3.1	1.9	-0.3	-0.9	2.1	0.8
μ _b /Debye	1.4	2.4	-2.9	0.6	2.4	-3.1	0.3	1.1	-2.5
μ _c /Debye	-1.4	0.1	-0.3	-0.7	1.3	-0.3	-1.3	-1.2	-1.1
ΔE(E _{elec} +ZPE)/kJmol ⁻¹	0.01	0.85	3.03	5.56	3.91	9.58	7.72	7.95	12.03
ΔG/kJmol ⁻¹	0.0	4.37	7.73	7.80	8.22	9.78	10.32	11.41	12.28

Tabla 29. Valores del tensor de acoplamiento de cuadrupolo nuclear (MHz) obtenidos para las once conformaciones predichas de FA...agua con el método de cálculo B3LYP/def2TZVP.

B3LYP	1	2	3	4	5	6	7	8	9	11
χ _{aa}	1.82	-4.3	1.91	1.63	-0.67	-2.9	-4.38	-0.49	-0.29	1.78
χ _{ab}	-1.87	-0.51	1.81	0.61	-3.23	2.73	-0.6	3.25	3.32	0.87
χ _{ac}	-0.07	-1.65	0.33	3.31	-1.84	-2.37	-1.46	1.7	1.53	2.68
χ _{bb}	-3.98	2.11	-4.39	1.61	-1.79	0.79	2.11	-2.05	-2.32	0.99
χ _{bc}	1.53	0.32	0.69	-1.01	-1.27	0.49	0.32	-1.2	-1.13	-2.69
χ _{cc}	2.16	2.2	2.49	-3.24	2.46	2.11	2.27	2.54	2.61	-2.77

Tabla 30. Valores del tensor de acoplamiento de cuadrupolo nuclear (MHz) obtenidos para las conformaciones predichas de FA...agua con el método de cálculo MP2/def2TZVP.

MP2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
χ _{aa}	1.62	-4.08	1.7	1.95	-0.6	-3.07	-4.08	-0.59	-1.67	1.93	1.73
χ _{ab}	-1.69	-0.40	1.62	0.12	-2.91	2.3	-0.4	2.92	-3.5	-1.32	0.22
χ _{ac}	0.02	1.26	0.3	2.61	-1.71	-2.12	1.26	1.7	-1.31	-0.73	2.58
χ _{bb}	-3.42	1.94	-3.97	1.66	-1.76	1.17	1.94	-1.77	-0.15	-4.09	1.62
χ _{bc}	-1.85	-0.43	1.00	0.73	-1.14	0.09	-0.43	-1.14	-0.39	-0.77	-1.58
χ _{cc}	1.8	2.15	2.27	-3.61	2.36	1.9	2.15	2.36	1.82	2.17	-3.35

3.4.2. Resultados experimentales

Una vez completadas las predicciones teóricas pasamos a estudiar el espectro de rotación del complejo, que se registraron también en la región de microondas entre 2 y 8 GHz. Los experimentos utilizaron muestras comerciales de furfurilamina y agua (95-98%), sin purificación adicional. Los experimentos de microsolvatación utilizaron agua normal ($H_2^{16}O$) y agua sustituida con $H_2^{18}O$.

Los espectros se registraron con el espectrómetro de banda ancha de barrido rápido (*chirped-pulsed Fourier transform microwave spectroscopy*, CP-FTMW). Las muestras se calentaron a 50°C en el inyector, por el que se hizo pasar una corriente de gas portador (Ne). El agua se introdujo en la línea de gas mediante un recipiente exterior a temperatura ambiente.

La mezcla formada por la muestra, el gas portador y el agua se expanden de forma adiabática a través de la tobera, formándose los complejos en los instantes iniciales de la expansión. La propagación posterior se realiza sin colisiones, manteniendo los complejos el tiempo necesario para su observación. Los tiempos de los pulsos de gas, excitación y detección fueron semejantes a los de experimentos anteriores (tiempos de excitación de 4 μs , pulsos de gas de 900 μs con neon y tiempos de detección de la emisión molecular de 40 μs).

La señal temporal se acumuló $1,4 \times 10^6$ veces, realizándose posteriormente una transformación de Fourier, que produce el espectro en el dominio de frecuencia. El espectro resultante se muestra en la Figura 27.

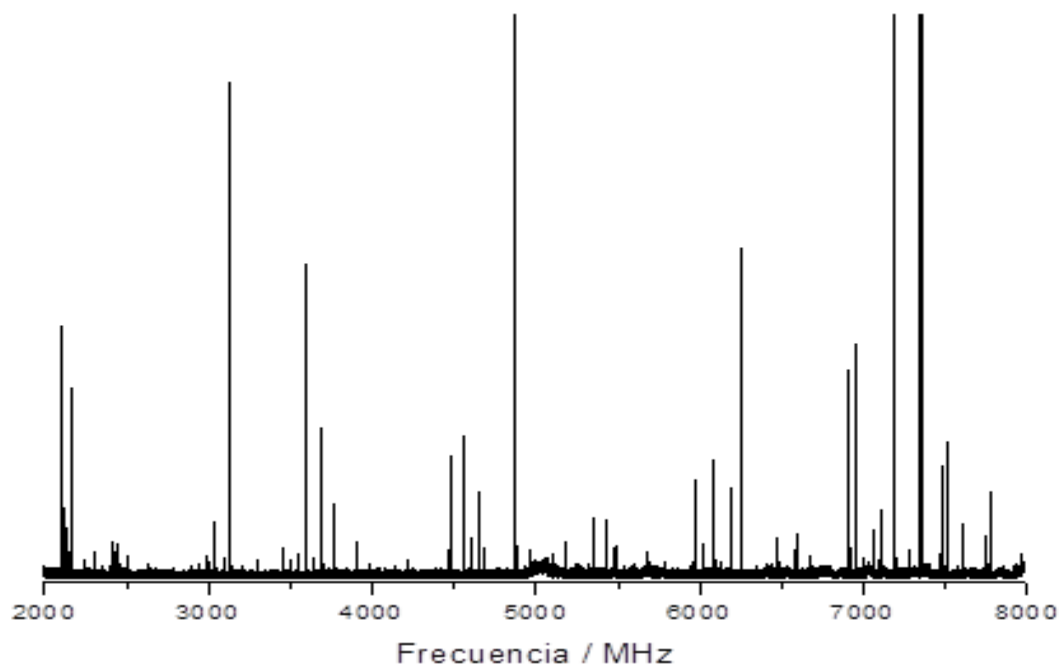


Figura 27. Espectro de la Furfurilamina con adición de agua en la región 2-8 GHz (50°C, 3 bar Ne, $1,4 \times 10^6$ ciclos).

El proceso de asignación del espectro se basó en las predicciones de las Tablas 27-30. Después de un proceso de búsqueda se identificó un único isómero, caracterizado por 89 transiciones de las ramas R ($\Delta J = +1: J+1 \leftarrow J$) y Q ($\Delta J = 0: J \leftarrow J$), con reglas de selección tanto μ_a , como μ_b y μ_c . De nuevo, cada transición de rotación se observó desdoblada en varias componentes hiperfinas por acoplamiento de cuadrupolo nuclear, con números cuánticos $J_{Ka,Kc}, F$.

La Figura 28 ilustra el proceso de asignación. Las transiciones medidas se encuentran en la Tabla A6 del Anexo. El registro del espectro con $H_2^{18}O$ se llevó a cabo, pero tuvo problemas experimentales y no pudo repetirse debido a la interrupción de la investigación entre marzo y julio.

El análisis del espectro utilizó un Hamiltoniano de rotación semirrígido con términos de acoplamiento de cuadrupolo nuclear. Los resultados experimentales del ajuste se muestran en la Tabla 31. La comparación entre los datos experimentales y teóricos confirma la observación en el espectro del isómero 2, predicho como mínimo global.

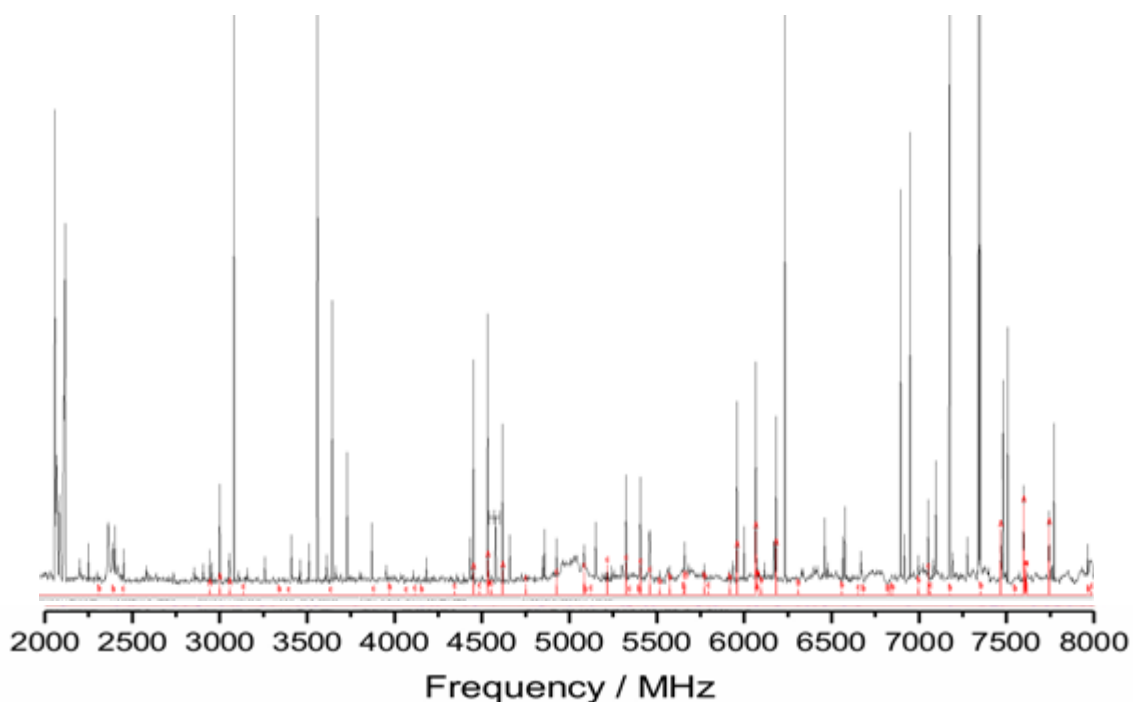


Figura 28. Espectro de la furfurilamina...agua con las transiciones del conformero observado en la región de 2-8 GHz (50°C, 3 bar Ne, 1.4×10^6 ciclos).

Al igual que en el caso de la tienilmetilamina...agua, no pudieron observarse isotopólogos con ^{13}C debido a su menor intensidad en abundancia natural (1%).

Tabla 31. Resultados experimentales para la especie principal del conformero 2 de furfurilamina...agua.

Isómero 2	Especie principal
A/MHz	6273,1047(24)
B/MHz	788,63675(93)
C/MHz	733,43121(92)
D_J/KHz	-0,134(27)
D_{JK}/KHz	[0,0]
D_K/KHz	[0,0]
d₁/KHz	[0,0]
d₂/KHz	[0,0]
1.5χ_{aa}/MHz	-5,984(13)
(χ_{bb}-χ_{cc})/4/MHz	-0,0468(43)
σ/KHz	15,2
N	89

3.5 Discusión

El estudio del espectro de rotación ha permitido comparar las preferencias conformacionales y estructurales de la tienilmetilamina y la furfurilamina, así como de los dímeros monohidratados de tienilmetilamina...agua y furfurilamina...agua.

Se han determinado las constantes de rotación experimentales de todos los sistemas estudiados, aunque las constantes de distorsión centrífuga no han sido determinadas en su totalidad. Para lograr su medida sería necesario un mayor número de medidas a mayor frecuencia. En el caso del desdoblamiento de cuadrupolo nuclear fue posible resolver e identificar las diferentes componentes hiperfinas de las especies mayoritarias, identificando los elementos diagonales del tensor de acoplamiento.

Para la tienilmetilamina se han encontrado dos confórmeros, en los cuales el grupo amino presenta una conformación gauche. Esta situación es semejante a la observada en las moléculas de furfuril alcohol, furfuril mercaptano, tenil alcohol y tenil mercaptano, que se estudiaron previamente.^{2,3} Por otra parte, se comprueba que la rotación interna del grupo amino puede generar varios confórmeros diferentes en la tienilmetilamina, ya que se observaron dos confórmeros muy próximos en energía ($< 1 \text{ kJ mol}^{-1}$), orientando uno o dos átomos de hidrógeno hacia el interior de anillo. Para la furfurilamina se detectó un único isómero, con una conformación semejante al mínimo global de tienilmetilamina.

Aunque se consideró inicialmente, no ha sido posible determinar una estructura efectiva para los monómeros debido a que la interrupción del TFM no permitió registrar la totalidad de las especies isotópicas de furfurilamina ni del segundo confórmero de tienilmetilamina. No obstante, se dispone de información estructural cuantitativa a partir de los cálculos computacionales, que se realizaron a nivel B3LYP-D3(BJ) y MP2.

El espectro de rotación de las especies monohidratadas de tienilmetilamina y furfurilamina permitió observar dos isómeros de tienilmetilamina...agua y furfurilamina...agua. Los aspectos más relevantes son los siguientes: 1) en las dos aminas la interacción de la molécula de agua se dirige al átomo de nitrógeno exclusivamente, formando un enlace de hidrógeno O-H...N en el que la molécula de agua actúa como donador protónico. 2) No se produce interacción entre la molécula de agua y el heteroátomo del anillo, al contrario de lo que ocurre en los casos de furfuril alcohol y furfuril mercaptano.^{2,3} 3) No se observan interacciones secundarias con el anillo π , ya que la orientación de la molécula de agua se dirige al exterior del anillo. 4) En los complejos observados los monómeros de tienilmetilamina y furfurilamina se corresponden con las estructuras más estables y no se producen cambios estructurales significativos en la monohidratación. 5) No existen indicios de movimientos de gran amplitud de la molécula de agua en los complejos, ya que no se detectaron en los espectros desdoblamientos que pudieran estar causados por estos movimientos.

En conclusión, los dímeros de tienilmetilamina...agua y furfurilamina...agua aparecen controlados preferentemente por el carácter básico del grupo amino. La figura 29 presenta una comparación de los monohidratos estudiados hasta el momento con grupos furfuril o tienil.

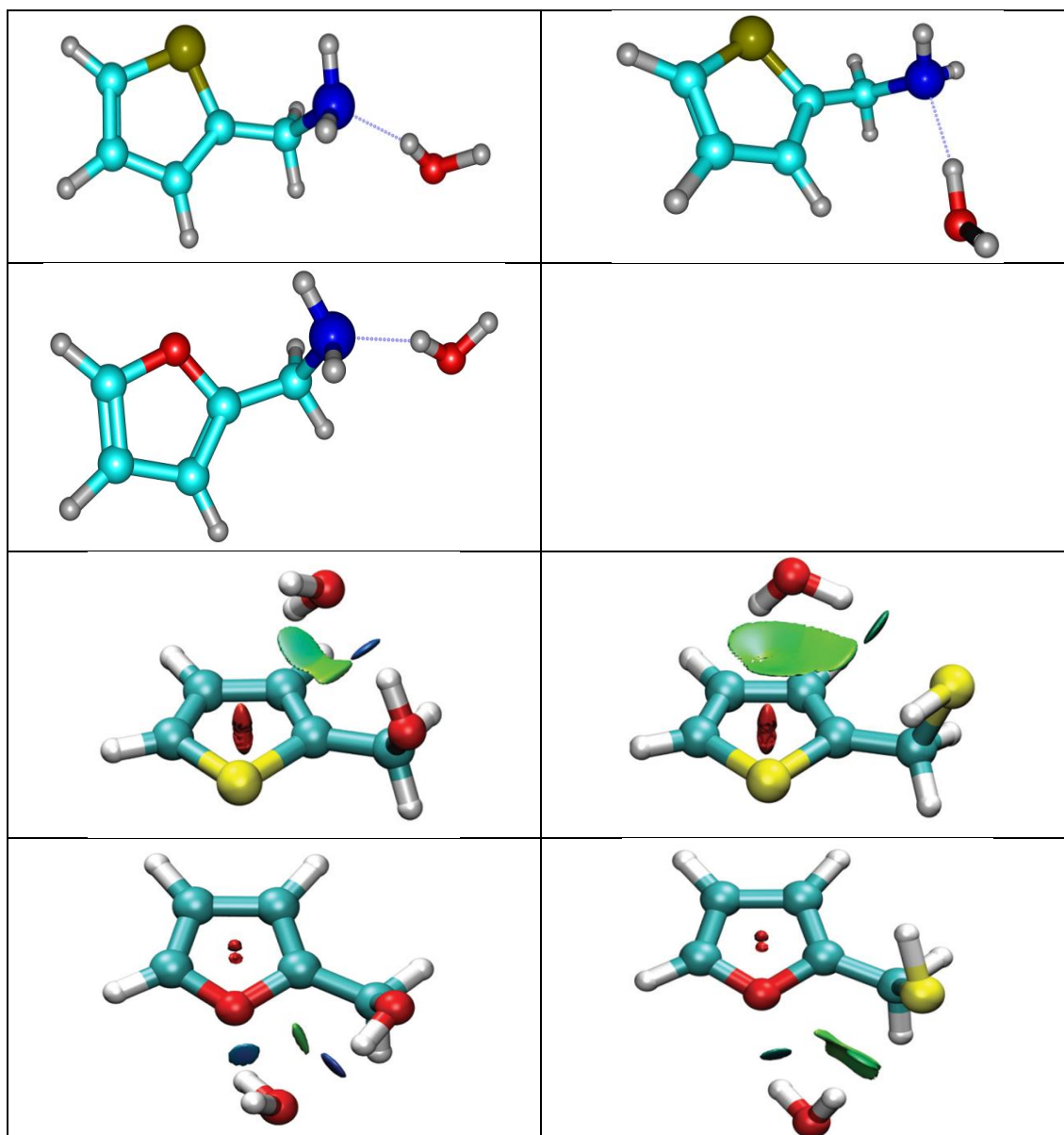


Figura 29. Comparación de los monohidratos de tienilmetilamina y furfurilamina con los de tenil alcohol, tenil mercaptano, furfuril alcohol y furfuril mercaptano^{2,3} (las superficies de color o NCIPLOT reflejan las zonas con interacciones no covalentes, que no se han calculado para las aminas).

Tabla 32. Distancias del enlace de hidrógeno predichas mediante los métodos de cálculo B3LYP y MP2.

	B3LYP-D3(BJ)	MP2
Tienilmetilamina...agua	r(O-H...N) / Å	r(O-H...N) / Å
Isómero 2	1,918	1,927
Isómero 1	1,908	1,910
Furfurilamina...agua	r(O-H...N) / Å	r(O-H...N) / Å
Isómero 2	1,920	1,925

Las distancias del enlace de hidrógeno $r(\text{O-H}\cdots\text{N})$ se han determinado computacionalmente y se muestran en la Tabla 33. En el caso de la tienilmetilamina el isómero 1 presenta un enlace de hidrógeno ligeramente más corto que el isómero 2 (B3LYP: 1,908 Å < 1,918 Å; MP2: 1,910 Å < 1,927 Å), mientras que la furfúril amina presenta un valor próximo al isómero 2 (B3LYP: 1,920 Å; MP2: 1,925 Å). En todos los casos las predicciones son ligeramente mayores con el método MP2.

Las distancias de enlace de hidrógeno son semejantes a otros valores encontrados en fase gas, como en anilina...agua⁴² (1,995 Å), piperidina...agua⁴³ (1,875 Å) o pirrolidina...agua⁴⁴ (1,877 Å).

En fase cristalina las interacciones $\text{O-H}\cdots\text{N}(\text{sp}^2)$ toman valores entre 1,83 Å y 2,02 Å.⁴⁵

Se ha comprobado también el comportamiento de los métodos elegidos computacionales para reproducir los valores experimentales de las constantes de rotación.

Las Tablas 33-36 muestran la diferencia entre las constantes de rotación experimentales y las teóricas. El acuerdo para los monómeros es muy bueno (diferencias relativas < 1,5%). Para los dímeros las diferencias son mayores (< 3,5%) pero el acuerdo es bueno en general. Estos resultados justifican el uso de estos métodos computacionales para sistemas relacionados.

En conjunto, existe una buena concordancia entre los valores experimentales y teóricos, que representan un buen equilibrio entre el coste computacional y a precisión obtenida.

Tabla 33. Constantes de rotación de los dos confórmers de la tienilmetilamina, comparando los resultados obtenidos experimentalmente con los métodos de cálculo B3LYP y MP2.

	Confórmero 1	Confórmero 2
EXPERIMENTAL		
A/MHz	4500,3871(19) ^a	4691,6756(100)
B/MHz	1708,73951(49)	1773,13422(121)
C/MHz	1348,54048(27)	1346,75773(119)
B3LYP		
A/MHz	4470,0(0,68%) ^b	4644,4(1,01%)
B/MHz	1683,1(1,50%)	1746,0(1,53%)
C/MHz	1329,2(1,44%)	1331,8(1,11%)
MP2		
A/MHz	4438,2(1,38%)	4628,1(1,36%)
B/MHz	1710,7(0,12%)	1767,9(0,30%)
C/MHz	1352,4(0,29%)	1351,5(0,35%)

^aValores experimentales, incluyendo entre paréntesis errores estándar en unidades de la última cifra. ^bValores teóricos, incluyendo entre paréntesis las desviaciones porcentuales relativas con respecto a los valores experimentales.

Tabla 34. Constantes de rotación de los dos confórmeros de la tienilmetilamina con agua, comparando los resultados obtenidos experimentalmente con los métodos de cálculo B3LYP y MP2.

	Isómero 1	Isomero 2
EXPERIMENTAL		
A/MHz	2759.4365(63) ^a	4262.9910(34)
B/MHz	1078.2839(17)	702.00115(57)
C/MHz	812.2939(17)	633.10982(83)
B3LYP		
A/MHz	2663.0562(3.49%) ^b	4286.6662(0.55%)
B/MHz	1062.29(1.48%)	704.8444(0.41%)
C/MHz	805.7321(0.81%)	637.0621(0.62%)
MP2		
A/MHz	2753.1522(0.23%)	4220.0219(1.01%)
B/MHz	1069.3018(0.83%)	718.5919(2.36%)
C/MHz	814.8108(0.31%)	649.8069(2.64%)

^aValores experimentales, incluyendo entre paréntesis errores estándar en unidades de la última cifra. ^bValores teóricos, incluyendo entre paréntesis las desviaciones porcentuales relativas con respecto a los valores experimentales.

Tabla 35. Constantes de rotación de los dos confórmeros de la furfurilamina, comparando los resultados obtenidos experimentalmente con los métodos de cálculo B3LYP y MP2.

	Confórmero 1
EXPERIMENTAL	
A/MHz	6830.5252(32) ^a
B/MHz	1943.9709(11)
C/MHz	1653.83839(98)
B3LYP	
A/MHz	6867.2872(0.54%) ^b
B/MHz	1942.4198(0.08%)
C/MHz	1658.1929(0.26%)
MP2	
A/MHz	6832.0119(0.02%)
B/MHz	1952.9979(0.46%)
C/MHz	1664.9251(0.67%)

^aValores experimentales, incluyendo entre paréntesis errores estándar en unidades de la última cifra. ^bValores teóricos, incluyendo entre paréntesis las desviaciones porcentuales relativas con respecto a los valores experimentales.

Tabla 36. Constantes de rotación de los dos confórmeros de la furfurilamina con agua, comparando los resultados obtenidos experimentalmente con los métodos de cálculo B3LYP y MP2.

Isómero 2	
EXPERIMENTAL	
A/MHz	6273.1047(24) ^a
B/MHz	788.63675(93)
C/MHz	733.43121(92)
B3LYP	
A/MHz	6358.7885(1.37%) ^b
B/MHz	790.7254(0.26%)
C/MHz	736.6814(0.44%)
MP2	
A/MHz	6159.5023(1.37%)
B/MHz	811.007(2.84%)
C/MHz	752.3135(2.57%)

^aValores experimentales, incluyendo entre paréntesis errores estándar en unidades de la última cifra. ^bValores teóricos, incluyendo entre paréntesis las desviaciones porcentuales relativas con respecto a los valores experimentales.

4. CONCLUSIONES

Este trabajo ha consistido en un estudio conformacional, estructural y espectroscópico de las moléculas de tienilmetilamina, furfurilamina y sus especies monohidratadas tienilmetilamina···agua y furfurilamina···agua, mediante combinación de datos experimentales del espectro de rotación en la región de microondas con predicciones computacionales, obtenidas mediante métodos de cálculo DFT (B3LYP con correcciones dispersivas D3(BJ)) y ab initio (MP2).

El trabajo realizado ha incluido los siguientes puntos:

- Establecimiento de las condiciones experimentales óptimas para el estudio espectroscópico, como la temperatura de vaporización efectiva para la generación del chorro supersónico, la presión de gas portador, condiciones de la expansión, etc.
- Registro de los espectros en la región de microondas de 2 a 8 GHz. Con las condiciones experimentales ya optimizadas se acumuló un número de experimentos suficiente para obtener una relación señal/ruido aceptable.
- Análisis espectral de los espectros de rotación y asignación de los conformeros correspondientes a cada molécula
- Obtención de parámetros espectroscópicos empleando el Hamiltoniano de rotación de un rotor semirrígido.

En lo que respecta al trabajo computacional, el procedimiento empleado ha sido el siguiente:

- Búsqueda conformacional.
- Reoptimización geométrica y cálculo de frecuencias de vibración con los métodos DFT (B3LYP) y ab initio (MP2) para todos los sistemas. Estos cálculos permitieron, aparte de obtener los parámetros espectroscópicos (constantes de rotación y distorsión centrífuga, momentos dipolares) obtener también las energías de Gibbs de cada conformero y los valores de cuadrupolo nuclear para cada conformero de las cuatro especies estudiadas. Con la información que nos proporciona esta energía se puede establecer un orden de energías relativo.

Los resultados obtenidos han permitido identificar las conformaciones predominantes en fase gas, en particular dos conformaciones gauche para la tienilmetil amina (que difieren en la orientación del grupo amino) y una conformación gauche para la furfurilamina. Además, se han identificado dos conformaciones para tienilmetilamina···agua y una de furfurilamina···agua, en las que el agua actúa mediante un enlace de hidrógeno O-H···N y se mantiene la conformación del monómero en el complejo.

Algunos aspectos previstos inicialmente, en concreto el estudio de especies isotópicas y los cálculos estructurales, no han podido completarse debido a la interrupción en el TFM. No obstante, los resultados aportados permiten una comparación con otras moléculas estudiadas previamente y servirán de base para futuros estudios relacionados.

5. LISTADO DE TABLAS Y FIGURAS

<u>LISTA DE FIGURAS</u>	PAG.
Figura 1. Fórmula molecular de los sistemas moleculares estudiados en el TFM.	4
Figura 2. Diagrama de energías de rotación del trompo simétrico alargado (prolate) o achatado (oblate).	20
Figura 3. Diagrama de correlación de niveles de energía del trompo asimétrico.	21
Figura 4. Ejemplo de reglas de selección de moléculas trompo asimétricas para las transiciones $J=1\leftarrow 0$.	22
Figura 5. Isótopos del Nitrógeno.	25
Figura 6. Isótopos del Carbono.	26
Figura 7. Isótopos del Azufre.	26
Figura 8. Isótopos del oxígeno	26
Figura 9. Bomba difusora.	28
Figura 10. Bomba rotativa de doble etapa.	28
Figura 11. Estructura de un chorro supersónico.	29
Figura 12. Densidad numérica (dibujo superior, 10^{15} moléculas/cm ³) y temperaturas de rotación (dibujo inferior, K) generales de un chorro supersónico.	30
Figura 13. Espectrómetro de microondas chirped-pulse con transformación de Fourier en chorro supersónico (CP-FTMW).	33
Figura 14. Confórmeros de TMA obtenidos mediante optimización geométrica con el método B3LYP y notación adoptada para cada confórmero (G=gauche, T=trans).	34
Figura 15. Rotulación empleada para los átomos del complejo de tienilmetilamina...agua (la conformación mostrada corresponde al isómero 1).	39
Figura 16. Isómeros de TMA...agua obtenidos mediante la optimización geométrica con el método B3LYP.	40
Figura 17. Isómeros de TMA...agua obtenidos mediante el método MP2.	41-42
Figura 18. Espectro de la tienilmetilamina (sin adición de agua) en la región 2-8 GHz (70°C, 1,5 bar, Ne, $1,3\times 10^6$ ciclos).	46
Figura 19. Espectro de la tienilmetilamina con adición de agua en la región 2-8 GHz (50°C, 3,5 bar Ne, $1,5\times 10^6$ ciclos).	46
Figura 20. Espectro de la tienilmetilamina con agua mostrando las transiciones de dos isómeros diferentes (en color naranja y verde). Las condiciones de trabajo son las de la Figura 20.	47
Figura 21. Confórmero más estable de furfurilamina obtenido mediante optimización geométrica con los métodos B3LYP y MP2.	50
Figura 22. Espectro de furfurilamina en la región 2-8 GHz (50°C. 2 bar. Ne, $1,7\times 10^6$ ciclos).	53
Figura 23. Asignación de las transiciones del confórmero 1 de furfurilamina en la región de 2-8 GHz (50°C, 2 bar Ne, $1,7\times 10^6$ ciclos).	54
Figura 24. Rotulación empleada para los átomos del dímero de furfurilamina...agua (la conformación mostrada corresponde al isómero 1).	55
Figura 25. Isómeros de FA...agua obtenidos mediante optimización geométrica con	55-56

B3LYP.

Figura 26. Isómeros de FA...agua obtenidos mediante optimización geométrica con el método MP2.	57-58
Figura 27. Espectro de la Furfurilamina con adición de agua en la región 2-8 GHz (50°C, 3 bar Ne, 1.4x10 ⁶ ciclos).	61
Figura 28. Espectro de la furfurilamina...agua con las transiciones del confórmero observado en la región de 2-8 GHz (50°C, 3 bar Ne, 1.4x10 ⁶ ciclos).	62
Figura 29. Comparación de los monohidratos de tienilmetilamina y furfurilamina con los de tenil alcohol, tenil mercaptano, furfuril alcohol y furfuril mercaptano ^{2,3} (las superficies de color o NCIPlot reflejan las zonas con interacciones no covalentes, que no se han calculado para las aminas).	65

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Diedros obtenidos para el grupo amino para los confórmeros de TMA mediante el uso del método de cálculo B3LYP/6-311++G(d,p).	35
Tabla 2. Diedros del grupo amino obtenidos para los confórmeros de TMA mediante el uso del método de cálculo MP2.	35
Tabla 3. Resultados de los cálculos B3LYP/6-311++G(d, p) para las cuatro conformaciones predichas de la tienilmetilamina a 1 atm y 298,15 K.	35
Tabla 4. Resultados de los cálculos MP2/6-311++G(d,p) para las conformaciones predichas de tienilmetilamina a 1 atm y 298,15 K.	36
Tabla 5. Valores del tensor de acoplamiento de cuadrupolo nuclear (MHz) obtenidos para las cuatro conformaciones predichas de TMA con los métodos B3LYP y MP2 (6-311++G(d,p)). Se muestran únicamente los elementos independientes, ya que el tensor es diagonal ($\chi_{\alpha\beta} = \chi_{\beta\alpha}$).	37
Tabla 6. Resultados experimentales para la especie principal del confórmero 1 de tienilmetilamina e isotópologo de ³⁴ S.	37
Tabla 7. Resultados experimentales para los isotópologos de ¹³ C del confórmero 1 de TMA.	37
Tabla 8. Resultados experimentales para la especie principal del confórmero 2 e isotópologo de ³⁴ S de TMA.	38
Tabla 9. Resultados experimentales para los isotópologos de ¹³ C del confórmero 2 de tienilmetilamina.	38
Tabla 10. Diedros obtenidos para el monohidrato de TMA...agua mediante el uso del método de cálculo B3LYP/def2-TZVP.	42
Tabla 11. Diedros obtenidos para el monohidrato de TMA...agua mediante el uso del método de cálculo MP2/def2-TZVP.	42
Tabla 12. Resultados de los cálculos B3LYP/def2TZVP para las 10 conformaciones predichas de TMA...agua a 1atm y 298,15 K.	43
Tabla 13. Resultados de los cálculos MP2/def2TZVP para las 10 conformaciones predichas de TMA...agua a 1 atm y 298,15K.	44
Tabla 14. Predicciones del tensor de acoplamiento de cuadrupolo nuclear (MHz) obtenidos para las 10 conformaciones predichas de TMA...agua con el método B3LYP/def2TZVP.	44

Tabla 15. Predicciones del tensor de acoplamiento de cuadrupolo nuclear (MHz) obtenidos para las 10 conformaciones predichas de TMA...agua con el método MP2/def2TZVP.	44
Tabla 16. Resultados experimentales para el isómero 2 de tienilmetilamina...agua, incluyendo la especie principal con H ₂ ¹⁶ O y el isotopólogo con H ₂ ¹⁸ O.	48
Tabla 17. Resultados experimentales para el isómero 1 de tienilmetilamina...agua, incluyendo la especie principal con H ₂ ¹⁶ O y el isotopólogo con H ₂ ¹⁸ O.	49
Tabla 18. Diedros obtenidos para la conformación más estable de FA mediante el uso del método de cálculo B3LYP/def2TZVP.	50
Tabla 19. Diedros obtenidos para la conformación más estable de FA mediante el uso del método de cálculo MP2/def2TZVP.	51
Tabla 20. Predicciones B3LYP/def2TZVP para el conformero más estable de furfurilamina.	51
Tabla 21. Predicciones MP2/def2TZVP para el conformero más estable de furfurilamina.	51
Tabla 22. Valores del tensor de acoplamiento de cuadrupolo nuclear (MHz) obtenidos para la conformación más estable de furfurilamina con el método de cálculo B3LYP/def2-TVZVP.	52
Tabla 23. Valores del tensor de acoplamiento de cuadrupolo nuclear (MHz) obtenidos para la conformación predicha de FA con el método de cálculo MP2/def2TZVP.	52
Tabla 24. Resultados experimentales para el conformero de FA.	54
Tabla 25. Diedros obtenidos para los diferentes isómeros de FA...agua mediante el método de cálculo B3LYP/def2TZVP.	58
Tabla 26. Diedros obtenidos para los diferentes isómeros de FA...agua mediante el método de cálculo MP2/def2TZVP.	59
Tabla 27. Resultados de las predicciones B3LYP/def2TZVP para los isómeros predichos de furfurilamina...agua (1 atm y 298,15K).	59
Tabla 28. Resultados de las predicciones MP2/def2TZVP para los isómeros predichos de furfurilamina...agua (1 atm y 298,15K).	60
Tabla 29. Valores del tensor de acoplamiento de cuadrupolo nuclear (MHz) obtenidos para las once conformaciones predichas de FA...agua con el método de cálculo B3LYP/def2TZVP.	60
Tabla 30. Valores del tensor de acoplamiento de cuadrupolo nuclear (MHz) obtenidos para las conformaciones predichas de FA...agua con el método de cálculo MP2/def2TZVP.	60
Tabla 31. Resultados experimentales para la especie principal del conformero 2 de furfurilamina...agua.	63
Tabla 32. Distancias del enlace de hidrógeno predichas mediante los métodos de cálculo B3LYP y MP2.	65
Tabla 33. Constantes de rotación de los dos conformeros de la tienilmetilamina, comparando los resultados obtenidos experimentalmente con los métodos de cálculo B3LYP y MP2.	66
Tabla 34. Constantes de rotación de los dos conformeros de la tienilmetilamina con agua, comparando los resultados obtenidos experimentalmente con los métodos de cálculo B3LYP y MP2.	66

Tabla 35. Constantes de rotación de los dos conformeros de la furfurilamina, comparando los resultados obtenidos experimentalmente con los métodos de cálculo B3LYP y MP2. **67**

Tabla 36. Constantes de rotación de los dos conformeros de la furfurilamina con agua, comparando los resultados obtenidos experimentalmente con los métodos de cálculo B3LYP y MP2. **67**

6. ANEXOS

Tabla A1. Frecuencias observadas de las transiciones de rotación para el isómero 2 de tienilmetilamina...agua.

Transición	Nivel de llegada				Nivel de partida				Frecuencia/MHz	Obs-calc/KHz
	J	K _a	K _c	F	J	K _a	K _c	F		
1	2	1	2	2	1	1	1	1	2600.3000	4.3
2	2	1	2	2	1	1	1	2	2600.8125	1.2
3	2	1	2	3	1	1	1	2	2601.5500	-8.7
4	2	1	2	1	1	1	1	0	2602.7500	1.1
5	2	0	2	2	1	0	1	2	2668.0125	2.4
6	2	0	2	1	1	0	1	0	2668.2125	-2.7
7	2	0	2	2	1	0	1	1	2669.2500	26.4
8	2	0	2	3	1	0	1	2	2669.3125	0.4
9	2	0	2	1	1	0	1	1	2671.2625	12.6
10	5	0	5	5	4	1	3	4	2703.4250	-34.0
11	5	0	5	6	4	1	3	5	2703.8000	-1.6
12	7	1	7	8	7	0	7	8	2727.6000	21.4
13	2	1	1	2	1	1	0	1	2738.0875	9.2
14	2	1	1	2	1	1	0	2	2738.7875	11.8
15	2	1	1	1	1	1	0	1	2738.9625	23.1
16	2	1	1	3	1	1	0	2	2739.3375	9.2
17	2	1	1	1	1	1	0	0	2740.6875	4.4
18	6	1	6	7	6	0	6	7	2926.4250	12.1
19	5	1	5	6	5	0	5	6	3106.3625	-14.0
20	4	1	4	5	4	0	4	5	3263.1375	5.9
21	4	1	4	4	4	0	4	4	3263.2500	8.0
22	3	1	3	4	3	0	3	4	3392.9750	-9.2
23	3	1	3	3	3	0	3	3	3393.2250	0.8
24	2	1	2	2	2	0	2	1	3491.4625	-5.3
25	2	1	2	2	2	0	2	3	3492.2000	7.9
26	2	1	2	1	2	0	2	1	3492.6250	-6.7
27	2	1	2	3	2	0	2	3	3492.9375	-2.0
28	2	1	2	2	2	0	2	2	3493.4875	-6.6
29	2	1	2	3	2	0	2	2	3494.2500	8.4
30	2	1	2	1	2	0	2	2	3494.6375	-20.5
31	1	1	1	1	1	0	1	0	3559.3875	0.2
32	1	1	1	2	1	0	1	2	3560.6875	-5.4
33	1	1	1	1	1	0	1	2	3561.1750	-33.5

34	1	1	1	2	1	0	1	1	3561.9000	-6.5
35	1	1	1	1	1	0	1	1	3562.4125	-9.6
36	6	0	6	6	5	1	4	5	3836.3375	-13.8
37	6	0	6	7	5	1	4	6	3836.6125	-14.9
38	3	1	3	3	2	1	2	3	3900.3250	-6.3
39	3	1	3	3	2	1	2	2	3901.0625	-16.3
40	3	1	3	4	2	1	2	3	3901.4375	-6.7
41	3	1	3	2	2	1	2	2	3902.5750	-6.9
42	3	0	3	3	2	0	2	3	4000.0375	-9.1
43	3	0	3	2	2	0	2	1	4001.1500	0.6
44	3	0	3	3	2	0	2	2	4001.3625	13.8
45	3	0	3	4	2	0	2	3	4001.4000	0.4
46	3	0	3	2	2	0	2	2	4003.1750	-0.7
47	3	1	2	3	2	1	1	3	4107.1875	-3.6
48	3	1	2	3	2	1	1	2	4107.7375	-6.3
49	3	1	2	4	2	1	1	3	4108.1000	-2.1
50	3	1	2	2	2	1	1	1	4108.1250	11.7
51	3	1	2	2	2	1	1	2	4108.9875	13.1
52	7	0	7	7	6	1	5	6	4918.1500	7.0
53	7	0	7	8	6	1	5	7	4918.3875	4.8
54	1	1	0	0	0	0	0	1	4963.8125	-7.7
55	1	1	0	2	0	0	0	1	4964.8625	-4.0
56	1	1	0	1	0	0	0	1	4965.5625	-1.4
57	4	1	4	4	3	1	3	4	5199.4000	-2.3
58	4	1	4	4	3	1	3	3	5200.5125	-2.7
59	4	1	4	3	3	1	3	2	5200.6375	19.5
60	4	1	4	5	3	1	3	4	5200.6875	8.2
61	4	1	4	3	3	1	3	3	5202.1375	16.5
62	4	0	4	4	3	0	3	4	5329.1500	5.5
63	4	0	4	4	3	0	3	3	5330.4125	-85.0
64	4	0	4	3	3	0	3	2	5330.4250	10.1
65	4	0	4	5	3	0	3	4	5330.5625	30.7
66	4	0	4	3	3	0	3	3	5332.2375	-4.4
67	4	2	3	4	3	2	2	3	5339.0750	-0.3
68	4	2	3	5	3	2	2	4	5339.6250	-2.5
69	4	2	3	3	3	2	2	2	5339.7750	5.7
70	4	2	2	4	3	2	1	3	5348.9625	-2.7
71	4	2	2	5	3	2	1	4	5349.5250	11.3
72	4	2	2	3	3	2	1	2	5349.6625	7.5
73	4	1	3	4	3	1	2	3	5476.0250	-2.1
74	4	1	3	5	3	1	2	4	5476.2000	13.3
75	8	0	8	8	7	1	6	7	5944.1500	27.8
76	2	1	1	1	1	0	1	0	6367.3750	5.5

77	2	1	1	2	1	0	1	2	6368.3250	-4.6
78	2	1	1	3	1	0	1	2	6368.8750	-7.3
79	2	1	1	2	1	0	1	1	6369.5375	-5.7
80	2	1	1	1	1	0	1	1	6370.4125	8.2
81	5	1	5	5	4	1	4	4	6498.8750	-8.4
82	5	1	5	6	4	1	4	5	6498.9750	0.9
83	5	0	5	6	4	0	4	5	6655.7125	-16.7
84	5	0	5	5	4	0	4	4	6655.7125	9.1
85	5	0	5	4	4	0	4	3	6655.7125	52.2
86	5	2	4	5	4	2	3	4	6672.8875	17.1
87	5	2	4	6	4	2	3	5	6673.1625	2.8
88	5	2	4	4	4	2	3	3	6673.1750	-14.0
89	5	2	3	5	4	2	2	4	6692.6000	-11.1
90	5	2	3	6	4	2	2	5	6692.8875	-8.3
91	5	2	3	4	4	2	2	3	6692.8875	-37.1
92	5	1	4	5	4	1	3	5	6842.1000	17.3
93	5	1	4	5	4	1	3	4	6843.1375	-15.8
94	5	1	4	6	4	1	3	5	6843.2375	-3.4
95	5	1	4	4	4	1	3	3	6843.2375	36.0
96	6	1	6	7	5	1	5	6	7796.0500	-53.1
97	3	1	2	2	2	0	2	1	7807.2875	19.9
98	3	1	2	4	2	0	2	3	7807.6875	15.2
99	3	1	2	3	2	0	2	2	7808.0750	11.6
100	6	0	6	7	5	0	5	6	7976.0750	8.3

Tabla A2. Frecuencias observadas de las transiciones de rotación para el isómero 1 de tienilmetilamina...agua.

Transición	Nivel de llegada				Nivel de partida				Frecuencia/MHz	Obs-calc/KHz
	J	K _a	K _c	F	J	K _a	K _c	F		
1	2	1	1	1	2	0	2	1	2241.6000	13.4
2	2	1	1	3	2	0	2	3	2242.0750	7.7
3	2	1	1	2	2	0	2	2	2242.9500	17.6
4	3	1	2	4	3	0	3	4	2735.9000	-11.1
5	4	1	3	3	4	0	4	3	3475.1875	-39.4
6	4	1	3	5	4	0	4	5	3475.5375	-55.2
7	4	1	3	4	4	0	4	3	3477.0000	79.5
8	2	1	2	1	1	1	1	0	3513.8000	3.7
9	2	1	2	3	1	1	1	2	3515.1000	-11.4
10	2	1	2	2	1	1	1	1	3515.5125	-22.8
11	2	1	2	1	1	1	1	1	3516.6750	19.6
12	1	1	1	1	0	0	0	1	3570.7625	-5.9
13	1	1	1	2	0	0	0	1	3571.9000	-11.9

14	1	1	1	0	0	0	0	1	3573.6000	-27.5
15	2	0	2	1	1	0	1	1	3751.3250	-0.9
16	2	0	2	2	1	0	1	1	3751.8875	1.6
17	2	0	2	3	1	0	1	2	3752.0000	2.3
18	2	0	2	2	1	0	1	2	3752.3375	-20.2
19	2	0	2	1	1	0	1	0	3752.5000	-5.4
20	2	1	1	1	1	1	0	1	4045.6500	40.1
21	2	1	1	3	1	1	0	2	4046.9625	0.6
22	2	1	1	1	1	1	0	0	4047.2750	-13.7
23	2	1	1	2	1	1	0	1	4047.5125	-3.2
24	2	1	1	2	1	1	0	2	4048.1875	0.4
25	3	0	3	2	2	1	2	1	4112.4500	23.3
26	3	0	3	4	2	1	2	3	4112.8875	4.6
27	3	0	3	3	2	1	2	2	4113.7625	1.5
28	4	2	2	4	4	1	3	4	4589.0500	14.3
29	4	2	2	5	4	1	3	5	4589.5625	-12.7
30	4	2	2	3	4	1	3	3	4589.7125	-1.5
31	3	2	1	3	3	1	2	3	4806.3875	11.4
32	3	2	1	4	3	1	2	4	4807.3625	2.1
33	3	2	1	2	3	1	2	2	4807.6875	-17.6
34	3	1	3	2	2	1	2	1	5255.2125	17.2
35	3	1	3	4	2	1	2	3	5255.3750	10.2
36	3	0	3	3	2	0	2	2	5557.2000	-10.8
37	3	0	3	4	2	0	2	3	5557.4000	-12.2
38	3	0	3	2	2	0	2	1	5557.5250	-31.5
39	3	2	2	4	2	2	1	3	5671.5500	5.9
40	3	2	1	4	2	2	0	3	5785.7625	-2.8
41	2	1	1	3	1	0	1	2	5994.0750	10
42	2	1	1	2	1	0	1	1	5994.8375	19.1
43	3	1	2	4	2	1	1	3	6051.2500	-6.1
44	3	1	2	3	2	1	1	2	6051.4000	19
45	4	0	4	3	3	1	3	2	6147.0000	-31.4
46	4	0	4	5	3	1	3	4	6147.2375	-5.5
47	4	0	4	4	3	1	3	3	6147.8000	-6.1
48	3	2	2	2	3	1	3	2	6257.2375	2.6
49	3	2	2	4	3	1	3	4	6257.4625	-5.4
50	3	2	2	3	3	1	3	3	6258.1375	8.1
51	3	1	3	3	2	0	2	2	6698.8750	-0.2
52	3	1	3	4	2	0	2	3	6699.8875	-6.7
53	3	1	3	2	2	0	2	1	6700.3250	-0.2
54	4	1	4	5	3	1	3	4	6977.4750	32.4
55	4	0	4	4	3	0	3	3	7289.4625	-8
56	4	0	4	5	3	0	3	4	7289.7375	12.6

Tabla A3. Frecuencias observadas de las transiciones observadas para el isómero 2 de tienilmetilamina...H₂¹⁸O.

Transición	Nivel de llegada				Nivel de partida				Frecuencia/MHz	Obs-calc/KHz
	J	K _a	K _c	F	J	K _a	K _c	F		
1	6	1	6	7	6	0	6	7	3011.8500	27.1
2	5	1	5	6	5	0	5	6	3176.6000	-22.5
3	3	1	3	4	3	0	3	4	3437.2375	-6.0
4	3	1	3	3	3	0	3	3	3437.4625	-19.1
5	2	1	2	2	2	0	2	1	3526.1875	-2.6
6	2	1	2	2	2	0	2	3	3526.9125	-2.6
7	2	1	2	1	2	0	2	1	3527.3625	4.1
8	2	1	2	3	2	0	2	3	3527.6625	-2.8
9	2	1	2	2	2	0	2	2	3528.2125	-6.0
10	2	1	2	3	2	0	2	2	3528.9625	-6.1
11	2	1	2	1	2	0	2	2	3529.3875	0.7
12	1	1	1	2	1	0	1	2	3588.8250	4.0
13	3	1	3	3	2	1	2	3	3708.6625	-10.0
14	3	1	3	3	2	1	2	2	3709.4125	-10.2
15	3	1	3	2	2	1	2	1	3709.7625	0.6
16	3	1	3	4	2	1	2	3	3709.7875	-1.1
17	3	1	3	2	2	1	2	2	3710.9250	-5.0
18	3	0	3	3	2	0	2	3	3798.8625	6.1
19	3	0	3	2	2	0	2	1	3799.9625	2.5
20	3	0	3	4	2	0	2	3	3800.2125	2.1
21	3	0	3	2	2	0	2	2	3802.0000	11.7
22	3	1	2	3	2	1	1	3	3895.2000	-6.2
23	3	1	2	3	2	1	1	2	3895.7500	-7.6
24	3	1	2	4	2	1	1	3	3896.1125	-3.7
25	3	1	2	2	2	1	1	1	3896.1250	-2.7
26	3	1	2	2	2	1	1	2	3896.9875	0.6
27	1	1	0	0	0	0	0	1	4917.8625	12.2
28	1	1	0	2	0	0	0	1	4918.9000	-0.4
29	1	1	0	1	0	0	0	1	4919.6125	12.2
30	4	1	4	4	3	1	3	3	4945.1750	-3.6
31	4	1	4	5	3	1	3	4	4945.3250	-17.9
32	4	0	4	3	3	0	3	2	5063.0625	17.2
33	4	0	4	5	3	0	3	4	5063.1875	25.1
34	4	1	3	4	3	1	2	3	5193.5875	-9.2
35	4	1	3	5	3	1	2	4	5193.7500	-6.3
36	5	1	5	6	4	1	4	5	6180.1250	0.8
37	2	1	1	1	1	0	1	0	6247.3250	8.4
38	2	1	1	2	1	0	1	2	6248.2875	6.8
39	2	1	1	3	1	0	1	2	6248.8250	-7.0

40	2	1	1	2	1	0	1	1	6249.4875	-8.0
41	2	1	1	1	1	0	1	1	6250.3625	7.8
42	5	0	5	6	4	0	4	5	6322.9375	11.8
43	5	1	4	6	4	1	3	5	6490.5500	-11.0

Tabla A4. Frecuencias observadas en las transiciones observadas para el isómero 1 de tienilmetilamina...H₂¹⁸O.

Transición	Nivel de llegada				Nivel de partida				Frecuencia/MHz	Obs-calc/KHz
	J	K _a	K _c	F	J	K _a	K _c	F		
1	2	1	2	1	1	1	1	0	3377.4250	-12.2
2	2	1	2	3	1	1	1	2	3378.1375	16.8
3	2	1	2	2	1	1	1	1	3378.5375	-18.2
4	2	0	2	1	1	0	1	1	3600.7750	9.7
5	2	0	2	3	1	0	1	2	3601.4250	-15.5
6	2	0	2	2	1	0	1	2	3601.8750	5.8
7	2	1	1	1	1	1	0	0	3875.7375	-13.5
8	3	2	2	4	2	2	1	3	5440.6250	18.1

Tabla A5. Frecuencias observadas de las transiciones de rotación para el único conformero de furfuralmina.

Transición	Nivel de llegada				Nivel de partida				Frecuencia/MHz	Obs-calc/KHz
	J	K _a	K _c	F	J	K _a	K _c	F		
1	1	0	1	1	0	0	0	1	3596.8803	3.6
2	1	0	1	2	0	0	0	1	3598.0000	4.0
3	1	0	1	0	0	0	0	1	3599.6879	12.8
4	4	1	4	4	4	0	4	3	3734.2375	-3.6
5	4	1	4	4	4	0	4	5	3734.5750	5.4
6	4	1	4	3	4	0	4	3	3735.6500	-9.9
7	4	1	4	5	4	0	4	5	3735.7000	1.9
8	4	1	4	4	4	0	4	4	3735.8500	3.5
9	4	1	4	5	4	0	4	4	3736.9625	-12.4
10	4	1	4	3	4	0	4	4	3737.2500	-15.2
11	3	1	3	3	3	0	3	2	4214.6000	-8.0
12	3	1	3	3	3	0	3	4	4215.0375	-6.9
13	3	1	3	2	3	0	3	2	4215.9125	-16.7
14	3	1	3	4	3	0	3	4	4216.0125	-10.4
15	3	1	3	3	3	0	3	3	4216.2875	-3.2
16	3	1	3	4	3	0	3	3	4217.2625	-6.7
17	3	1	3	2	3	0	3	3	4217.6125	0.6
18	2	1	2	2	2	0	2	1	4607.5250	-1.8

19	2	1	2	2	2	0	2	3	4608.1875	-6.4
20	2	1	2	1	2	0	2	1	4608.5250	-3.1
21	2	1	2	3	2	0	2	3	4608.8375	0.2
22	2	1	2	2	2	0	2	2	4609.4000	5.8
23	2	1	2	3	2	0	2	2	4610.0375	-0.1
24	2	1	2	1	2	0	2	2	4610.4000	4.6
25	1	1	1	1	1	0	1	0	4885.1125	-8.2
26	1	1	1	2	1	0	1	2	4886.2875	6.3
27	1	1	1	0	1	0	1	1	4886.6375	15.1
28	1	1	1	1	1	0	1	2	4886.8000	0.2
29	1	1	1	2	1	0	1	1	4887.4125	12.0
30	1	1	1	1	1	0	1	1	4887.9250	5.9
31	1	1	0	1	1	0	1	0	5175.3375	16.1
32	1	1	0	2	1	0	1	2	5176.4000	-0.1
33	1	1	0	0	1	0	1	1	5176.6250	6.4
34	1	1	0	1	1	0	1	2	5177.0125	11.9
35	1	1	0	2	1	0	1	1	5177.5250	5.6
36	1	1	0	1	1	0	1	1	5178.1250	5.2
37	3	0	3	3	2	1	1	3	5263.0000	-8.9
38	3	0	3	3	2	1	1	2	5263.5500	-14.6
39	3	0	3	4	2	1	1	3	5264.2500	-5.2
40	3	0	3	2	2	1	1	1	5264.3750	-7.5
41	3	0	3	2	2	1	1	2	5265.2375	-9.8
42	2	1	1	2	2	0	2	1	5478.0000	7.3
43	2	1	1	2	2	0	2	3	5478.6625	2.7
44	2	1	1	1	2	0	2	1	5478.8625	4.9
45	2	1	1	3	2	0	2	3	5479.2250	9.5
46	2	1	1	2	2	0	2	2	5479.8625	2.5
47	2	1	1	3	2	0	2	2	5480.4125	-3.3
48	2	1	1	1	2	0	2	2	5480.7250	0.1
49	3	1	2	3	3	0	3	2	5955.1250	-7.5
50	3	1	2	3	3	0	3	4	5955.5625	-6.3
51	3	1	2	2	3	0	3	2	5956.3250	-6.0
52	3	1	2	4	3	0	3	4	5956.4375	-19.0
53	3	1	2	3	3	0	3	3	5956.8000	-15.2
54	3	1	2	4	3	0	3	3	5957.6875	-15.3
55	3	1	2	2	3	0	3	3	5958.0125	-1.2
56	3	0	3	3	2	1	2	3	6133.3750	-12.1
57	3	0	3	3	2	1	2	2	6134.0250	-5.5
58	3	0	3	4	2	1	2	3	6134.6375	4.1
59	3	0	3	2	2	1	2	2	6135.7000	-13.2
60	4	1	3	5	4	0	4	5	6634.6250	-2.8
61	4	1	3	4	4	0	4	4	6634.8500	-19.1

62	2	1	2	2	1	1	1	1	6904.5625	8.9
63	2	1	2	2	1	1	1	2	6905.0750	2.8
64	2	1	2	1	1	1	1	1	6905.5625	7.6
65	2	1	2	3	1	1	1	2	6905.7250	9.4
66	2	1	2	1	1	1	1	0	6906.8625	11.0
67	2	0	2	2	1	0	1	2	7181.9625	3.2
68	2	0	2	1	1	0	1	0	7182.1625	15.0
69	2	0	2	2	1	0	1	1	7183.0750	-3.5
70	2	0	2	3	1	0	1	2	7183.1491	-10.4
71	2	0	2	1	1	0	1	1	7184.9500	4.1
72	2	1	1	2	1	1	0	1	7484.8250	6.2
73	2	1	1	2	1	1	0	2	7485.4387	19.5
74	2	1	1	1	1	1	0	1	7485.6939	10.3
75	2	1	1	3	1	1	0	2	7485.9917	16.8
76	2	1	1	1	1	1	0	0	7487.1828	-2.0

Tabla A6. Frecuencias observadas de las transiciones de rotación para el confórmero 2 de furfurilamina...agua.

Transición	Nivel de llegada				Nivel de partida				Frecuencia/MHz	Obs-calc/KHz
	J	K _a	K _c	F	J	K _a	K _c	F		
1	2	1	2	2	1	1	1	1	2987.9250	-4.5
2	2	1	2	2	1	1	1	2	2988.5000	0.6
3	2	1	2	1	1	1	1	1	2988.9875	13.1
4	2	1	2	3	1	1	1	2	2989.1625	-7.9
5	2	0	2	2	1	0	1	2	3042.5125	-7.8
6	2	0	2	1	1	0	1	0	3042.7375	17.2
7	2	0	2	3	1	0	1	2	3043.8000	-2.6
8	2	0	2	1	1	0	1	1	3045.7250	12.9
9	2	1	1	2	1	1	0	1	3098.3500	9.4
10	2	1	1	2	1	1	0	2	3098.9750	8.3
11	2	1	1	1	1	1	0	1	3099.2750	-16.8
12	2	1	1	3	1	1	0	2	3099.5875	10.0
13	3	1	3	3	2	1	2	2	4482.8750	1.4
14	3	1	3	4	2	1	2	3	4483.2250	-6.0
15	3	1	3	2	2	1	2	2	4484.2625	0.0
16	3	0	3	3	2	0	2	3	4563.2375	-10.9
17	3	0	3	2	2	0	2	1	4564.3250	-6.5
18	3	0	3	4	2	0	2	3	4564.5625	-16.1
19	3	2	2	3	2	2	1	2	4565.2000	7.4
20	3	0	3	2	2	0	2	2	4566.3375	10.6
21	3	2	2	4	2	2	1	3	4566.4875	13.1
22	3	2	1	4	2	2	0	3	4568.1625	29.7

23	3	1	2	3	2	1	1	2	4648.4875	-0.8
24	3	1	2	4	2	1	1	3	4648.8500	6.6
25	7	1	7	8	7	0	7	8	4779.8500	-7.8
26	6	1	6	7	6	0	6	7	4955.2375	-8.9
27	5	1	5	6	5	0	5	6	5109.6500	21.4
28	4	1	4	5	4	0	4	5	5241.1625	28.9
29	4	1	4	4	4	0	4	4	5241.3125	5.8
30	3	1	3	2	3	0	3	2	5348.0750	-13.1
31	3	1	3	4	3	0	3	4	5348.2000	6.4
32	3	1	3	3	3	0	3	3	5348.4875	-7.9
33	3	1	3	4	3	0	3	3	5349.5125	-11.3
34	2	1	2	2	2	0	2	1	5428.1875	30.4
35	2	1	2	2	2	0	2	3	5428.8500	-20.2
36	2	1	2	1	2	0	2	1	5429.2125	10.6
37	2	1	2	3	2	0	2	3	5429.5375	-3.7
38	2	1	2	2	2	0	2	2	5430.1375	-14.9
39	2	1	2	3	2	0	2	2	5430.8500	26.6
40	2	1	2	1	2	0	2	2	5431.1875	-9.8
41	1	1	1	1	1	0	1	0	5482.9500	2.1
42	1	1	1	2	1	0	1	2	5484.1750	1.6
43	1	1	1	0	1	0	1	1	5484.5000	-14.7
44	1	1	1	1	1	0	1	2	5484.7250	-18.2
45	1	1	1	2	1	0	1	1	5485.3625	-7.3
46	1	1	1	1	1	0	1	1	5485.9250	-14.7
47	1	1	0	1	1	0	1	0	5538.1875	-12.7
48	1	1	0	2	1	0	1	2	5539.3625	-7.1
49	1	1	0	0	1	0	1	1	5539.6125	-14.1
50	1	1	0	1	1	0	1	2	5539.9875	-8.1
51	1	1	0	2	1	0	1	1	5540.5500	-16.0
52	1	1	0	1	1	0	1	1	5541.1750	-17.0
53	2	1	1	2	2	0	2	3	5594.5250	-8.6
54	2	1	1	1	2	0	2	1	5594.7750	3.3
55	2	1	1	3	2	0	2	3	5595.1375	-6.9
56	2	1	1	2	2	0	2	2	5595.8250	9.1
57	3	1	2	2	3	0	3	2	5679.3250	43.1
58	3	1	2	4	3	0	3	4	5679.4125	3.2
59	3	1	2	3	3	0	3	3	5679.7625	-11.0
60	4	1	3	4	4	0	4	5	5792.0125	-21.8
61	4	1	3	5	4	0	4	5	5793.1375	-20.8
62	4	1	3	4	4	0	4	4	5793.4125	17.3
63	4	1	3	5	4	0	4	4	5794.5500	30.7
64	5	1	4	6	5	0	5	6	5937.6625	23.3
65	4	1	4	4	3	1	3	3	5976.8958	-7.4

66	4	1	4	5	3	1	3	4	5977.0375	-25.2
67	4	1	4	3	3	1	3	3	5978.4000	3.0
68	4	0	4	4	3	0	3	4	6082.7500	-11.7
69	4	0	4	3	3	0	3	2	6084.0125	5.5
70	4	0	4	5	3	0	3	4	6084.1000	-22.7
71	4	0	4	3	3	0	3	3	6085.7875	-15.7
72	4	2	3	4	3	2	2	3	6087.5125	-3.7
73	4	2	3	5	3	2	2	4	6088.0375	-22.7
74	4	2	3	3	3	2	2	2	6088.2250	25.1
75	4	2	2	4	3	2	1	3	6091.6375	-24.4
76	4	2	2	5	3	2	1	4	6092.2125	7.2
77	4	2	2	3	3	2	1	2	6092.3500	5.1
78	4	1	3	4	3	1	2	3	6197.6875	-26.2
79	4	1	3	5	3	1	2	4	6197.8750	3.2
80	7	1	6	8	7	0	7	8	6325.1650	-20.0
81	1	1	1	2	0	0	0	1	7006.4500	9.6
82	1	1	1	1	0	0	0	1	7007.0375	27.2
83	1	1	0	0	0	0	0	1	7060.7125	15.2
84	1	1	0	2	0	0	0	1	7061.6375	0.9
85	1	1	0	1	0	0	0	1	7062.2625	-0.1
86	5	1	5	6	4	1	4	5	7470.5125	9.8
87	5	0	5	6	4	0	4	5	7602.0125	4.8
88	5	1	4	5	4	1	3	5	7745.3000	22.0
89	5	1	4	6	4	1	3	5	7746.5000	11.4

7. REFERENCIAS

- ¹ M. Maroto, "Análisis estructural de la molécula de tienilmetilamina mediante espectroscopía de microondas de chorro supersónico con transformación de Fourier", Universidad de Valladolid, 2019.
- ² M. Juanes, A. Lesarri, R. Pinacho, E. Charro, J. E. Rubio, L. Enríquez, M. Jaraíz, "Sulfur Hydrogen Bonding in Isolated Monohydrates: Furfuryl Mercaptan versus Furfuryl Alcohol", *Chem. Eur. J.* 2018, 24, 6564-6571
- ³ M. Juanes, R. T. Saragi, R. Pinacho, J. E. Rubio, A. Lesarri, "Sulfur hydrogen bonding and internal dynamics in the monohydrates of thenyl mercaptan and thenyl alcohol", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, 22, 12412-12421.
- ⁴ L. Fucks, E. Anuszevska, H. Kruszewska, A. Krówezynski, J. Dudek, N. Sadlej-Sosnowska. "Platinum (II) complexes with thiourea derivatives containing oxygen, sulfur or selenium in a heterocyclic ring: computational studies and cytotoxic properties", *Transition Met. Chem.*, 2010, 35, 6, 639-647.
- ⁵ M. W. Harrold, R. A. Wallace, T. Farooqui, L. J. Wallace, N. Uretsky, D. D. Miller. "Synthesis and D2 Dopaminergic Activity of Pyrrolidinium, Tetrahydrothiophenium, and Tetrahydrothiophene Analogues of Sulpiride", *J. Med. Chem.*, 1989, 32, 4, 874-890.
- ⁶ P. Gawrys, D. Boudinet, A. Kornet, D. Djurado, S. Pouget, J. M. Verilhac, M. Zagorska, A. Prom. "Organic semiconductors for field-effect transistors (FETs): tuning of spectroscopic, electrochemical, electronic and structural properties of naphthalene bisimides via substituents containing alkylthienyl moieties", *J. Mat. Chem.*, 2010, 10, 1821-2040.
- ⁷ Y. L. Gol'dfarb, E. A. Krasnyanskaya, B. P. Fabrichnyi. "Preparation of primary aliphatic and alicyclic amines from thiophene derivatives", *Bull. Acad. Sciences URSS, Division of chemical science*, 1962, 11, 1731-1740.
- ⁸ S. Y. Jin, C. Y. Wu, C. S. Lee, A. Datta, W. S. Hwang. "Endo and exo cyclometallated iron carbonyl complexes derived from N-(N'-methyl-2-pyrrolylmethylidene)-2-thienylmethylamine", *J. Organom. Chem.*, 2004, 689, 3173-3183.
- ⁹ W. S. Hwang, D. L. Wang, S. T. Hsu, L. K. Liu. "Silver(I) Complexes of Schiff Bases Derived from Thiophene-2,5-dicarboxaldehyde and Furan-2,5-dicarboxaldehyde", *J. Chin. Chem. Soc.*, 2013, 45, 269-275.
- ¹⁰ A.M.Atria, R.F.Baggio, N.Espinosa, M.T.Garland, J.Manzur, Y.Moreno, E.Spodine. "Dichloro- and dibromo[N-(2-pyridylmethylidene)-2-thienylmethylamine-N,N']copper(II) complexes, [CuCl₂(C₁₁H₁₀N₂S)] and [CuBr₂(C₁₁H₁₀N₂S)]", *Metal Org. Comp.*, 1994, 50, 1066-1069.
- ¹¹ K. M. Lambert, J. M. Bobbitt, S. A. Eldinary, L. E. Kissane, R. K. Sheridan, Z. D. Stempel, F. H. Sternberg, W. F. Bailey. "Metal-Free Oxidation of Primary Amines to Nitriles through Coupled Catalytic Cycles", *Chem. Euro. J.* 2016, 22, 15, 5156-5159.
- ¹² A. V. Kachalova, D. A. Stetsenko, E. A. Romanova, V. N. Tashlitsky, M. J. Gait, T. S. Oretskaya, "A new and efficient method for synthesis of 5'-conjugates of oligonucleotides through amide-bond formation on solid phase", *Helvetica*, 2002, 85, 8, 2409-2416.9
- ¹³ S. Wang, J. Li, "Two-dimensional inorganic-organic hybrid semiconductors composed of double-layered ZnS and monoamines with aromatic and heterocyclic aliphatic rings: Syntheses, structures, and properties", *J. Solid State Chem.*, 2015, 224, 40-45.
- ¹⁴ M. Gopiraman, I. M. Chung, "Highly active and cost-effective CuO-based carbon nanocomposite with unique morphology for catalytic synthesis of imines under solvent-free conditions", *J. Taiwan Inst. Chem. Engineers*, 2017, 81, 455-464.
- ¹⁵ Z. Shariatnia, C. O. D. Védova, M. F. Erben, V. Tavasolinasab, K. Gholivand, "Synthesis, conformational and NQR analysis of phosphoric triamides containing the P(O)[N]₃ skeleton", *J. Mol. Structure*, 2012, 1023, 18-24.
- ¹⁶ M. Wang, F. Wang, J. Ma, M. Li, Z. Zhang, Y. Wang, X. Zhang, J. Xu, "Investigations on the crystal plane effect of ceria on gold catalysis in the oxidative dehydrogenation of alcohols and amines in the liquid phase", *Chem. Comm.*, 2014, 50, 3, 292-294.
- ¹⁷ H. W. Kroto, *Molecular Rotation Spectra*, Dover, 1992.
- ¹⁸ T. Engel, P. Reid. Ed. Pearson-Prentice-Hall, 2006, 602-604.
- ¹⁹ Ref. 18, Pg. 604-609.
- ²⁰ Ref. 18, Pg. 609-610.

- ²¹ C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, 1934, 46, 618–622.
- ²² C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* 1988, 37, 785. b) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 1988, 38, 3098.
- ²³ A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, 98, 5848.
- ²⁴ Ref. 18, Pg. 610-615.
- ²⁵ Ref. 18, Pg. 616-618.
- ²⁶ F. Weigend, R. Ahlrichs, “Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005, 7, 3297–3305
- ²⁷ 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. 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. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. 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 09, Revision C.01; Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.
- ²⁸ Ref. 11, Págs. 618-633.
- ²⁹ A. Requena, J. Zúñiga, “Espectroscopía”, Ed. Pearson-Prentice-Hall, 2004.
- ³⁰ Ref. 29, Pg. 181-182.
- ³¹ Ref. 29, Pg. 183-188.
- ³² Ref. 29 Pg. 188-191.
- ³³ Ref. 29, Pg. 191-197.
- ³⁴ Ref. 29, Pg. 197-200.
- ³⁵ Ref. 29, Pg. 200-204.
- ³⁶ Ref. 29, Pg. 204-207.
- ³⁷ J. U. Grabow, “Handbook of High-Resolution Spectroscopy”, Wiley, 2011, 723-799.
- ³⁸ D. R. Miller, D. Bassi, U. Buck, D. C. Laine, “Atomic and Molecular Beam Methods”, Oxford Univ. Press, 1988, 1, 14-53.
- ³⁹ T. J. Balle, W. H. Flygare, “Fabry-Perot cavity pulsed Fourier transform microwave spectrometer with a pulsed nozzle particle source” *Rev. Sci. Instrum.*, 1980, 1, 33-45.
- ⁴⁰ J. U. Grabow, W. Stahl, H. Dreizler, “A multioctave coaxially oriented beam-resonator arrangement Fourier-transform microwave spectrometer”, *Rev. Sci. Instrum.*, 1996, 67, 4072-4084.
- ⁴¹ H. M. Pickett, “The fitting and prediction of vibration-rotation spectra with spin interactions”, *J. Mol. Spectrosc.*, 1991, 148, 371.
- ⁴² U. Spoerel, W. Stahl, “The Aniline—Water Complex”, *J. Mol. Spectrosc.*, 1998, 190, 278-289.
- ⁴³ U. Spoerel, W. Stahl, “Equatorial piperidine and the piperidine–water complex.: Rotational spectra and molecular structures”, *Chem. Phys.*, 1998, 239, 97
- ⁴⁴ W. Caminati, A. Dell’Erba, G. Maccaferri and P. G. Favero, “Free Jet Absorption Millimeter Wave Spectrum of Pyrrolidine: Assignment of a Second, Equatorial, the Most Stable Conformer”, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 2616
- ⁴⁵ A. L. Llamas-Saiz, C. Foces-Foces, O. Mo, M. Yáñez, J. Elguero, “Nature of the Hydrogen Bond: Crystallographic versus Theoretical Description of the O--H...N(sp²) Hydrogen Bond”, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, 1992, 48, 700.