



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Química

**Espectro de rotación y conformación molecular de la 1-
ciclohexiletilamina**

Autor: Carlos Balbás Velasco

Tutor: Alberto E. Lesarri Gómez

Cotutor: Rizalina Tama Saragi

Índice

1. Resumen / Abstract	3
2. Introducción	4-35
2.1. Motivación e interés químico	4
2.2. Interés estructural	4-5
2.3. Métodos computacionales:	5-19
2.3.1. Mecánica molecular	5-8
2.3.2. Cálculos DFT y ab initio	8-19
2.4. Métodos experimentales	20-35
2.4.1. Espectroscopía de rotación	19-27
2.4.2. Técnicas experimentales	27-35
3. Resultados	36-53
3.1. Resultados computacionales	36-42
3.1.1. Mecánica molecular	36-38
3.1.2. Cálculos DFT: B3LYP	38-40
3.1.3. Cálculos ab initio: MP2	40-42
3.2. Resultados experimentales	42-52
3.2.1. Espectro de rotación	42-43
3.2.2. Resultados espectroscópicos	44-52
3.3. Discusión	52-53
4. Conclusiones	54
5. Referencias	55
6. Listado de Tablas y Figuras	56-57
7. Anexos	58-65

1. Resumen / Abstract

El presente trabajo tiene como finalidad realizar un estudio estructural de la molécula de 1-Ciclohexiletamina, 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) 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 2-16 GHz. Los espectros de rotación han permitido determinar cuatro diferentes rotámeros en los cuales la posición del grupo amino con respecto del anillo de seis miembros está situado en posición ecuatorial. Se han determinado las constantes de rotación, distorsión centrífuga y acoplamiento de cuadrupolo nuclear, que se han comparado con los valores predichos teóricamente.

The present work aims to carry out a structural study of the 1-Cyclohexylethylamine molecule, using a combination of rotation spectroscopy in the microwave region and computational methods. Computational methods have included calculations with density functional theory (B3LYP) and ab initio (MP2). Theoretical calculations have aimed to determine the number of molecular conformations, their energy stability and their structural properties. The experimental studies have been carried out preparing the gaseous samples in the form of a supersonic jet, recording the spectra in the 2-16 GHz region. The rotational spectra have made it possible to determine four different rotamers in which the position of the amino group with respect to the six-membered ring is located in the equatorial position. The rotational constants, centrifugal distortion terms and nuclear quadrupole coupling have been determined, which have been compared with the theoretically predicted values.

2. Introducción

2.1 Motivación e interés químico

La molécula de estudio en este TFG es la 1-ciclohexiletilamina ($C_6H_{11}CH(CH_3)NH_2$, Figura 1), que se pretende analizar con métodos tanto teóricos como experimentales, en concreto mediante cálculos de orbitales moleculares y espectroscopía de rotación. Esta molécula presenta un anillo saturado de seis miembros de ciclohexano y un único sustituyente formado por un grupo etilamino.

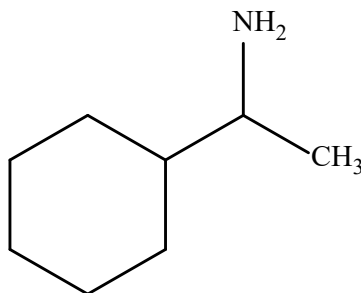


Fig.1. Formula molecular de la ciclohexiletilamina

La 1-ciclohexiletilamina se emplea como reactivo orgánico y como intermediario en reacciones de síntesis de complejos. En la bibliografía se encuentran algunos usos de la molécula. A modo de ejemplo, se utiliza como ligando en complejos de manganeso de tipo Keggin para ser empleado como un catalizador heterogéneo en reacción de síntesis asimétrica.¹

Asimismo, se utiliza como ligando en complejos de imino-iridio utilizados como catalizadores en reacciones Diels-Alder², o en derivados de bases de Schiff para reconocimiento enantiomérico.³

2.2 Interés estructural

La 1-ciclohexiletilamina presenta cierto interés estructural y supone una continuación de otros estudios del grupo de investigación que han incluido, entre otros, la ciclohexilamina, el ciclohexanol y el 1-metil, 2-metil, 3-metil y 4-metilciclohexanol. La molécula está formada por un ciclohexano monosustituido que incluye un único centro estereogénico (carbono unido al ciclohexano), por lo que presentará actividad óptica. No obstante, en nuestro estudio no se tienen en consideración las propiedades ópticas, ya que los dos enantiómeros producirán el mismo espectro de rotación al ser idénticas sus constantes de rotación. La muestra se obtuvo comercialmente y se estudió sin ningún tipo de purificación posterior (la muestra recibida fue el enantiómero *R*).

Al ser un anillo saturado monosustituido, se prevé que la conformación más estable sea de tipo silla y la aparición de conformeros axiales y ecuatoriales. Asimismo, para cada uno de estos isómeros es de esperar que aparezcan diferentes rotámeros por la rotación

parcialmente impedida respecto al enlace sencillo del grupo etilamino al ciclohexilo. Por ese motivo pudieran observarse varios conformeros en el espectro de rotación⁴.

La molécula contiene un átomo de nitrógeno (abundancia natural: 99.6% ¹⁴N, 0.4% ¹⁵N), cuyos isótopos pueden detectarse independientemente en algunos casos. Sin embargo, la presencia del átomo de ¹⁴N (spin nuclear $I=1$) da lugar también a la aparición de efectos hiperfinos por acoplamiento de cuadrupolo nuclear, lo que produce desdoblamiento de las transiciones del espectro y disminuye su intensidad. Respecto a las propiedades eléctricas de la molécula cabe esperar que la presencia del grupo amino proporcione a la molécula un momento dipolar suficientemente elevado (>0.5-1 Debye) como para ser observado en el espectro en la región de microondas.

La muestra se presenta como un líquido a temperatura ambiente, viscoso e incoloro con un punto de ebullición algo elevado (predicho a $174.6 \pm 8^\circ\text{C}$), por lo que resultaba previsible la necesidad de utilizar métodos de calentamiento para la observación del espectro en fase gas, lo que no supuso un problema para la realización del espectro.

Seguidamente se presentan en este capítulo algunos antecedentes sobre los métodos computacionales y teóricos utilizados. Entre los métodos teóricos utilizados e incluyen los cálculos de Mecánica molecular, teoría del funcional de la densidad y cálculos ab initio. Entre los métodos experimentales se resumirán las características de la espectroscopía de rotación en chorros supersónicos.

Posteriormente, los resultados se presentarán en el capítulo 2.

2.3. Métodos computacionales

La Química computacional es un conjunto de metodologías que permiten la investigación de moléculas o reacciones químicas empleando simulaciones teóricas fundamentadas en modelos matemáticos de la Mecánica cuántica y aproximaciones a la resolución de la ecuación de Schrödinger para moléculas o átomos no monoeléctricos, que no se pueden resolver de manera analítica.

Al realizar estas aproximaciones se sobreentiende que perderán cierta precisión a la hora de estimar las propiedades físicas y químicas. La gran variedad de modelos teóricos disponibles permite la selección de la precisión del estudio y del coste computacional requerido para la obtención de los datos (esto es el tiempo que necesitan para la realización de todos los cálculos teóricos según la características y precisión del modelo teórico elegido).

Dentro de este conjunto de modelos teóricos, en este TFG se emplean los modelos de Mecánica Molecular (MM), ab initio (MP2) y de la teoría del funcional de densidad electrónico (DFT).

Estos modelos han sido elegidos debido a que permiten la obtención de datos geométricos y energéticos con buena relación rapidez / precisión, y con un costo computacional relativamente bajo.

2.3.1. Mecánica molecular

La mecánica molecular es un modelo molecular basado en la mecánica clásica, en que la molécula se describe como una colección de masas puntuales (átomos) unidas entre sí por fuerzas de recuperación (enlaces).^{5,6}

La energía de la molécula cambia con la geometría, porque los enlaces resisten el ser elongados o flexionados con respecto a una longitud o ángulo “natural”, y los átomos rechazan el ser colocados muy próximos. El modelo describe por tanto las distorsiones respecto de una geometría convencional.

La MM hace uso de la aproximación de Born-Oppenheimer, e ignora la existencia de los electrones (por ello, no puede predecir propiedades electrónicas). El principio de la MM es expresar la energía de una molécula como una función de su resistencia a la elongación y flexión de enlaces y al reagrupamiento de átomos.⁷

Como ecuación de energía para calcular las distancias, ángulos de enlace y los ángulos diedros correspondientes a la geometría de energía mínima se emplean expresiones del tipo:

$$E = \sum_{\text{bonds}} E_{\text{stretch}} + \sum_{\text{angles}} E_{\text{bend}} + \sum_{\text{dihedrals}} E_{\text{torsion}} + \sum_{\text{pairs}} E_{\text{nonbond}} \quad (1)$$

La forma de la expresión matemática para los distintos términos de la energía, y los parámetros asociados constituyen un determinado campo de fuerzas.

Así, la MM también se denomina método de campo de fuerzas. Su parametrización consiste en atribuir números realistas a las constantes de dicho campo de fuerzas, que permitan reproducir las propiedades moleculares.

Existen múltiples campos de fuerzas. Uno de los campos de fuerzas más popular, y aplicable a gran variedad de moléculas, es el MMFF (Merck Molecular Force Field).⁷ Para moléculas orgánicas comunes, su optimización geométrica resulta aceptable como punto de partida, y supone mucho menos tiempo que un cálculo de orbitales moleculares ab initio. Para moléculas de mayor tamaño, el cálculo ab initio lleva horas, mientras que el MMFF sólo requiere unos pocos segundos. No obstante, los cálculos ab initio aportan información que la MM no puede aportar, por lo que se han utilizado en este trabajo únicamente para obtener una búsqueda conformacional inicial.

APLICACIONES DE LA MECÁNICA MOLECULAR

- Optimización geométrica de moléculas de todo tipo de tamaños.
- Aportar geometrías de entrada razonablemente buenas para otros cálculos, más complejos, como los de mecánica cuántica (ab initio, semiempíricos...) Estos cálculos son rápidos y de una precisión aceptable, dado que el campo de fuerzas ha sido cuidadosamente parametrizado para los tipos de moléculas bajo estudio
- Saber si una reacción en síntesis orgánica es factible, predecir los productos más probables e idear nuevas rutas de síntesis.
- Es de uso limitado para calcular las energías y geometrías de estados de transición.

FORTALEZAS DE LA MECÁNICA MOLECULAR

- Elevada velocidad de cálculo y poca demanda de computación y potencia computacionales obteniéndose buenos resultados con un ordenador personal, haciéndolo muy práctico.
- Resultados relativamente fiables y precisos para el tipo de moléculas para las que se ha parametrizado, que hacen que ocupe un importante sitio en los programas de modelización.
- Por su velocidad y la disponibilidad de parámetros para casi todos los elementos, MM (incluso cuando no proporciona geometrías muy precisas) puede aportar geometrías de partida razonablemente buenas para cálculos más complejos, como los de mecánica cuántica (ab initio, semiempíricos...).

DEBILIDADES DE LA MECÁNICA MOLECULAR

- Al ignorar a los electrones, hace que el cálculo de propiedades electrónicas como el momento dipolar sea rechazado, al no considerar efectos electrónicos inesperados a los cuales para la MM pasan inadvertidos.
- Por su naturaleza empírica, los parámetros de MM no pueden ser interpretados en términos de conceptos físicos tradicionales: los parámetros de elongación y flexión de enlaces no pueden ser identificados, rigurosamente, con las constantes de fuerza espectroscópicas: se las denomina constantes potenciales.
- La MM no puede aportar información sobre la forma y energía de los orbitales moleculares ni de fenómenos relacionados como el espectro electrónico de la molécula.

- Un campo parametrizado para una clase de compuestos puede no dar buenos resultados para otro grupo de compuestos: se corre el riesgo de hacer un uso inapropiado de los campos de fuerzas.
- Normalmente no es válido transferir parámetros de un campo de fuerzas a otro.
- No se puede esperar resultados excelentes para el cálculo de energías, salvo para las familias de moléculas (normalmente, de tamaño pequeño a medio) para las que el campo de fuerzas se ha parametrizado. Son esperables diferencias de 10-20 kJ mol⁻¹.
- Los puntos estacionarios que provienen de la MM pueden no ser, realmente, mínimos: pueden ser máximos, estados de transición, o mínimos relativos, pero, no, globales.
- No tiene en cuenta ni el disolvente ni a los iones cercanos: para moléculas polares, el uso de la estructura de la molécula en el vacío puede conducir a geometrías y energías incorrectas.
- El cálculo de energías relativas se hace tomando como referencia la energía de la molécula sin tensionar. La MM proporciona energías de elongación, cuya diferencia, para isómeros estructuralmente iguales, representa diferencias de entalpía. Es posible parametrizar para obtener, no sólo las energías de tensión, sino las entalpías de formación. Pero, estrictamente hablando, la cantidad relativa de conformeros depende de las energías libres, no de las entalpías (hay que considerar el factor entrópico, que depende de las frecuencias de vibración, algo que no es fiable de obtener con MM).

2.3.2. Cálculos DFT y ab initio

ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER POLIELECTRÓNICA. TEORÍA DE ORBITALES MOLECULARES DE HARTREE-FOCK (HF)

Para elaborar una teoría mecanocuántica práctica, es necesario hacer tres aproximaciones en la ecuación de Schrödinger general, multilineal y multielectrónica:

$$\mathbf{H} \psi = E \psi \quad (2)$$

donde el Hamiltoniano indica la energía cinética y potencial de cada una de las partículas, 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 tiene en cuenta el hecho de que los núcleos se mueven mucho más lentamente que los electrones. Suponemos, por tanto, que los núcleos son estacionarios: **aproximación de Born-Oppenheimer**. Resulta así la ecuación de Schrödinger electrónica:

$$H_{elec}\psi_{elec} = E_{elec}\psi_{elec} \quad (3)$$

Para obtener la energía total es necesario añadir a la energía electrónica, la energía coulombiana núcleo-núcleo (constante), que es el término que se desprecia en esta primera aproximación.

Esta segunda ecuación sigue siendo, en general, irresoluble (muchos electrones), y es necesario realizar aproximaciones adicionales.

Aproximación de Hartree-Fock. Suponemos que los electrones se mueven independientemente unos de otros. Esto puede completarse suponiendo que los electrones individuales están confinados mediante funciones llamadas espinorbitales, χ_i . Cada uno de los N electrones siente la presencia de un campo medio debido a los (N-1) electrones restantes. Para asegurar que la función de onda total (polielectrónica) ψ es antisimétrica para el intercambio de las coordenadas electrónicas, se escribe en forma de un único determinante, denominado determinante de Slater.

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \dots & \chi_n(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \dots & \chi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \dots & \chi_n(N) \end{vmatrix} \quad (4)$$

Los electrones individuales se representan por diferentes filas del determinante: intercambiar las coordenadas de dos electrones es equivalente a intercambiar dos filas del determinante, multiplicando su valor por -1.

Los espinorbitales son el producto de las funciones espaciales u orbitales moleculares, ψ_i , y las funciones de espín electrónico (α , β). El hecho de que haya sólo dos clases de funciones de espín (α , β) indica que un orbital molecular dado puede estar ocupado como mucho por dos electrones. Si un tercer electrón ocupara el orbital dos filas del determinante serían la misma, y el valor del determinante sería cero. La noción de que los electrones están apareados es, realmente, un artefacto de la aproximación de Hartree-Fock.

El conjunto de orbitales moleculares a los que corresponde la energía más baja se obtienen mediante un proceso denominado procedimiento del campo autoconsistente (SCF).

La aproximación de Hartree-Fock da lugar a una serie de ecuaciones diferenciales (ecuaciones de Hartree-Fock), cada una de las cuales implica a las coordenadas de un único electrón. Pese a que se pueden resolver numéricamente, es ventajoso introducir una aproximación adicional, para transformar a las ecuaciones de Hartree-Fock en una serie de ecuaciones algebraicas.

CLOA. La tercera aproximación es asemejar las soluciones monoeléctricas de moléculas polielectricas a las funciones de onda monoeléctricas del átomo de hidrógeno.

Los orbitales moleculares, Ψ_i , se expresan como combinaciones lineales de una base de funciones prescritas, conocidas como funciones de base, Φ_i .

$$\psi_i = \sum_{\mu}^{\text{funciones de base}} c_{i\mu} \Phi_{\mu} \quad (5)$$

Los coeficientes c_{ij} (incógnitas) son los coeficientes de los orbitales moleculares. Debido a que Φ están normalmente centradas en las posiciones nucleares, se denominan orbitales atómicos. La ecuación anterior se denomina Combinación Lineal de Orbitales Atómicos (CLOA).

Las aproximaciones Hartree-Fock y CLOA, tomadas ambas y aplicadas a la ecuación electrónica de Schrödinger, dan lugar a una serie de ecuaciones matriciales (ecuaciones de Roothaan-Hall).

Los métodos resultantes de la resolución de las ecuaciones de Roothaan-Hall se denominan modelos de Hartree-Fock. La energía correspondiente al límite de una base completa se denomina energía de Hartree-Fock.

PROPIEDADES DE LOS MODELOS LÍMITE DE HARTREE-FOCK

Las energías totales de Hartree-Fock en el límite de base completa serían demasiado grandes (positivas). La aproximación Hartree-Fock da lugar a la sustitución de las interacciones instantáneas entre parejas de electrones individuales por una descripción en la que cada electrón individual interactúa con un campo medio creado por una nube de carga formada por los otros electrones. La pérdida de flexibilidad origina que el electrón esté sometido por cada uno de los demás en cada distancia en mayor extensión de la que realmente le corresponde. Esto da lugar a una sobreestimación de la energía repulsiva electrón-electrón global, y, por tanto, a una energía total demasiado elevada.

La dirección del error en la energía total es también consecuencia directa del hecho de que los modelos Hartree-Fock son variacionales: la energía límite Hartree-Fock debe ser mayor que (o al menos igual a) la energía que resultaría de la solución exacta de la ecuación de Schrödinger.

La diferencia entre la energía límite Hartree-Fock y la energía exacta de Schrödinger se denomina energía de correlación. El término correlación proviene de la idea de que el movimiento de un electrón, necesariamente, se ajusta o correlaciona con los movimientos de los demás electrones. Cualquier restricción de la libertad de los electrones a moverse independientemente reducirá su capacidad de correlacionarse con otros electrones.

Los modelos de Hartree-Fock están bien definidos y dan lugar a valores únicos de las propiedades moleculares. Generalmente son aplicables a moléculas pequeñas. Los modelos límite de Hartree-Fock pueden proporcionar descripciones aceptables de un gran número de observables químicos, entre ellos la geometría de equilibrio y las energías de reacción, pero 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.

MODELOS TEÓRICOS EN QUÍMICA

Un modelo teórico es una receta detallada que parte de la ecuación de Schrödinger electrónica y finaliza en un esquema útil, así como la noción de que cualquier modelo teórico dado, necesariamente da lugar a un conjunto de resultados.

Cualquier modelo teórico da lugar a un conjunto de resultados que pueden contrastarse con los resultados experimentales. En general, cuantas menos severas aproximaciones haga un modelo teórico más próximos estarán los resultados a los experimentos.

Todos los modelos teóricos pueden clasificarse de acuerdo con la complejidad de la base empleada y del grado de correlación electrónica. Cualquier modelo cumplirá una serie de condiciones:

- Aportar los siguientes datos: un único valor de la energía, el tipo y posiciones de los núcleos, el número total de electrones y el número de electrones desapareados
- Ser consistente con el tamaño (la magnitud del error de la energía calculado aumentará, aproximadamente, en proporción al tamaño molecular)
- Ser variacional (la energía del modelo representará un límite de la energía exacta)
- Ser práctico (no aplicable sólo a problemas muy simples o idealizados, sino también a sistemas reales de interés)

MÉTODOS QUIMICOCUÁNTICOS POST-HARTREE-FOCK

Las mejoras del modelo de Hartree-Fock aumentan el costo del cálculo, y, por ello, es importante preguntarse si son necesarios para un cálculo dado. Debe responderse determinando el grado en que el valor del observable de interés tiene la precisión deseada.

Hay dos aproximaciones:

- La primera aumenta la flexibilidad de la función de onda Hartree-Fock (asociada al estado electrónico fundamental), combinándola con las funciones de onda correspondientes a varios estados excitados.

- La segunda 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, cada uno de ellos doblemente ocupado, y una serie de orbitales sin ocupar, de energía más alta. El número de los orbitales moleculares ocupados es igual a la mitad del número de electrones para moléculas de capa cerrada, mientras que el número de orbitales moleculares desocupados depende de la elección de la base.

Típicamente, este número es mucho mayor que el número de orbitales moleculares ocupados, y es infinito para el caso hipotético de una base completa. Los OM desocupados no se consideran al establecer la energía de Hartree-Fock, ni ninguna de las propiedades del estado fundamental (obtenidas a partir de los modelos de Hartree-Fock). Sin embargo, son la base de los modelos que van más allá de Hartree-Fock.

MODELOS DE INTERACCIÓN DE CONFIGURACIONES

En el límite de una base completa, la energía resultante de la combinación lineal óptima para la configuración electrónica del estado fundamental (obtenida a partir de la teoría de Hartree-Fock) y todas las configuraciones posibles de los estados electrónicos excitados, formados por la promoción de uno o más electrones desde orbitales moleculares ocupados a OM desocupados, es la misma que resultaría de la solución de la ecuación de Schrödinger polieletrónica completa.

Este resultado, denominado interacción de configuraciones total, no tiene valor práctico, simplemente porque el número de configuraciones electrónicas de estados excitados es infinito.

Se pueden producir modelos de interacción de configuraciones prácticos suponiendo, primeramente, una base finita, y restringiendo, tras ello, el número de configuraciones electrónicas de estados excitados incluidas en la mezcla. Debido a estas dos restricciones la energía final no es la misma que resultaría de la solución de la ecuación de Schrödinger exacta.

Operativamente, lo que se quiere es obtener, en primer lugar, la función de onda Hartree-Fock. Para ello se escribe una nueva función de onda como suma de un término cabecera, ψ_0 , que es la función de onda Hartree-Fock, y varios términos restantes, Ψ_s , que son las funciones de onda obtenidas a partir de la función de onda Hartree-Fock mediante la promoción de electrones.

$$\psi = a_0 \psi_0 + \sum_{s>0} a_s \psi_s \quad (6)$$

Los coeficientes lineales desconocidos se determinan resolviendo la ecuación siguiente o ecuación secular:

$$\sum_s (H_{st} + E_i \delta_{st}) a_s = 0; t = 0,1,2 \quad (7)$$

La función de onda de energía más baja corresponde a la energía del estado fundamental electrónico. Una aproximación habitual que limita el número de promociones de electrones se denomina aproximación de capa interna congelada o “frozen core”. Esto elimina cualquier promoción desde OM que correspondan esencialmente a combinaciones de los electrones de capa interna o de core. Pese a que la contribución total a la energía que proviene de las promociones de la capa interna no es insignificante, la experiencia sugiere que esta contribución es casi idéntica para el mismo tipo de átomos en diferentes moléculas. Una aproximación más sustancial es limitar el número de promociones en base al número total de electrones implicados, esto es, promociones de un electrón, de dos electrones y así sucesivamente. La interacción de configuraciones basadas en promociones de un solo electrón (método CIS) produce una mejora de la energía Hartree-Fock o de la función de onda. El procedimiento más simple de usar que realmente da lugar a una mejora sobre Hartree-Fock se denomina método CID, que está restringido a promociones dobles de electrones.

Un método algo menos restrictivo, llamado CISD, considera las promociones de electrones simple y doble. La solución de la ecuación secular para los métodos CID O CISD es práctica para sistemas razonablemente grandes.

Ambos métodos, están, obviamente, bien definidos, y son variacionales. Sin embargo, ningún método (o cualquier método de configuraciones limitado) es consistente en tamaño, lo que les hace menos atractivos de lo que deberían ser.

MODELOS DE MØLLER-PLESSET

Las alternativas prácticas consistentes en tamaño de los modelos de interacción de configuraciones son los modelos de Møller-Plesset, en particular el de segundo orden (MP2), que se ha usado en este TFG.

Los modelos de Møller-Plesset se basan en el reconocimiento de que la función de onda Hartree-Fock, ψ_0 , y la energía del estado fundamental, E_0 , son soluciones aproximadas de la ecuación de Schrödinger, a la par que son soluciones exactas de un problema análogo para el Hamiltoniano de Hartree-Fock, H_0 , en lugar del Hamiltoniano exacto, H .

Suponiendo que la función de onda Hartree-Fock, ψ , y la energía, son, de hecho, muy próximas a la función de onda exacta y a la energía del estado fundamental, E , el Hamiltoniano exacto se puede escribir:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{V} \quad (8)$$

donde \mathbf{V} es una pequeña perturbación y λ un parámetro adimensional. Desarrollando la función de onda exacta y su energía en términos de la función de onda de Hartree-Fock y su energía obtenemos:

$$\begin{aligned}
 E &= E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} + \dots \\
 \psi &= \psi^{(0)} + \lambda \psi^{(1)} + \lambda^2 \psi^{(2)} + \lambda^3 \psi^{(3)} + \dots
 \end{aligned}
 \tag{9}$$

El modelo MP2 está bien definido y da lugar a resultados únicos. Es consistente en tamaño, pese a no ser variacional. Por tanto, la energía calculada puede ser menor que el valor exacto.

MODELOS DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD

La segunda aproximación se conoce comúnmente como teoría del funcional de la densidad (DFT). Se basa en la disponibilidad de una solución exacta para un problema polielectrónico idealizado, específicamente un gas de electrones de densidad uniforme. La parte de esta solución que tiene solamente la contribución del intercambio y la correlación, se extrae y se incorpora directamente en un formalismo SCF como el formalismo Hartree-Fock.

Como los nuevos términos de intercambio y correlación provienen de problemas idealizados, los modelos del funcional de la densidad, a diferencia de los modelos de interacción de configuraciones y de Møller-Plesset, no tienen por límite la solución exacta de la ecuación de Schrödinger.

Son empíricos e incorporan datos externos (la forma de la solución del problema idealizado), aportando menor coste computacional que los modelos de interacción de configuraciones y Møller-Plesset.

La energía Hartree-Fock se puede escribir como la suma de:

- energía cinética, E_T
- energía potencial electrón-núcleo, E_V
- energía de Coulomb, E_J
- energía de intercambio, E_K (energía de interacción electrón-electrón)

$$E^{HF} = E_T + E_V + E_J + E_K \tag{10}$$

Los tres primeros términos los dejamos directamente para los modelos del funcional de la densidad, mientras que la energía de intercambio Hartree-Fock, E_K , se reemplaza por la llamada energía de intercambio /correlación E_{XC} , cuya forma proviene de la solución del problema del gas de electrones idealizado:

$$E^{DFT} = E_T + E_V + E_J + E_{XC} \tag{11}$$

Excepto E_T , todas las componentes dependen de la densidad electrónica total, $\rho(\mathbf{r})$.

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_i^{\text{orbitales}} \psi_i(\mathbf{r})^2 \tag{12}$$

donde Ψ_i son orbitales análogos estrictamente a los OM de Hartree-Fock.

Los modelos del funcional de la densidad están bien definidos y dan lugar a resultados únicos. Son consistentes en tamaño, pero no variacionales. Si se conoce el funcional exacto de intercambio/correlación para el problema que manejamos (en lugar de solamente el problema del gas polielectrónico idealizado), entonces la aproximación del funcional de la densidad será exacta.

Pese a que constantemente se desarrollan mejores de tales funcionales, en el presente no hay ninguna forma sistemática de mejorarlos para alcanzar un nivel arbitrario de precisión.

BASES GAUSSIANAS

La aproximación CLAO requiere el uso de una base constituida por un número finito de funciones bien definidas centradas en cada átomo. La primera elección de las funciones es la que las hace corresponder aproximadamente con las soluciones exactas del átomo de hidrógeno, véase, un polinomio en coordenadas cartesianas multiplicado por una exponencial en r .

Pero, el uso de estas funciones no es efectivo en costo computacional, y muy pronto se desarrollaron métodos numéricos alternativos usando orbitales de Slater sin nodos (STO).

El uso de las llamadas funciones de Slater tuvo mucho uso en los años que siguieron a la introducción de las ecuaciones de Roothaan-Hall, pero pronto se abandonaron también debido a que daba lugar a integrales difíciles o imposibles de evaluar analíticamente.

Por otro lado, el costo de los cálculos se reducía mucho si se desarrollaban los OA en términos de funciones gaussianas, ya que estas funciones dan lugar a integrales fácilmente evaluables. Con la excepción de los modelos semiempíricos, hoy en día todos los modelos químico-cuánticos hacen uso de funciones gaussianas. Una función gaussiana tiene la forma:

$$g_{ijk}(r) = N x^i y^j z^k e^{-\alpha r^2} \quad (13)$$

donde x, y, z son las coordenadas de posición, medidas a partir de los núcleos de un átomo; i, j, k son enteros no negativos y α es un exponente orbital.

Una función tipo s (gaussiana de orden 0) se genera haciendo $i=j=k=0$. Una función de tipo p (gaussiana de primer orden) se genera si un coeficiente (i, j o k) vale uno y los restantes cero. Una función de tipo d (gaussiana de segundo orden) se genera mediante las combinaciones que dan $i+j+k=2$.

Esta propuesta da lugar a seis, en lugar de 5, funciones de tipo d, pero las combinaciones apropiadas de estas seis funciones dan las cinco combinaciones usuales tipo d, y una sexta función, de simetría s.

Para proporcionar un mejor ajuste a un OA, en lugar de tomar gaussianas individuales como miembros de la base se construye una combinación lineal normalizada de gaussianas con coeficientes fijos. El valor de cada coeficiente se optimiza, buscando un mínimo de las energías atómicas, o comparando los resultados calculados y los experimentales para moléculas representativas.

Estas combinaciones lineales (denominadas funciones contraídas) llegan a ser los elementos del base. Pese a que los coeficientes de las funciones contraídas son fijos, los coeficientes c_{ij} son variables y se optimizan en la resolución de la ecuación de Schrödinger.

BASE MÍNIMA

No hay límite en el número de funciones que se pueden situar en un átomo, pero hay un número mínimo que es el número de funciones requeridas para albergar a todos los electrones del átomo manteniendo su naturaleza esférica global. Esta representación más simple, o base mínima, implica:

- una función única (1s), para el H y He
- una serie de 5 funciones (1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z), desde el Li al Ne
- un conjunto de nueve funciones (1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z, 3s, 3p_x, 3p_y, 3p_z), desde Na al Ar

De las bases mínimas que se han ideado, la más ampliamente usada y documentada es la base STO-3G. Cada una de las funciones de la base se desarrolla en términos de tres funciones gaussianas, donde los valores de los exponentes y los coeficientes lineales se han determinado por mínimos cuadrados, como los ajustes a las funciones tipo Slater (exponenciales).

Todas las bases mínimas presentan dos defectos obvios:

- todas las funciones de la base son, esféricas en sí mismas, o van en series que, tomadas conjuntamente, describen una esfera. Los átomos con entornos (cuasi)esféricos están mejor descritos que los átomos con entornos no esféricos. Las comparaciones entre diferentes moléculas están predisuestas a favor de aquellas que incorporan mayor número de átomos esféricos.
- las funciones de la base están centradas en los átomos. Esto restringe su capacidad de describir las distribuciones electrónicas entre los núcleos, que son un elemento crítico del enlace químico.

Por esto, las bases mínimas son de interés histórico y han sido reemplazadas en los cálculos prácticos por bases de valencia desdoblada y bases de polarización, que se han formulado para soslayar estos dos defectos.

BASES DE VALENCIA DESDOBLADA

El primer defecto de una base mínima puede abordarse aportando dos conjuntos de funciones base de valencia: una serie interna, más compacta, y una serie externa, más extendida.

El proceso iterativo da lugar a la solución de las ecuaciones de Roothaan-Hall, haciendo balance de las dos partes independientemente para las tres direcciones cartesianas, ajustando los coeficientes de los OA individuales. El hecho de que las tres coordenadas cartesianas se traten independientemente de las demás significa que el átomo en la molécula puede no ser esférico.

Una base de valencia desdoblada representa los orbitales atómicos de capa interna por una serie de funciones, y los OA 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

$-1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z, 3s_y, 3p_x^i, 3p_y^i, 3p_z^i, 3s^0, 3p_x^0, 3p_y^0, 3p_z^0$, desde el sodio al argón

Las funciones de valencia 2s (3s) se desdoblan también en componentes interna y externa. Los átomos de H tienen funciones de valencia interna y externa.

Las bases más simples son las denominadas 3-21G y 6-31G. Cada orbital de atómico interno o “core” de la base 3-21G se desarrolla en términos de tres gaussianas. Las funciones de base que representan las componentes interna y externa de los OA de valencia se desarrollan en términos de dos y una gaussiana, respectivamente. La base 6-31G está construida de forma similar, con orbitales de core representados en términos de seis gaussianas y orbitales de valencia, en tres y una componente gaussiana. Los coeficientes del desarrollo y los exponentes gaussianos de las bases 3-21G y 6-31G se han determinado por minimización de la energía Hartree-Fock.

BASES DE POLARIZACIÓN

El segundo defecto de las bases mínimas (o desdobladas) es que las funciones de base están centradas en los núcleos, no en la zona internuclear.

Para solventarlo, se proporcionan orbitales de tipo d a los elementos del grupo principal (donde los orbitales de valencia son de tipo s y p) y (opcionalmente), funciones tipo p para el hidrógeno (donde el orbital de valencia es de tipo s). Esto permite desplazar las distribuciones electrónicas más allá de las posiciones nucleares.

La inclusión de funciones de polarización se puede considerar, bien en términos de orbitales híbridos de Pauling, o, alternativamente, 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 primeras derivadas de las funciones s).

La primera forma de pensar es muy familiar para los químicos, pero la segunda ofrece la ventaja de saber qué pasos podrían tomarse a continuación para efectuar una mejora posterior, esto es, añadir las derivadas segunda, tercera y así sucesivamente.

Entre las bases de polarización más simples está la 6-31G*, construida a partir de la 6-31G añadiendo una serie de funciones de polarización tipo d, expresadas en términos de una única gaussiana para cada átomo pesado (no hidrógeno). En el caso de la 6-31G* se añaden una serie de seis gaussianas de segundo orden. Los exponentes de las gaussianas para las funciones de polarización se han elegido para dar las energías más bajas de moléculas representativas.

La polarización de orbitales s de los átomos de hidrógeno es necesaria para una descripción precisa del enlace en muchos sistemas (particularmente aquellos en los que el hidrógeno es un átomo puente). La base 6-31G** es idéntica a la 6-31G*, excepto en que también proporciona funciones de polarización tipo p para el hidrógeno.

INCORPORACIÓN DE FUNCIONES DIFUSAS DE BASE

En algunos casos puede ser preciso suplementar la base con funciones difusas, tipo s y tipo p, en los átomos pesados (no hidrógeno), lo que se designa con un signo más, como 6-31+G*. También puede ser deseable proporcionar hidrógenos con funciones tipo s difusas (designadas mediante dos signos más, como 6-31++G*). La base que hemos empleado en este trabajo, tanto para el modelo B3LYP como para MP2 es una base de Pople 6-311++G(d,p).

SELECCIÓN DE UN MODELO TEÓRICO

Todos estos modelos provienen de la ecuación de Schrödinger electrónica, y difieren en la forma en la que tratan la correlación electrónica, y en la naturaleza de la base atómica.

Cada combinación (modelo teórico) da lugar a un esquema con sus propias características particulares. Los modelos Hartree-Fock tratan la correlación electrónica de la forma más simple posible, reemplazando las interacciones instantáneas electrón-electrón por interacciones medias. Hoy en día su uso es muy escaso debido a su simplicidad.

Los modelos correlacionados se pueden dividir en dos categorías:

- Modelos del funcional de la densidad (proporcionan un término empírico explícito en el Hamiltoniano para dar cuenta de la correlación electrónica)
- Modelos de interacción de configuraciones y de Møller-Plesset (que parten de la descripción de Hartree-Fock, y mezclan óptimamente las funciones de onda correspondientes al estado fundamental y a varios estados excitados)

Cada uno de los cuales exhibe sus propias características particulares. No es probable que un modelo teórico sea ideal para todas las aplicaciones. El éxito depende de la capacidad

de un modelo para reproducir consistentemente los datos experimentales. Por otra parte, el éxito de un modelo químico-cuántico no es absoluto. Las diferentes propiedades y los distintos problemas pueden requerir niveles de confianza diferentes.

Un modelo necesita ser práctico y tener en cuenta la naturaleza y tamaño del sistema, así como los recursos computacionales disponibles y la experiencia/paciencia del operario.

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

- Relación precisión-coste: los cálculos químico-cuánticos prácticos 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:

- Ab initio: Método de perturbaciones de segundo orden Møller-Plesset (MP2)
- DFT: Método B3LYP, que utiliza un funcional triparamétrico desarrollado por Lee Yang y Parr.

En lo que respecta a las funciones de base hemos empleado en todos los casos la base de Pople 6-311++G(d,p) Esta base es análoga a la 6-31++G**, 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 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). Esta base se ha elegido porque proporciona un equilibrio aceptable entre su costo computacional y la precisión de los resultados.

Los objetivos perseguidos por nuestros cálculos han incluido:

- Búsqueda conformacional
- Cálculo de energías electrónicas, corrección del punto cero y energías de Gibbs
- Predicción de la estructura de cada conformación y constantes de rotación
- Predicción de momentos dipolares eléctricos
- Predicción de constantes de distorsión centrífuga

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

2.4. Métodos experimentales

2.4.1. Espectroscopía de rotación

INTRODUCCIÓN

La aproximación de Born-Oppenheimer^{8,9} permite la separación de los movimientos electrónicos y nucleares. Por otra parte, se puede considerar además que el movimiento del centro de masas también es separable y que los movimientos internos pueden identificarse como movimientos de rotación y vibración

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

$$\psi_{int} = \psi_{rot} \psi_{vib} \quad (15)$$

Por este motivo, es posible en general analizar independientemente los niveles de energía de rotación molecular para cada estado de vibración y electrónico. Las transiciones entre niveles de rotación se estudian mediante los espectros de rotación pura, que se observan en la región de microondas.

MECÁNICA CLÁSICA DEL ROTOR RÍGIDO

Los movimientos de rotación de las moléculas poliatómicas se pueden analizar en primera aproximación con el modelo de rotor rígido, en el que la molécula (considerada un sistema de núcleos) gira manteniendo fijas las distancias internucleares. Para representar el movimiento de una molécula como un cuerpo rígido empleamos dos sistemas de coordenadas: un sistema fijo en el espacio (XYZ) y un sistema fijo en la molécula (xyz), de manera que rote con la molécula y los núcleos no se desplacen con respecto al mismo. Los dos sistemas tienen un origen común en el centro de masas de la molécula. Si no actúan fuerzas externas toda la energía de rotación es cinética (la energía potencial interna se mantiene constante puesto que no cambian las distancias internucleares). Para un único eje de giro el Hamiltoniano clásico viene dado por:

$$H = T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i (\omega r_i)^2 = \frac{1}{2} \omega^2 \sum_{i=1}^N m_i r_i^2 = \frac{1}{2} I \omega^2 \quad (16)$$

donde m_i , v_i , r_i , ω e I representan, respectivamente, la masa, velocidad y vector de posición del núcleo i -ésimo con respecto al sistema de coordenadas fijo en el espacio, así como la velocidad angular con la que rota el sistema fijo en la molécula con respecto al sistema fijo en el espacio y el momento de inercia.

El momento angular de rotación de la molécula viene dado por la suma de los momentos angulares de cada uno de los núcleos:

$$L = \sum_{i=1}^N m_i r_i * v_i = \sum_{i=1}^N m_i r_i * (\omega * v_i) = I\omega \quad (17)$$

por lo que el Hamiltoniano es:

$$H = \frac{L^2}{2I} \quad (18)$$

En el caso de que exista una rotación sobre tres ejes del espacio la relación entre el momento angular total y la velocidad angular puede escribirse en notación matricial:

$$\begin{pmatrix} L_X \\ L_Y \\ L_Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \end{pmatrix} \quad (19)$$

o, de forma abreviada:

$$L = I\omega \quad (20)$$

donde I representa el tensor momento de inercia. Los elementos diagonales del tensor de inercia son los denominados momentos de inercia, mientras que los elementos no diagonales son los productos de inercia. Puesto que la orientación del sistema de coordenadas fijo en la molécula es arbitraria, podemos escogerla de manera que la matriz de inercia sea diagonal. Los ejes que cumplen esta condición son los llamados ejes principales de inercia (a,b,c). En este caso, el tensor de inercia viene dada por:

$$I_{abc} = \begin{pmatrix} I_a & 0 & 0 \\ 0 & I_b & 0 \\ 0 & 0 & I_c \end{pmatrix} \quad (21)$$

donde por convenio I_a se toma como el momento de inercia más pequeño e I_c como el más grande, de manera que: $I_a \leq I_b \leq I_c$. La ventaja del sistema de ejes principales es que el momento angular sobre cada uno de los ejes principales actúa independientemente del resto. La simetría permite clasificar a las moléculas según sus propiedades de rotación y localizar sus ejes principales de inercia. En función de los valores relativos de los momentos principales de inercia, las moléculas se clasifican en:

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

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). La molécula que nos ocupa es un trompo asimétrico.

HAMILTONIANO DE ROTACIÓN: NIVELES DE ENERGÍA Y FUNCIONES DE ONDA

El operador Hamiltoniano mecanocuántico correspondiente al movimiento de rotación se obtiene a partir del Hamiltoniano clásico:^{8,9,10}

$$H = \frac{J_a^2}{2I_a} + \frac{J_b^2}{2I_b} + \frac{J_c^2}{2I_c} \quad (22)$$

donde J_a, J_b y J_c son los operadores de momento angular. El Hamiltoniano tiene solución exacta para moléculas lineales y trompos simétricos. Para una molécula lineal cada estado de rotación viene definido por los números cuánticos J (número cuántico de momento angular) y M_J (proyección del momento angular sobre el eje Z externo), que valen:

$$J = 0, 1, 2, \dots$$

$$M_J = -J, \dots, 0, \dots, +J$$

En cambio, la energía de rotación no depende más que de J , no de M_J , por lo que los niveles de rotación están $(2J+1)$ veces degenerados. La energía y funciones de onda vienen dadas por:

$$E(J) = BJ(J + 1) \quad (23)$$

$$\psi(J, M_J) = Y_J^{M_J}(\theta, \varphi) \quad (24)$$

donde $Y_J^{M_J}(\theta, \varphi)$ son los armónicos esféricos y B es una constante de rotación (unidades de energía):

$$B = \frac{h^2}{8\pi^2 I_b} \quad (25)$$

Para un trompo simétrico el estado de rotación depende también de la componente del momento angular sobre el eje de simetría de la molécula (K). Por tanto, las funciones de onda del trompo simétrico dependen de los tres números cuánticos:

$$\psi(J, K, M_J) \quad (26)$$

La energía de rotación depende del tipo de molécula:

- molécula prolata: $E(J, K) = BJ(J + 1) + (A - B)K^2$ (27)

- molécula oblate: $E(J, K) = BJ(J + 1) + (C - B)K^2$ (28)

donde de forma similar:

$$A = \frac{h^2}{8\pi^2 I_a} \text{ y } C = \frac{h^2}{8\pi^2 I_c} \quad (29)$$

Dado que la energía solo depende de J y los números cuánticos K y M pueden tomar $(2J+1)$ valores la degeneración es $(2J+1)^2$.

Para un trompo asimétrico no es posible describir el movimiento de la molécula como una rotación en torno a un único eje molecular. Por este motivo, los estados de rotación se describen considerando un diagrama de correlación entre los casos límite de los niveles de energía del trompo simétrico alargado (J, K_a) y los niveles del trompo simétrico achatado (J, K_c), como se muestra en la Figura 2. Cada estado de rotación del trompo asimétrico se rotula con el número cuántico de momento angular total, J, y dos pseudo-números cuánticos K_a y K_c que corresponderían a los números cuánticos de los casos extremos del trompo simétrico alargado y achatado (J_{K_a, K_c}) con los que se correlaciona, por lo que cada transición se denota como $J_{K_a', K_c'} \leftarrow J_{K_a'', K_c''}$. Por tanto, cuando se consideran los 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). El grado de asimetría del trompo asimétrico puede cuantificarse mediante el parámetro de asimetría, κ :

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C} \quad (30)$$

que varía entre +1(oblate) y -1(prolate).

Las funciones de onda del trompo asimétrico se expresan como combinación lineal de las funciones propias del trompo simétrico. No existen soluciones exactas para la energía de rotación del trompo asimétrico, salvo para los niveles de energía más bajos. Por tanto, se resuelve el Hamiltoniano de rotación utilizando métodos numéricos.

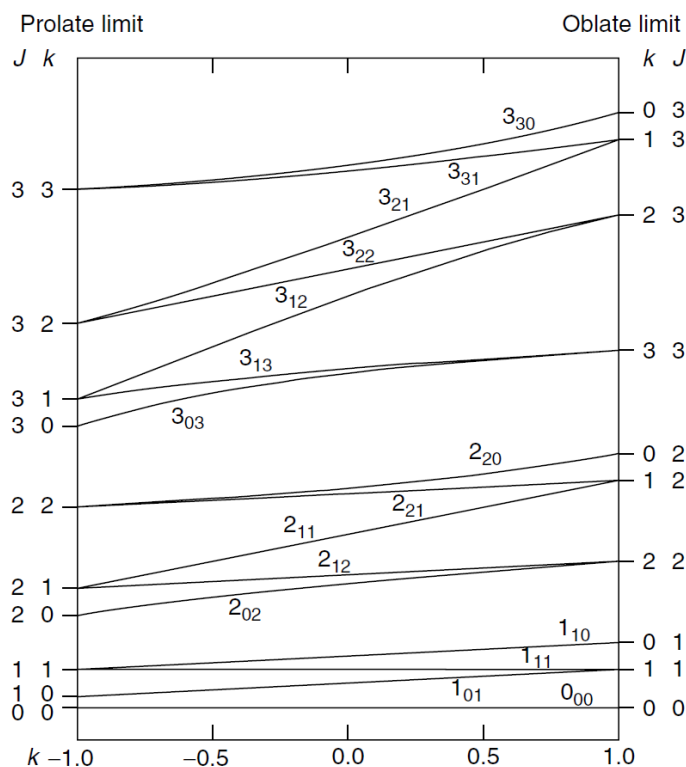


Fig.2. Diagrama de correlación de niveles de energía del trompo asimétrico

DISTORSIÓN CENTRÍFUGA

Como la longitud del enlace crece con la energía de rotación, el modelo de rotor rígido es solo una aproximación. Los enlaces son elásticos: cuanto más rápido rote la molécula ($\uparrow J$), mayor es la fuerza centrífuga (F_{cent}) que alarga el enlace. Al alargarse el enlace, disminuye la constante de rotación. El alargamiento del enlace, δx , está impedido por una fuerza restauradora. Estas alteraciones obligan a considerar un modelo de rotor semirrígido. La molécula, al alargar el enlace, necesita realizar un gasto energético, que se realiza a costa de la energía de rotación. La energía de los niveles de rotación disminuye. Para reflejar este efecto, en la expresión de la energía de los niveles de rotación, se incluyen uno o más términos negativos que incluyen la(s) constante(s) de distorsión centrífuga.

En una molécula diatómica, si igualamos la fuerza centrífuga a la fuerza restauradora de un muelle obtenida de la ley de Hooke es posible demostrar que la expresión de la energía debe incluir una constante de distorsión centrífuga, D :⁹

$$E(J) = BJ(J + 1) - DJ^2 (J + 1)^2 \quad (31)$$

Para un trompo simétrico es necesario incluir tres constantes de distorsión centrífuga (D_J , D_{JK} , D_K). Para un trompo alargado o prolato:

$$E(J) = BJ(J + 1) + (A - B)K^2 - D_J J^2 (J + 1)^2 - D_{JK} J(J + 1)K^2 - D_K K^4 \quad (32)$$

En un trompo asimétrico, hay cinco constantes de distorsión centrífuga: Δ_J , Δ_K , Δ_{JK} , δ_J , δ_K (para la reducción asimétrica) y D_J , D_K , D_{JK} , d_1 y d_2 (para la reducción simétrica).¹⁰ Nuestra molécula es un trompo asimétrico, pero se ha preferido emplear la reducción simétrica debido a que el ajuste ofrece algunas ventajas de tipo numérico.

REGLAS DE SELECCIÓN

Para que se produzcan transiciones de rotación en moléculas poliatómicas es necesario en primer lugar que la molécula tenga un momento dipolar eléctrico permanente ($\mu \neq 0$). Para los trompos asimétricos existirán tres componentes de momento angular y la intensidad de cada tipo de transiciones dependerá de la magnitud de cada una de estas componentes. Las reglas de selección se obtienen por resolución de la integral del momento dipolar de transición:^{8,9,10}

$$\langle \psi'_{rot} | \mu | \psi''_{rot} \rangle = \int \psi'_{rot} \mu \psi''_{rot} d\tau \quad (33)$$

donde ψ_{rot} son las funciones de onda de rotación de la molécula y μ es el momento dipolar. Las reglas de selección para los números cuánticos J y M son:

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (34)$$

$$\Delta M = 0, \pm 1$$

En lo que respecta a los pseudonúmeros cuánticos K_a y K_c , las transiciones se clasifican en los tipos a, b y c, dependiendo de cuál de estas tres componentes del momento dipolar permanente sea diferente de cero. Las reglas de selección correspondientes a los números cuánticos K_a y K_c son (Figura 3):

$$\text{Tipo a: } \Delta K_a = 0, \Delta K_c = \pm 1$$

$$\text{Tipo b: } \Delta K_a = \pm 1, \Delta K_c = \pm 1 \quad (35)$$

$$\text{Tipo c: } \Delta K_a = \pm 1, \Delta K_c = 0$$

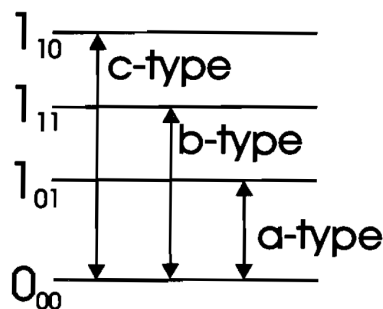


Fig.3. Reglas de transición de las moléculas trompo asimétricas.

ESPECTROS DE ROTACIÓN

El espectro de rotación pura de los trompos asimétricos es muy complejo, puesto que el número de transiciones permitidas es muy elevado y generalmente no siguen un patrón determinado que permita una identificación clara.¹⁰ El procedimiento de trabajo consiste en ir asignando las transiciones del espectro a partir de predicciones teóricas. Una vez se identifican las primeras transiciones pueden determinarse las tres constantes de rotación (A, B, C) a partir de los valores experimentales de las frecuencias. Este proceso se repite de forma iterativa, refinando las predicciones y realizando nuevas mediciones hasta que finalmente se obtienen valores precisos de los parámetros espectroscópicos.

DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL

Las constantes de rotación proporcionan los momentos de inercia de la molécula, que pueden utilizarse para determinar los parámetros estructurales (distancias de enlace, ángulos y dihedros). Puesto que el número de parámetros estructurales es generalmente grande, normalmente resulta necesario disponer del espectro de varias especies isotópicas. Las especies isotópicas tienen la misma geometría de equilibrio, pero sus espectros son diferentes, ya que las constantes de rotación dependen de las masas nucleares a través del momento de inercia. El método de la sustitución isotópica (que consiste en emplear las constantes de rotación de las especies isotópicas) utiliza las ecuaciones de Kraitchman,¹⁰ y permite determinar las coordenadas atómicas de cada átomo sustituido. Normalmente no es posible sustituir todos los átomos de una molécula, pero se pueden obtener estructuras de sustitución parciales. La determinación de estructuras moleculares se complica al aumentar el tamaño de la molécula, ya que el número de ángulos y distancias de enlace es mayor, y las expresiones que relacionan los parámetros estructurales con los momentos de inercia, son más difíciles de manejar. En ese caso, hay que recurrir a métodos más elaborados de cálculo numérico, realizando el cálculo de una estructura efectiva mediante un ajuste de mínimos cuadrados de los momentos de inercia a un conjunto de datos estructurales.

CUADRUPOLO NUCLEAR

En el caso de nuestra molécula, la ciclohexiletilamina, existe el problema añadido a su determinación de la existencia de momento de cuadrupolo nuclear¹⁰ debido a la presencia de un átomo de nitrógeno ^{14}N , cuyo spin nuclear es $I=1$.

Los núcleos atómicos con número cuántico de spin nuclear $I \geq 1$, como el ^{14}N y otros, 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 (\mathbf{I}) y el momento angular de rotación (\mathbf{J}), lo que produce un momento angular total \mathbf{F} :

$$\mathbf{F} = \mathbf{I} + \mathbf{J} \quad (36)$$

Los números cuánticos de momento angular total vienen dados por:

$$F = I + J, I+J-1 \dots |I-J| \quad (37)$$

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.

$$\Delta F = 0, \pm 1 \quad (38)$$

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, que se relaciona con el gradiente del campo eléctrico $q = \partial^2 V / \partial \alpha \partial \beta$ mediante:

$$\chi = eQq \quad (39)$$

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 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 nuestra molécula, así como las transiciones asociadas al átomo de nitrógeno.

2.4.2. Técnicas experimentales

Las técnicas espectroscópicas utilizadas en este trabajo son espectroscopías de microondas de chorro supersónico.¹¹ 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.

En concreto, ambas técnicas reciben 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 es la diferencia entre ambas técnicas, puede producirse mediante una técnica denominada pulso de multifrecuencia (chirp-pulse, CP-FTMW), que permite excitar simultáneamente toda la banda de trabajo; o por una cavidad resonante Fabry-Perot (diseño Balle-Flygare o BF-FTMW) que excita una región estrecha de 1 MHz de la banda de trabajo.

El espectrómetro CP-FTMW trabaja entre los 2 a 8 GHz mientras que el espectrómetro BF-FTMW opera entre 8 a 18 GHz de la región de las microondas. A continuación, se procede a la explicación de cada parte de la técnica.

CHORROS SUPERSÓNICOS: ESTRUCTURA DEL CHORRO

En primer lugar, hablaremos de la generación del chorro supersónico.¹² Se necesitan dos cámaras con una presión diferencial unidas mediante un orificio o tobera.

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 0.1-1% en fase gas. Nuestra molécula de estudio es líquida 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.

La tobera es un orificio circular con un diámetro de 0.8-1.0 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 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 (mbar) que se logra gracias a una bomba de desplazamiento. Las bombas difusoras logran vacíos de hasta 10^{-6} mbar trabajando 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 se enfría y condensa, y se redirige hacia abajo con unos difusores, produciendo vacío (Figura 4). 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 helio.

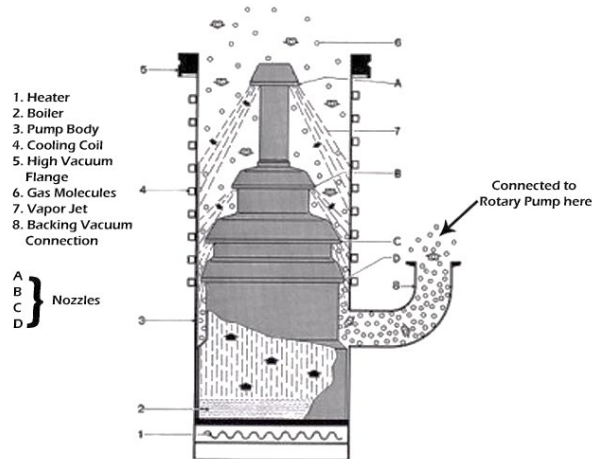


Fig.4. Bomba difusora.

La bomba de desplazamiento (Figura 5) 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 $80 \text{ m}^3/\text{h}$.

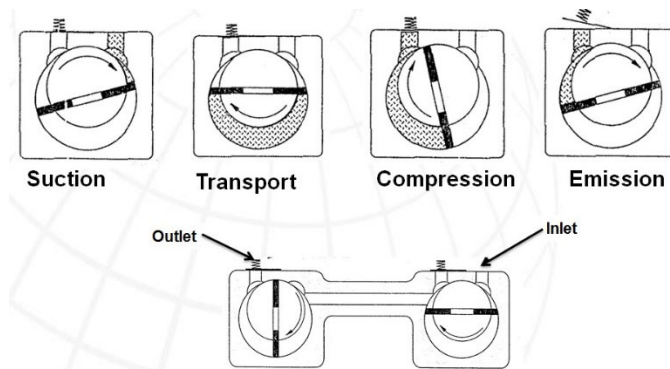


Fig.5. Bomba rotativa de doble etapa.

Se forma el chorro supersónico cuando al abrir la válvula de inyección el gas de la cámara de estancamiento pasa a la cámara de expansión. Debido a la gran diferencia de presión, en torno a 10^{-9} - 10^{-10} órdenes de magnitud, el gas se expande rápidamente.

Cuando el gas pasa por la tobera alcanza la velocidad del sonido (340 m/s en aire a 25°C), y en la cámara de expansión alcanza velocidades mucho 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:¹²

$$G = \left(\frac{\gamma + 1}{2} \right)^{\gamma(\gamma-1)} \quad (40)$$

La figura 7 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.

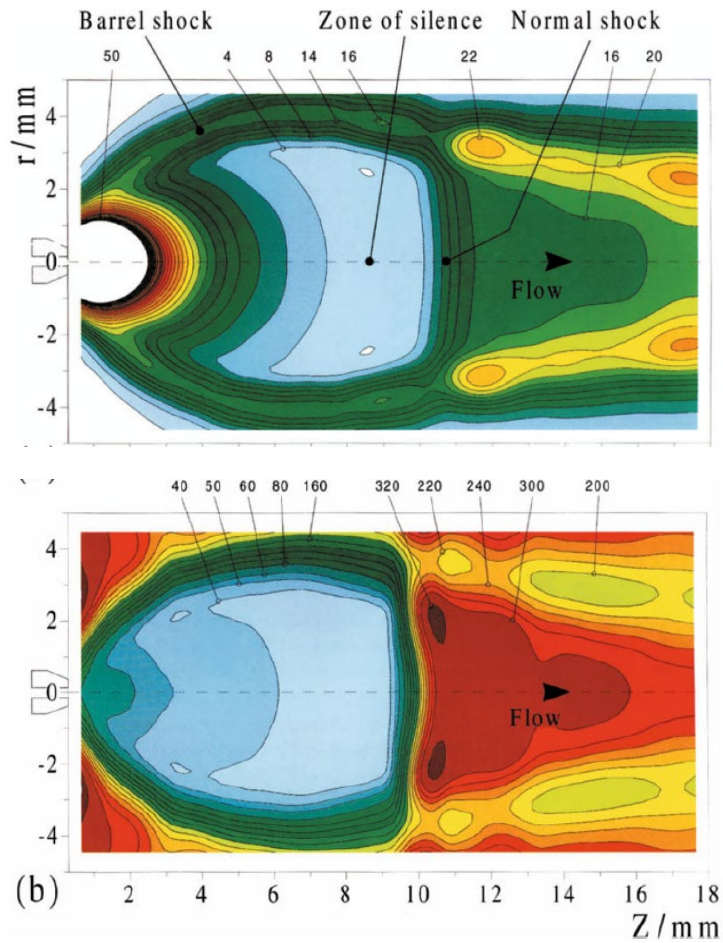


Fig.7. a) Densidad numérica (10^{15} moléculas/cm³) y b) temperaturas de rotación (K) generales de un chorro supersónico.

MODELIZACIÓN DEL CHORRO SUPERSÓNICO

Utilizando la aproximación isentrópica se pueden describir las propiedades y la estructura del chorro supersónico.¹²

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 isentrópico, 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, ya que el flujo está controlado por un gradiente de presiones.

La ecuación más importante del chorro supersónico libre es:

$$h + \frac{V}{2} = h_0 \quad (43)$$

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 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: 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 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.

ESPECTROSCOPIA DE MICROONDAS CON TRANSFORMACIÓN DE FOURIER

La transformación de Fourier es una herramienta matemática que permite obtener la representación de 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 y la ventaja de Jacquinot, que logra que la potencia radiante que llega al detector sea mayor que en los espectrómetros convencionales.

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 durante un tiempo de 900 en el seno de la cavidad de expansión.

A continuación, se produce la excitación de la muestra en fase gas que puede ser:

- Mediante un pulso multifrecuencia. Con este pulso se logra un barrido de todo el intervalo de operación de frecuencias (2-8 GHz) con una elevada velocidad (1,5 GHz/ μ s) y con potencias de hasta 20 W.
- O previamente seleccionando una ventana de 1 MHz de la región de 8 GHz a 18 GHz y excitarlo con un pulso de microondas a frecuencia fija, el cual se ve amplificado por el resonador de Fabry-Perot (dos espejos de aluminio, uno móvil y otro fijo, con antenas transmisoras de frecuencias)

Después se produce la polarización por el hecho de la excitación de la muestra. El momento dipolar generado es macroscópico y afecta a todos los niveles moleculares con separaciones energéticas en resonancia con alguna de las frecuencias de la banda de trabajo.

Las poblaciones de estos estados oscilan a la frecuencia de Rabi.

Las poblaciones de ambos niveles se igualan, llegando a la saturación del estado excitado; aquí termina la excitación.

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 se detecta. La escala temporal es muy pequeña, de unos 40 μ s, con lo que hay poco tiempo para el registro. Debido a esto se necesita un sistema de adquisición de datos muy rápido, que actúe en tiempo real. El osciloscopio digital adquiere la FID y un ordenador realiza la transformación de Fourier.

Con este procedimiento se obtiene un espectro y una selección específica de líneas. 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.¹³

Las figuras 8 y 9 muestran los diagramas de bloques de los espectrómetros de microondas empleados en este trabajo.

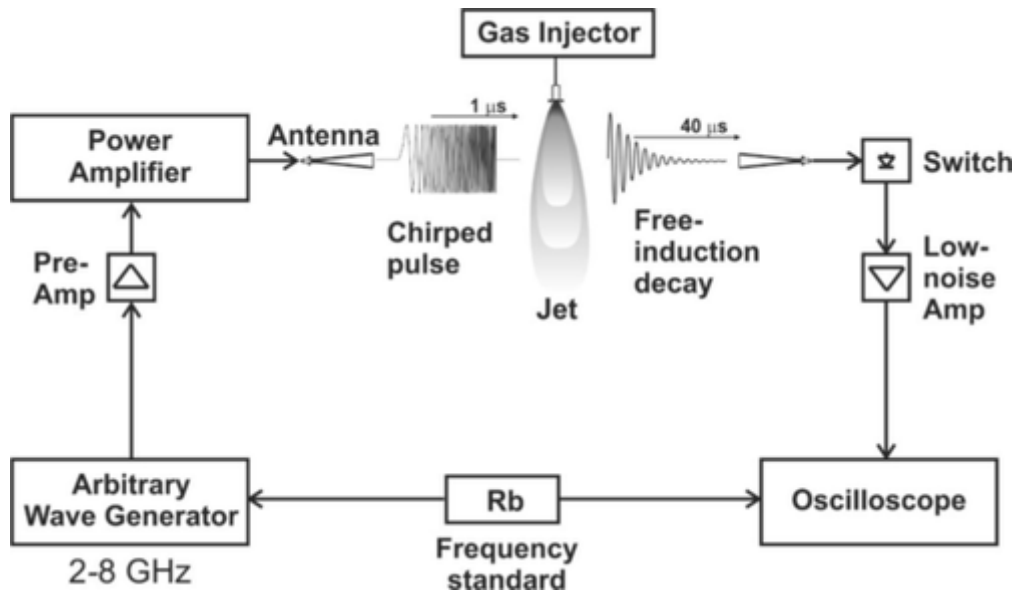


Fig.8. Espectrómetro de microondas de tipo CP-FTMW

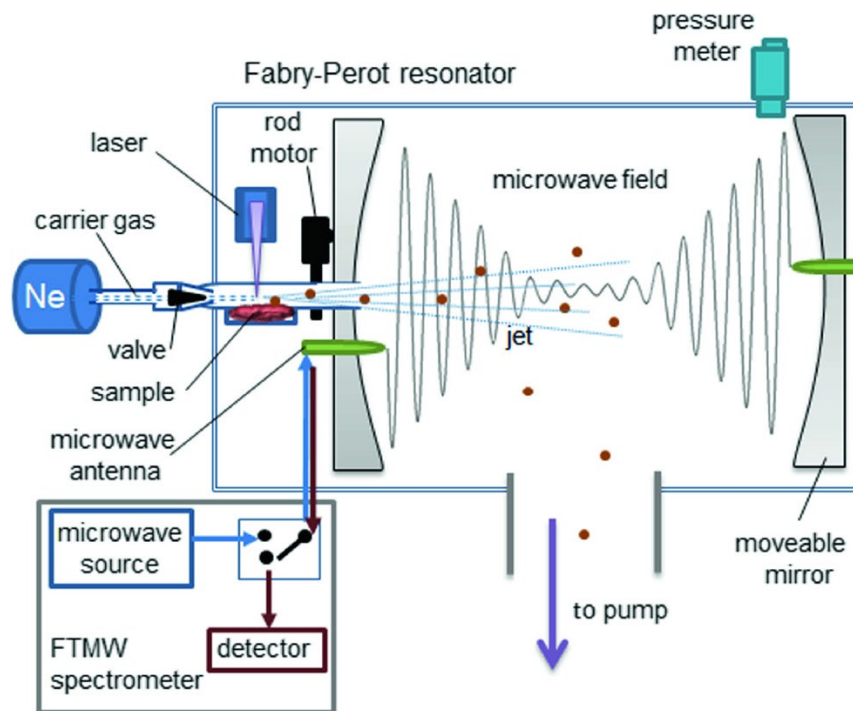


Fig.9. Espectrómetro de microondas de tipo BF-FTMW (la imagen es una ilustración del espectrómetro empleado en el experimento, pero en nuestro caso no lleva incorporado un láser de ablación)

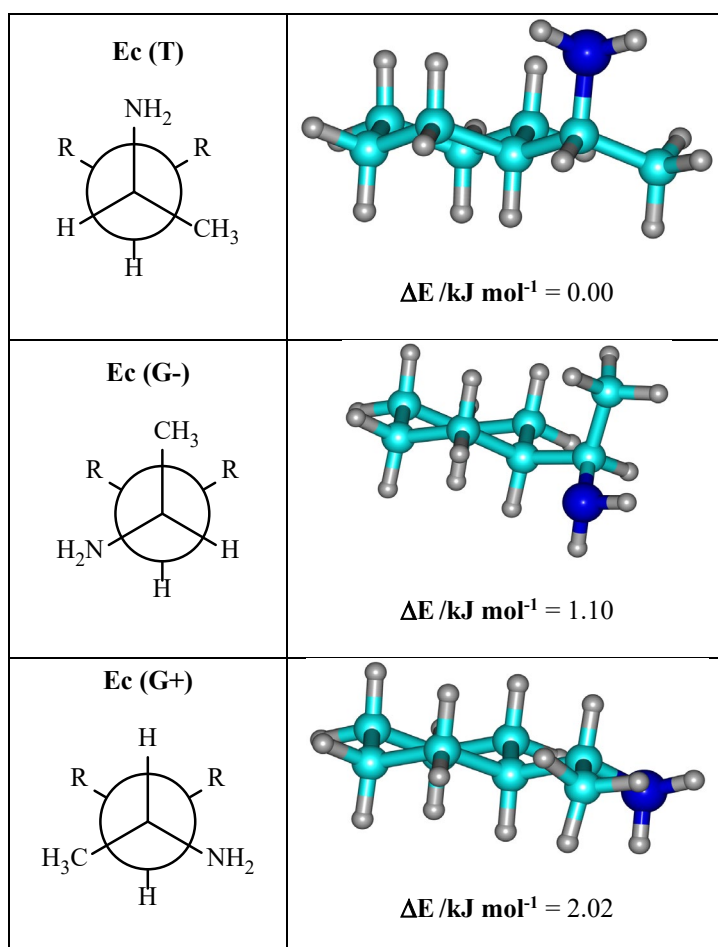
3. Resultados

3.1. Resultados computacionales

3.1.1. Mecánica molecular

Para iniciar el trabajo se realizó una búsqueda conformacional de la molécula de ciclohexiletilamina empleando la Mecánica Molecular (MM). Como campo de fuerzas empleamos el MMFFs explicado en el apartado 1.3.1, que se aplica en un gran número de cálculos en Química orgánica.

Este cálculo rápido se basa en la mecánica clásica y permite obtener una serie de conformaciones iniciales para la molécula, que más adelante se analizarán con cálculos más complejos de orbitales moleculares. En esta primera búsqueda conformacional aparecieron cinco conformeros, que se muestran a continuación en la Figura 10.



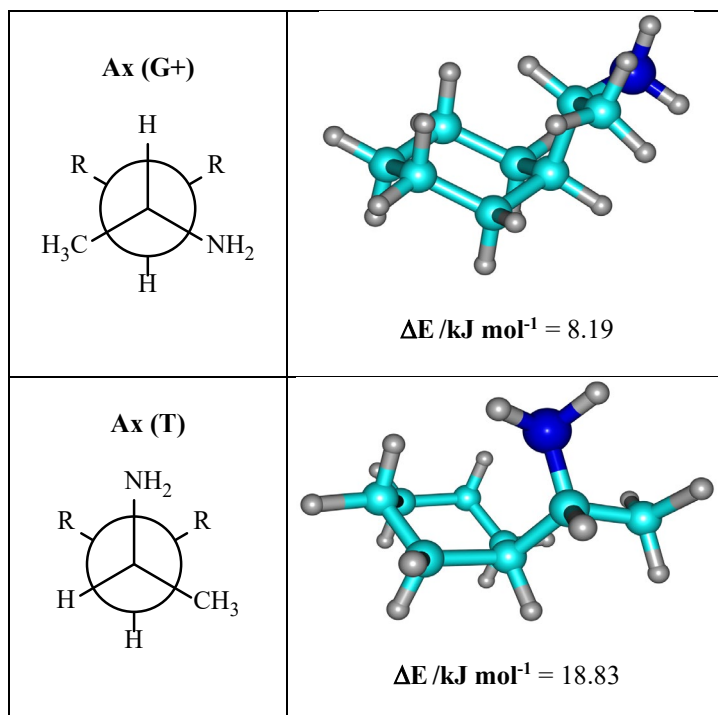


Fig.10. Conformaciones obtenidas con la mecánica molecular

Como se puede observar los tres primeros conformeros proceden de una sustitución de tipo ecuatorial (Ec) del grupo etilamina respecto al grupo ciclohexilo y los otros dos de un enlace de tipo axial (Ax). Para los dos casos, ecuatorial y axial, los distintos conformeros se definirán más propiamente como rotámeros, debido a que la única diferencia entre si es la posición relativa alternada del grupo etilamino respecto al enlace C(1)H. La notación utilizada se basa en la posición relativa del átomo de nitrógeno del grupo amino con respecto al enlace del carbono 1 del anillo. Como se puede observar en la Figura 10 el hidrógeno C(1)H puede encontrarse en posición antiperiplanar (T) respecto a uno de los sustituyentes o sinclinal (gauche o G-/G+ respecto a los otros dos). La notación empleada para los diferentes ángulos de torsión es la sugerida por la IUPAC de la Figura 11.

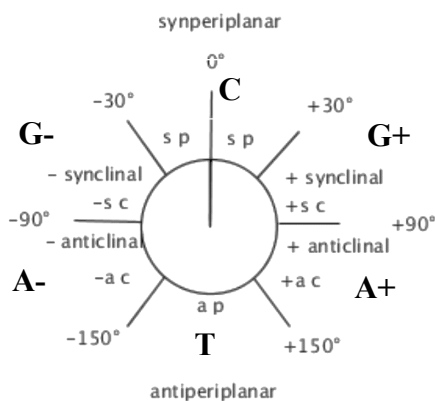


Fig.11. Notación IUPAC para los ángulos de torsión.

Para los conformeros ecuatoriales se predijeron rotámeros anti (T) y gauche (G+ o G-), siendo el anti el más estable. Para los conformeros axiales solo se obtuvieron inicialmente dos rotámeros de baja energía G+ y T. En ambos casos el rotámero con el grupo metilo en posición antiperiplanar respecto al enlace C(1)H es menos estable, lo que pudiera deberse a las interacciones estéricas 1-3 que presenta con los hidrógenos axiales de los carbonos C(3) y C(5) del ciclohexilo⁴, tal como se observa en la Figura 12:

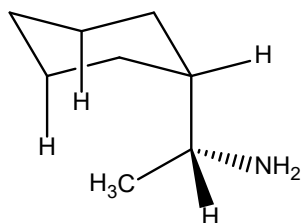


Fig. 12. Conformación inestable

Las energías relativas obtenidas con la Mecánica molecular se muestran en la Figura 13, donde se observa un gran salto energético entre los conformeros axial y ecuatorial (6-8 kJ mol⁻¹). Por este motivo los isómeros axiales pudieran no estar suficientemente poblados por su mayor separación energética, lo que podría impedir su observación. Cabe esperar por tanto una mayor población en los isómeros ecuatoriales y mayor intensidad espectral.

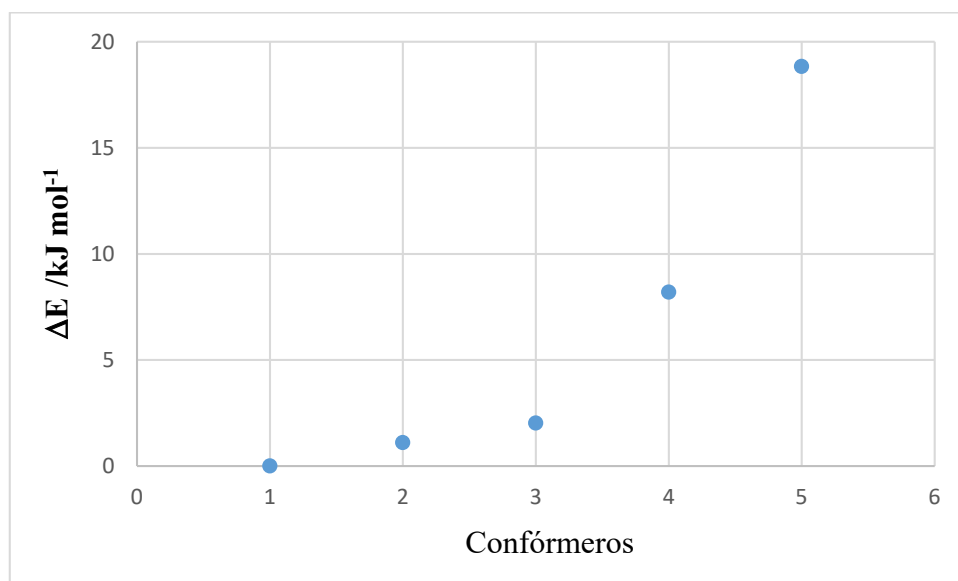


Fig.13. Energías relativas de la búsqueda conformacional con Mecánica molecular.

3.1.2. Cálculos DFT: B3LYP

Tras la búsqueda conformacional inicial se realizó una reoptimización geométrica completa mediante el uso de métodos mecanocuánticos de cálculo de orbitales moleculares. Los cálculos mecanocuánticos se iniciaron con un método basado en la

teoría del funcional de la densidad (DFT)¹⁰, que se ha descrito en el apartado 1.3.2. Se utilizó en concreto el método B3LYP¹⁹, ya que ofrece diversas ventajas computacionales con relación al poco tiempo de cálculo que precisa. Como base de funciones empleamos una base convencional de Pople triple- ζ con funciones de polarización y difusas denominada 6-311++G(d,p), descrita en el apartado 1.3.2.

Los cinco conformeros obtenidos inicialmente convergieron de forma correcta y sus resultados están recogidos en la Tabla 1. El mínimo global puede corresponder a los rotámeros Ec (T), Ec (G+) o Ec (G-) que son prácticamente isoenergéticos, ya que la diferencia de energía de Gibbs (a temperatura ambiente) es muy pequeña (0.05 y 0.10 kJ mol⁻¹) y menor que la incertidumbre de este tipo de cálculos (aproximadamente 1-5 kJ mol⁻¹). Se puede observar también el salto energético entre los conformeros axiales y ecuatoriales como se predijo en la MM, con energías de Gibbs de 6.2 y 15.1 kJ mol⁻¹).

Tabla 1. Resultados de los cálculos B3LYP/6-311++G(d,p) para la ciclohexiletilamina. La energía de Gibbs se ha calculado a 1 atm y 298.15 K (25 °C).

Conformero	Ec (T)	Ec (G-)	Ec(G+)	Ax (G+)	Ax (T)
Constantes de rotación					
A / MHz	2882.6	2870.7	2889.2	2444.0	2534.8
B / MHz	1027.1	1012.5	1046.8	1236.4	1176.1
C / MHz	900.2	905.4	821.8	991.0	1099.7
Constantes de distorsión centrífuga					
D _J / kHz	0.0478	0.0472	0.0282	0.1179	0.1513
D _{JK} / kHz	0.0537	0.0588	0.0159	-0.2101	-0.4320
D _K / kHz	0.1902	0.1705	0.2443	0.5064	0.8990
d ₁ / kHz	-0.0094	-0.0080	-0.0067	-0.0156	-0.0249
d ₂ / kHz	-0.0023	-0.0006	-0.0010	-0.0003	0.0018
Momentos dipolares (ejes principales)					
μ _a / Debye	0.44	0.37	0.73	-0.75	-0.56
μ _b / Debye	-0.85	-0.92	-0.93	0.92	1.03
μ _c / Debye	-0.64	0.63	-0.29	0.03	-0.23
Tensor de acoplamiento de cuadrupolo nuclear					
χ _{aa} / MHz	1.45	1.95	0.31	0.20	1.13
χ _{bb} / MHz	-1.56	-2.56	-2.32	-2.54	-3.50
χ _{cc} / MHz	0.11	0.61	2.01	2.34	2.37
Energías electrónicas					
ΔE _(Elec + ZPE) / kJ mol ⁻¹	0.148	0.000	0.339	6.092	15.106
ΔG / kJ mol ⁻¹	0.095	0.050	0.000	6.173	15.065

En segundo lugar, se procedió a realizar un cálculo de frecuencias de vibración (aproximación armónica) para confirmar si las estructuras obtenidas corresponden a mínimos de la superficie de energía potencial o a posibles estados de transición. Todas las estructuras dieron lugar a frecuencias de vibración positivas, lo cual indica que todos son mínimos locales de la superficie de energía potencial.

Con este cálculo podemos también calcular la corrección energética del punto cero para las energías electrónicas (diferencia de energía entre el estado de vibración fundamental y el mínimo de la superficie de potencial, que se corresponde con el estado de equilibrio), así como las energías de Gibbs predichas (298 K y 1 atm), las constantes de distorsión centrífuga (Hamiltoniano de Watson, reducción simétrica: D_J , D_{JK} , D_K , d_1 , d_2), y los elementos diagonales del tensor de acoplamiento de cuadrupolo nuclear (χ_{aa} , χ_{bb} , χ_{cc}), necesarios debido a la presencia en la molécula de un átomo con momento cuadrupolar no nulo (^{14}N , número cuántico de spin nuclear $I=1$).

Como vemos las magnitudes termodinámicas se calculan a temperatura ambiente, a pesar de que la expansión supersónica alcanza temperaturas de rotación cercanas a los 2 K^{11} . Esto se debe a que, pese a que la muestra en expansión no mantiene el equilibrio termodinámico, las poblaciones conformacionales relativas se acercan a los valores que tenían con anterioridad a la expansión en el caso de barreras altas entre las diferentes conformaciones.

3.1.3. Cálculos ab initio: MP2

Después de la optimización geométrica con el método B3LYP, todas las estructuras obtenidas se reoptimizaron de nuevo utilizando un método ab initio, en concreto con el método Møller-Plesset de perturbaciones de segundo orden (MP2), explicado en el apartado 1.3.2. Se calculó empleando la misma base (6-311++G(d,p)) que para el método B3LYP, para poder comparar con la misma base los distintos métodos de cálculo.

El método MP2 se empleó en segundo lugar debido a que requiere más tiempo de cálculo. Como estructuras de partida para este método se emplearon las estructuras que convergieron con el método B3LYP, debido a que ya estaban optimizadas. Sin este punto de partida nos hubiera tocado optimizar de nuevo las estructuras del método de Mecánica Molecular, siendo necesario un mayor tiempo de computación.

La optimización con dos niveles de cálculo nos permite disponer de una nueva predicción que ayude a explicar la superficie de potencial de la molécula y ayude a la asignación inicial del espectro. Como último paso se podrá comparar posteriormente la eficiencia de ambos métodos con los resultados experimentales.

Con el cálculo MP2 se predice que el mínimo de energía corresponde al confórmero Ec (G-). La diferencia de energía con los confórmeros Ec (T) y Ec (G+) sigue siendo muy

pequeña, pero es mayor que en el cálculo anterior (0.1 y 0.7 kJ mol⁻¹, respectivamente). Los valores obtenidos de los parámetros espectroscópicos, como es lógico, se parecen bastante a los obtenidos con el método B3LYP.

La Figura 14 muestra gráficamente las energías relativas de los conformeros más estables de la ciclohexiletilamina.

Tabla 2. Resultados de los cálculos MP2/6-311++G(d,p) para la ciclohexiletilamina. La energía de Gibbs se ha calculado a 1 atm y 298.15 K (25 °C).

Conformero	Ec (T)	Ec (G-)	Ec (G+)	Ax (G+)	Ax (A)
Constantes de rotación					
A / MHz	2892.2	2884.5	2900.1	2442.8	2519.4
B / MHz	1040.9	1017.5	1054.5	1255.4	1200.5
C / MHz	905.9	914.2	828.5	1006.0	1109.5
Constantes de distorsión centrífuga					
D_J / kHz	0.0498	0.0475	0.0284	0.1252	0.2043
D_{JK} / kHz	0.0417	0.0624	0.0119	-0.2775	-0.7239
D_K / kHz	0.2049	0.1666	0.2488	0.5756	1.3390
d₁ / kHz	-0.0111	-0.0073	-0.0068	-0.0173	-0.0494
d₂ / kHz	-0.0027	0.0002	-0.0010	0.0000	-0.0024
Momentos dipolares (ejes principales)					
μ_a / Debye	0.53	-0.38	0.75	0.77	-0.73
μ_b / Debye	-0.79	-0.98	0.99	0.98	0.98
μ_c / Debye	-0.72	0.61	0.27	-0.02	-0.34
Tensor de acoplamiento de cuadrupolo nuclear					
χ_{aa} / MHz	1.03	1.73	0.26	0.14	0.44
χ_{bb} / MHz	-0.78	-2.38	-2.11	-2.20	-2.21
χ_{cc} / MHz	-0.25	0.66	1.86	2.06	1.77
Energías electrónicas					
ΔE_(Elec + ZPE) / kJ mol⁻¹	0.166	0.000	1.077	6.028	17.575
ΔG / kJ mol⁻¹	0.081	0.000	0.656	6.251	17.389

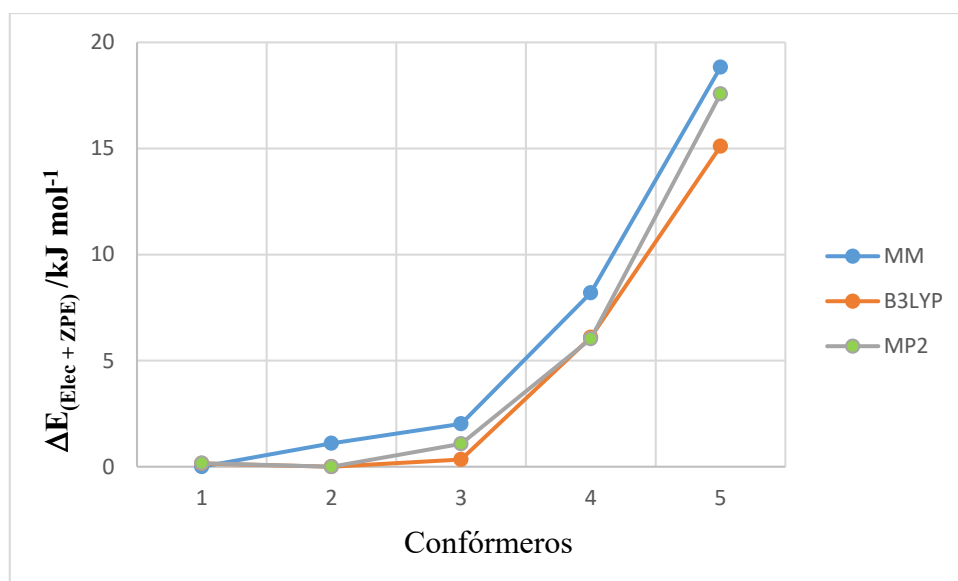


Fig. 14. Gráfico comparativo de las energías electrónicas relativas de los conformeros de ciclohexiletamina empleando los métodos de cálculo B3LYP y MP2, comparadas con la MM.

3.2. Resultados experimentales

3.2.1. Espectro de rotación

Tras acabar los cálculos teóricos se procedió a realizar el experimento de espectroscopía de rotación. El espectro se obtuvo con un espectrómetro de banda ancha de barrido rápido (*chirped-pulse Fourier transform microwave spectroscopy*, CP-FTMW), que realiza una excitación y detección simultánea de toda la banda de trabajo y que opera en la región de microondas entre 2 y 8 GHz. La técnica se ha descrito en el apartado 1.4.2.

Dado que la presión de vapor de la muestra era insuficiente para su vaporización a temperatura ambiente se introdujo la muestra en un inyector de calentamiento situado en el interior de la cámara de vacío del espectrómetro (aproximadamente 500 μL). Este calentamiento hace que la muestra se vaporice y sea arrastrada por una corriente del gas portador (He o Ne). El gas portador es inerte y no afectan a la medida, pero puede dar lugar ocasionalmente a la formación de complejos intermoleculares con la muestra de trabajo. Las moléculas vaporizadas arrastradas por el gas portador se expanden de forma adiabática en la cámara de vacío al pasar desde una situación inicial de alta presión (1-3 bar) a la celda de expansión a muy baja presión (10^{-6} mbar) través de la tobera (diámetro 0.8-1 mm). La expansión consigue un “enfriamiento” de las moléculas, al transferirse la mayor parte de su energía interna a energía cinética. Debido a la expansión, las moléculas en fase gas se propagan a alta velocidad de forma casi colineal y apenas tienen interacciones entre ellas, con lo que se logra el estudio de sus propiedades aisladas, así como la disminución de la anchura de línea por colisión. Tras cada inyección de muestra

de excitan las moléculas de gas con un pulso de microondas que barre el rango de frecuencias (“chirp”).

Los tiempos de los pulsos de gas, excitación y detección deben optimizarse para lograr un mejor espectro. Los mejores resultados se obtuvieron para pulsos de gas de 900 μs , tiempos de excitación de 4 μs y tiempos de detección de 40 μs con neón como gas portador.

El pulso de rotación produce una excitación transitoria que da lugar a una coherencia rotacional de las moléculas del chorro. Tras la excitación se produce un decaimiento a la situación inicial (*free-induction decay*, FID) que se registra en el dominio del tiempo. El tiempo de lectura en este experimento fue de 40 μs para cada pulso de excitación. Para aumentar la señal se realizaron 5 pulsos de excitación para cada pulso de gas. Finalmente, una transformación de Fourier nos da la señal del espectro en el dominio de frecuencia. La precisión de las medidas de frecuencia se estima en aproximadamente 20 kHz.

Los primeros registros del espectro tuvieron como objetivo determinar la temperatura de trabajo. Después de un proceso iterativo se encontró que una temperatura de 60 °C era aceptable para la observación de una señal espectral. Posteriormente, se realizó un registro del espectro a esa temperatura como se puede ver en la Figura 15.

Una vez obtenido el espectro deberemos identificar y asignar las líneas correspondientes a los posibles isómeros.

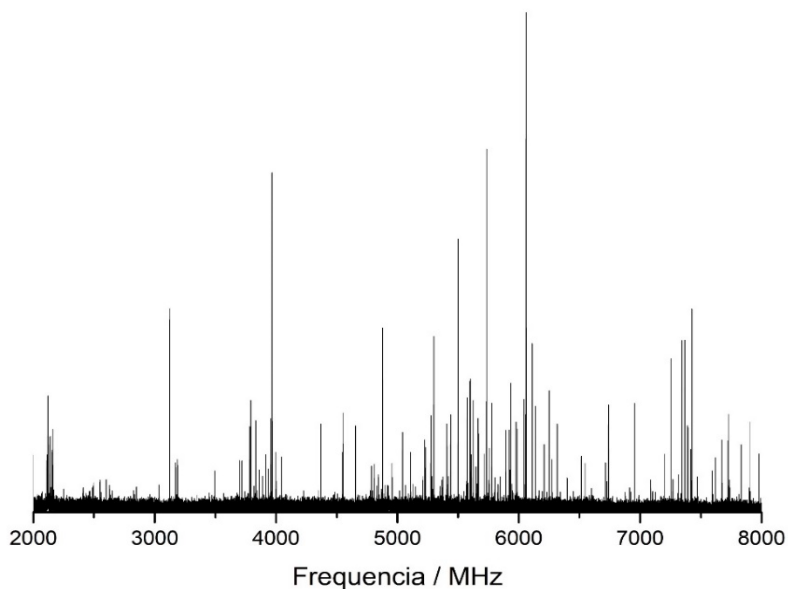


Fig. 15. Espectro de la ciclohexiletilamina en la región 2-8 GHz (60 °C, 1.5 bar)

3.2.2. Resultados espectroscópicos

El análisis del espectro de la ciclohexiletilamina se llevó a cabo empleando inicialmente las predicciones registradas en las Tablas 1 y 2. Sin embargo, se encontraron dificultades para la asignación de los conformeros, como se indica más adelante. Se comenzó la asignación de transiciones de tipo μ_a , que son las predichas como más intensas, seguidas de las transiciones tipo μ_b y al final las transiciones tipo μ_c .

En el caso de esta molécula, se logró la observación de transiciones tipo R ($\Delta J=+1$, $J+1 \leftarrow J$) y de tipo Q ($\Delta J=0$, $J \leftarrow J$). Una vez asignado el espectro de rotación en la región 2-8 GHz, se hicieron algunas medidas adicionales con el espectrómetro de cavidad (BF-FTMW) en la región 8-18 GHz. Este espectrómetro utiliza un resonador de microondas para amplificar la señal molecular. Sus características principales son una mayor sensibilidad y resolución, pero restringida a anchos de banda pequeños (1 MHz). Por ello, cada medida de frecuencia requiere una sintonía mecánica del resonador a la frecuencia de trabajo. El procedimiento de inyección y expansión supersónica es semejante al espectrómetro de banda ancha. En este caso se utilizó una presión de trabajo de 2 bares y una temperatura de 47 °C. En la Figura 16 se muestra a continuación una transición obtenida con este espectrómetro, donde se observa como las transiciones observadas con este espectrómetro se desdoblán por el efecto Doppler asociado al proceso de expansión paralelo al resonador de microondas, que hace que las moléculas tengan velocidades relativas bien en la misma dirección y sentido que la radiación o en sentido contrario.

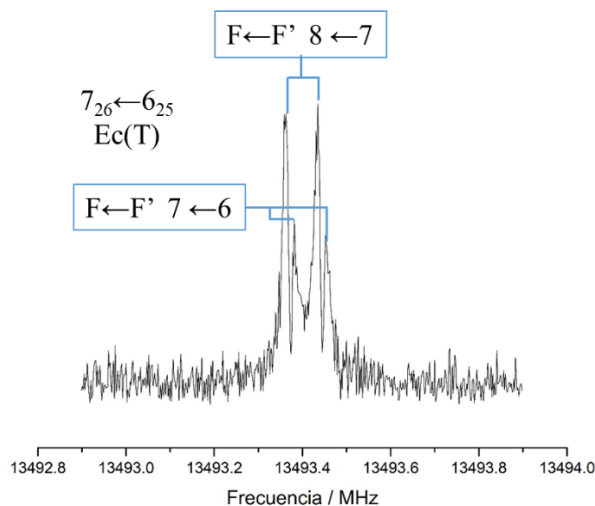


Fig.16. Transición observada en el espectrómetro de cavidad mostrando dos componentes hiperfinas de acoplamiento de cuadrupolo nuclear del conformero Ec (T) ($7_{26,8} \leftarrow 6_{25,7}$ y $7_{26,7} \leftarrow 6_{25,6}$)

El ajuste de las transiciones de rotación del espectro se realizó con el Hamiltoniano de rotación semirrígido descrito en el apartado 1.4.1.¹⁵ Se observó entonces que los resultados de los ajustes iniciales del experimento no coincidían con los conformeros predichos teóricamente tanto en lo que respecta a las constantes de rotación como en los parámetros de acoplamiento de cuadrupolo. Por este motivo, se dedujo que en el espectro

aparece otro conformero de la molécula, cuya diferencia resulta de la orientación relativa de los hidrógenos del grupo amino (Figura 17), modificando con ello las constantes del cuadrupolo nuclear, el momento dipolar y las constantes de rotación. Por tanto, se llegó a la conclusión de que la búsqueda conformacional anterior era incompleta, ya que deberían haberse examinado todas las posibles orientaciones del grupo amino para cada isómero.

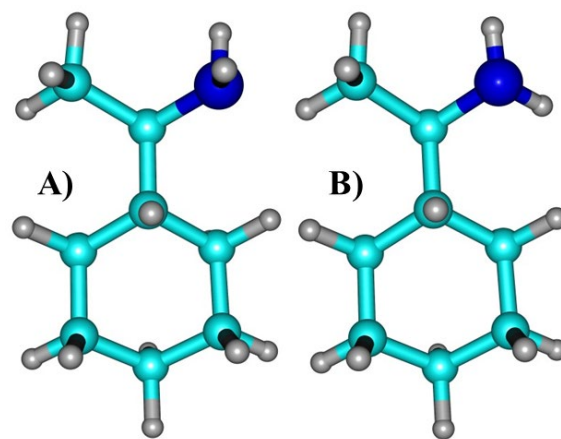


Fig. 17. A) conformero Ec (G+G+) predicho inicialmente. B) conformero Ec (G+G-) obtenido tras una primera asignación del espectro.

Para estudiar este problema y comprobar la estabilidad relativa de la orientación del grupo amino se realizó un nuevo cálculo de la superficie de potencial de la molécula examinando todas las posibles orientaciones de este grupo. De esta manera se pretendía observar si pueden aparecer otros mínimos de la SEP que puedan ser observados en los experimentos espectroscópicos.

Para especificar la orientación del grupo amino se ha añadido un segundo indicador basado en el ángulo dihedro del par electrónico no enlazante del grupo amino con respecto al enlace C(α)-C(1) del anillo, o sea $\tau(\text{lp-N-C}(\alpha)\text{-C}(1))$. La orientación del par electrónico no enlazante se ha tomado como la del plano bisector de los enlaces H-N-H. Debido a que los hidrógenos del grupo amino adoptarán preferentemente una disposición alternada, este diedro puede dar lugar preferentemente a rotámeros gauche (G-/G+) o anti (T). Así, por ejemplo, el conformero Ec (T) podría tener tres posibles orientaciones preferentes para el grupo amino: Ec (TG-), Ec (TG+) o Ec (TT).

Las figuras 18, 19 y 20 muestran las superficies de potencial para los cambios en la orientación del grupo amino en los conformeros Ec (T), Ec (G-) y Ec (G+).

Los conformeros que se habían predicho inicialmente correspondían a las especies Ec (T G-), Ec (G-G-) y Ec (G+G+).

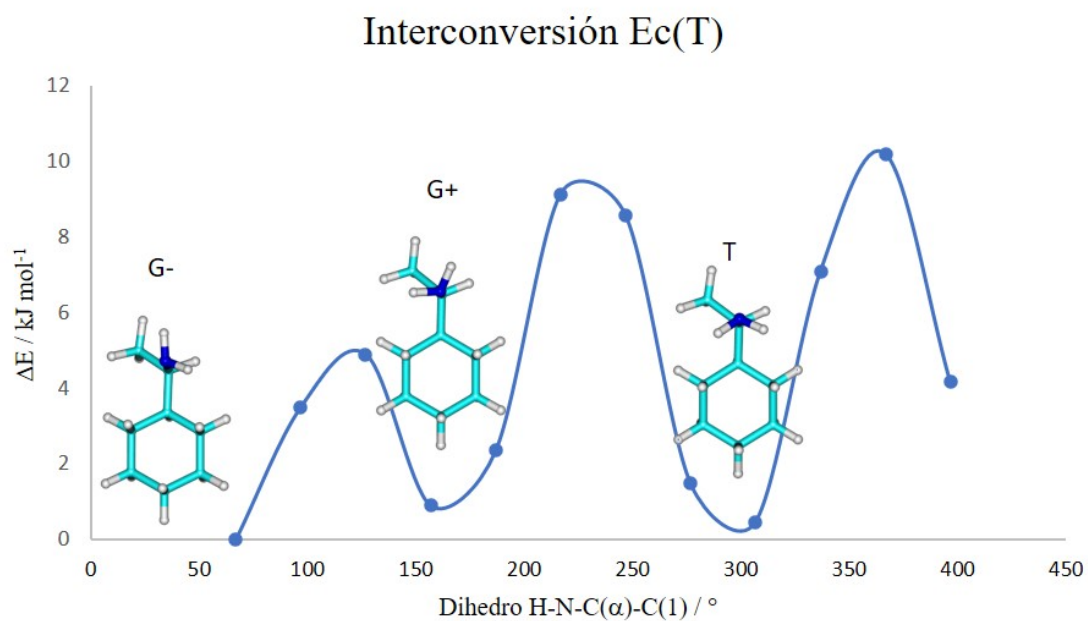


Fig.18 Barrido del potencial para la rotación interna del grupo amino del conformero Ec (T). En esta figura y en la siguientes la notación de los rotámeros se realiza con respecto a la orientación del par electrónico no enlazante de átomo de nitrógeno, pero el cálculo y el eje horizontal está basado en la posición de un átomo de hidrógeno del grupo amino.

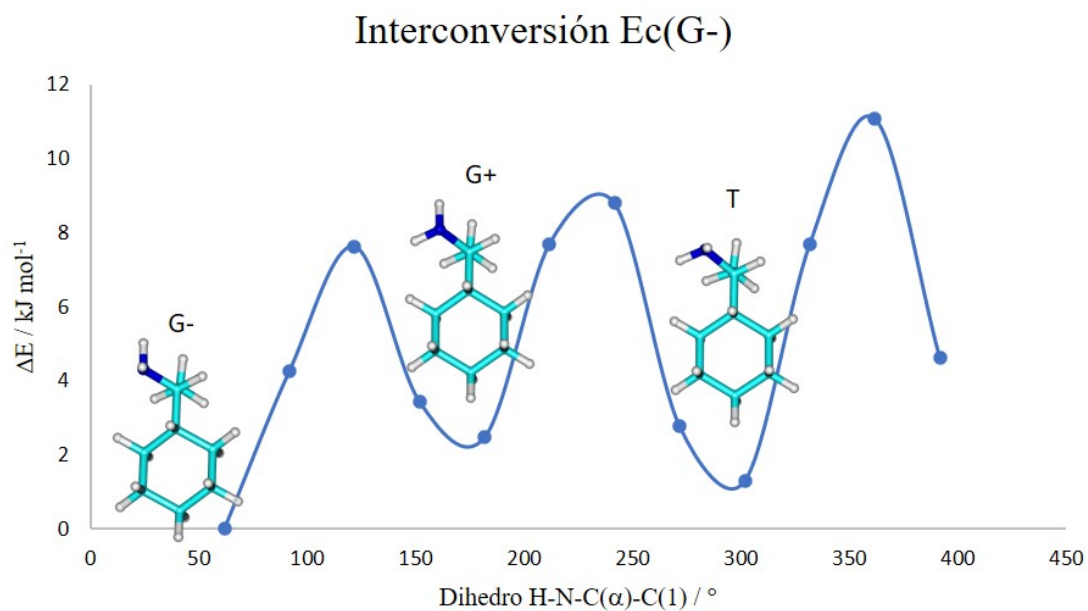


Fig.19. Barrido del potencial para la rotación interna del grupo amino del conformero Ec (G⁻).

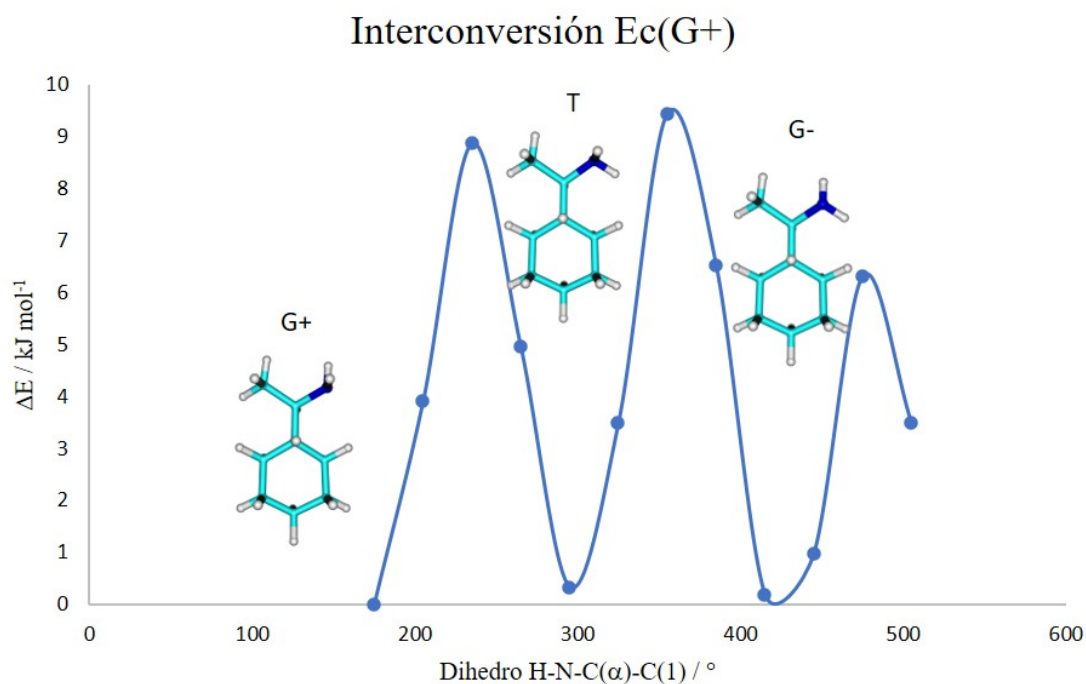


Fig. 20. Barrido del potencial para la rotación interna del grupo amino del conformero Ec (G+).

El resultado aportó que de los conformeros inicialmente calculados, el conformero (G-) no se correspondía con el observado en el experimento (Figura 15) y con ello se reoptimizó con el ángulo diedro $\tau(\text{H-N-C}(\alpha)\text{-C}(1))$ y se repitió la asignación de las transiciones observadas en el espectro. Esta ligera variación en la estructura provocó un cambio sustancial en las constantes de rotación, momento dipolar y constantes de cuadrupolo que posee este conformero, tal como se puede apreciar en la Figura 21 y las Tablas 3 y 4.

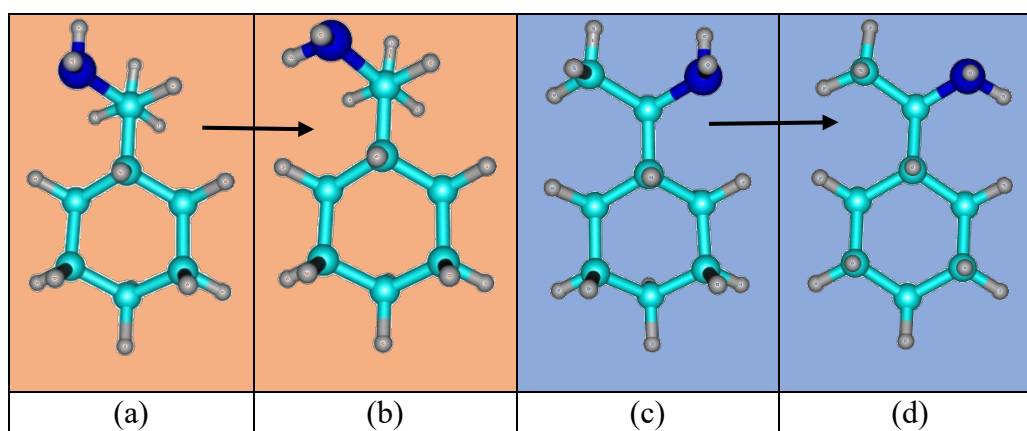


Fig.21. Modificación de la estructura del conformero Ec (G-), en naranja y Ec (G+), en azul. (a) Estructura original G-. (b) Nueva estructura T. (c) Estructura original G+. (d) Nueva estructura T.

Tabla 3. Resultados de las nuevas optimizaciones calculadas con el método B3LYP/6-311++G(d,p).

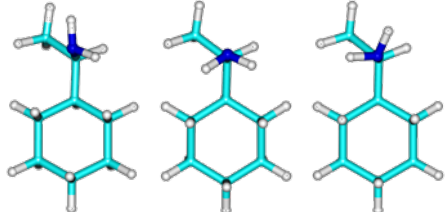
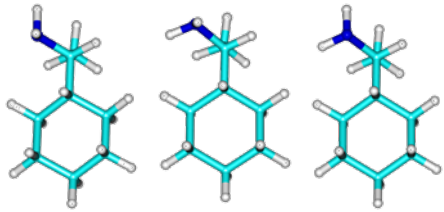
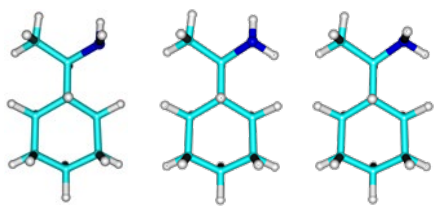
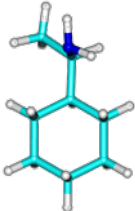
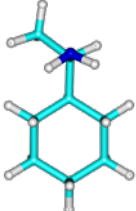
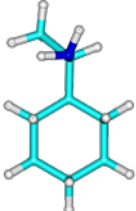
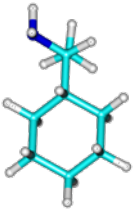
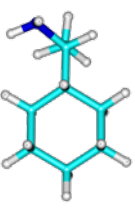
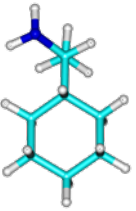
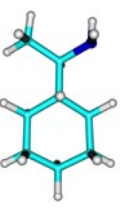
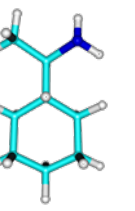
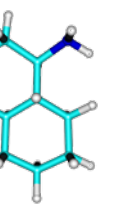
Imágenes									
	Ec (TG-)	Ec (TT)	Ec (TG+)	Ec (G-G-)	Ec (G-T)	Ec (G-G+)	Ec (G+G+)	Ec (G+G-)	Ec (G+T)
A / MHz	2882.6	2868.2	2866.9	2870.7	2864.3	2864.3	2889.2	2918.6	2903.8
B / MHz	1027.1	1015.7	1016.6	1012.5	1006.8	1006.8	1046.8	1043.4	1036.2
C / MHz	900.2	896.1	906.6	905.4	897.6	897.6	821.8	818.8	815.0
D _J / kHz	0.0478	0.0471	0.0472	0.0472	0.0458	0.0490	0.0282	0.0271	0.0275
D _{JK} / kHz	0.0537	0.0560	0.0580	0.0588	0.0611	0.0496	0.0159	0.0221	0.0142
D _K / kHz	0.1902	0.1868	0.1862	0.1705	0.1662	0.1789	0.2443	0.2390	0.2532
d ₁ / kHz	-0.0094	-0.0085	-0.0076	-0.0080	-0.0076	-0.0097	-0.0067	-0.0066	-0.0067
d ₂ / kHz	-0.0023	-0.0015	-0.0002	-0.0006	-0.0008	-0.0018	-0.0010	-0.0009	-0.0008
μ _a / D	0.4	1.4	-0.9	0.4	-1.4	-1.4	0.7	0.0	-1.4
μ _b / D	-0.9	0.3	0.7	-0.9	-0.3	-0.3	-0.9	-0.1	0.0
μ _c / D	-0.6	0.1	0.4	0.6	0.0	0.0	-0.3	-1.2	-0.5
χ _{aa} / MHz	1.45	-4.74	-1.12	1.95	-4.34	-4.34	0.31	2.40	-3.91
χ _{bb} / MHz	-1.56	1.88	-0.86	-2.56	1.96	1.96	-2.32	2.58	2.60
χ _{cc} / MHz	0.11	2.86	1.99	0.61	2.38	2.38	2.01	-4.98	1.31
ΔE _(Elec + ZPE) / kJ mol ⁻¹	0.3	0.0	0.6	0.2	1.0	2.2	0.5	0.3	0.8
ΔG / kJ mol ⁻¹	0.4	0.1	0.7	0.4	1.2	2.1	0.3	0.0	0.2
τ(N-C(α)-C(1)-H) / °	179.3	179.1	177.1	-52.1	-50.8	-50.7	58.6	60.9	61.8
τ(lp-N-C(α)-C(1)) / °	-53.6	174.7	45.9	-58.8	171.3	49.5	53.8	-52.8	178.2

Tabla 4. Resultados de las nuevas optimizaciones calculadas con el método MP2/6-311++G(d,p).

Imágenes									
Conformero	Ec (TG-)	Ec (TT)	Ec (TG+)	Ec (G-G-)	Ec (G-T)	Ec (G-G+)	Ec (G+G+)	Ec (G+G-)	Ec (G+T)
A / MHz	2892.2	2881.5	2880.4	2884.5	2879.3	2863.2	2900.1	2931.7	2917.7
B / MHz	1040.9	1023.4	1022.3	1017.5	1012.0	1028.7	1054.5	1050.3	1042.6
C / MHz	905.9	901.6	915.9	914.2	905.3	905.6	828.5	824.9	820.8
D _J / kHz	0.0498	0.0514	0.0489	0.0475	0.0473	0.0626	0.0284	0.0275	0.0277
D _{JK} / kHz	0.0417	0.0450	0.0521	0.0624	0.0638	0.0282	0.0119	0.0174	0.0099
D _K / kHz	0.2049	0.2009	0.1927	0.1666	0.1622	0.1946	0.2488	0.2466	0.2614
d ₁ / kHz	-0.0111	-0.0106	-0.0078	-0.0073	-0.0075	-0.0159	-0.0068	-0.0068	-0.0067
d ₂ / kHz	-0.0027	-0.0020	0.0003	0.0002	-0.0004	-0.0039	-0.0010	-0.0009	-0.0009
μ _a / D	0.5	1.5	-1.0	-0.4	-1.5	0.4	0.8	0.0	-1.4
μ _b / D	-0.8	0.4	0.7	-1.0	-0.3	-0.4	1.0	-0.1	0.0
μ _c / D	-0.7	0.1	0.4	0.6	0.0	-1.1	0.3	-1.2	-0.5
χ _{aa} / MHz	1.03	-4.31	-1.29	1.76	-3.95	1.45	0.34	2.16	-3.50
χ _{bb} / MHz	-0.92	1.63	-0.41	-2.59	1.80	1.88	-2.20	2.37	2.41
χ _{cc} / MHz	-0.11	2.69	1.70	0.83	2.15	-3.33	1.86	-4.52	1.09
ΔE _(Elec + ZPE) / kJ mol ⁻¹	0.2	1.4	1.2	0.0	2.0	3.3	1.1	0.1	2.0
ΔG / kJ mol ⁻¹	0.7	1.4	1.4	0.6	2.3	2.7	1.2	0.0	1.5
τ(N-C(a)-C(1)-H) / °	-178.4	173.7	175.3	-50.8	-50.1	-52.5	57.2	61.2	59.6
τ(lp-N-C(α)-C(1)) / °	-50.3	179.5	43.7	-57.5	170.2	47.0	54.3	-50.9	177.1

Empleando las nuevas predicciones computacionales fue posible asignar en el espectro cuatro isómeros diferentes, que se identificaron con las **especies Ec (TG-), Ec (G-T), Ec (G+G+) y Ec (G+G-)**. En concreto, al final se midieron 141 transiciones para el confórmero Ec (TG-), 54 transiciones para el confórmero Ec (G-T), 32 transiciones para el confórmero Ec (G+G+) y 61 transiciones para el confórmero Ec (G+G-). Estas transiciones se recogen en las tablas A1, A2, A3 y A4 en los Anexos.

Cada transición de rotación se observó desdoblada en varias componentes hiperfinas por acoplamiento de cuadrupolo nuclear, con números cuánticos J (momento angular total), K_{-1} (pseudonúmero cuántico correspondiente a la componente interna de J en el límite prolata), K_{+1} (pseudonúmero cuántico correspondiente a la componente interna de J en el límite oblate), F (suma de momentos angulares de spin nuclear y de rotación). El análisis de las transiciones de rotación se llevó a cabo con un Hamiltoniano de rotación semirrígido de Watson, descrito en el apartado 1.4.1, al que se añadió un término de acoplamiento de cuadrupolo nuclear:

$$\hat{H} = \hat{H}_{rot} + \hat{H}_{dist} + \hat{H}_{cuad} \quad (44)$$

Donde el Hamiltoniano rígido viene dado por

$$\hat{H}_{rot} = \frac{\hat{P}_a^2}{2I_a} + \frac{\hat{P}_b^2}{2I_b} + \frac{\hat{P}_c^2}{2I_c} \quad (45)$$

y los términos de distorsión centrífuga y cuadrupolo se encuentran en la Bibliografía.

El ajuste de las transiciones del espectro se realizó con el programa SPFIT de Pickett.¹⁵ Con este ajuste no solo logramos obtener las tres constantes de rotación para cada isómero, sino también las constantes de distorsión centrífuga para cada isómero y las constantes 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 obtuvo $(\chi_{aa}, \chi_{bb}, \chi_{cc})$, ya que el tensor tiene traza cero:

$$\chi_{aa} + \chi_{bb} + \chi_{cc} = 0 \quad (46)$$

En la Figura 22 se muestra un ejemplo de la asignación de las transiciones del espectro, mostrando transiciones de los diferentes isómeros.

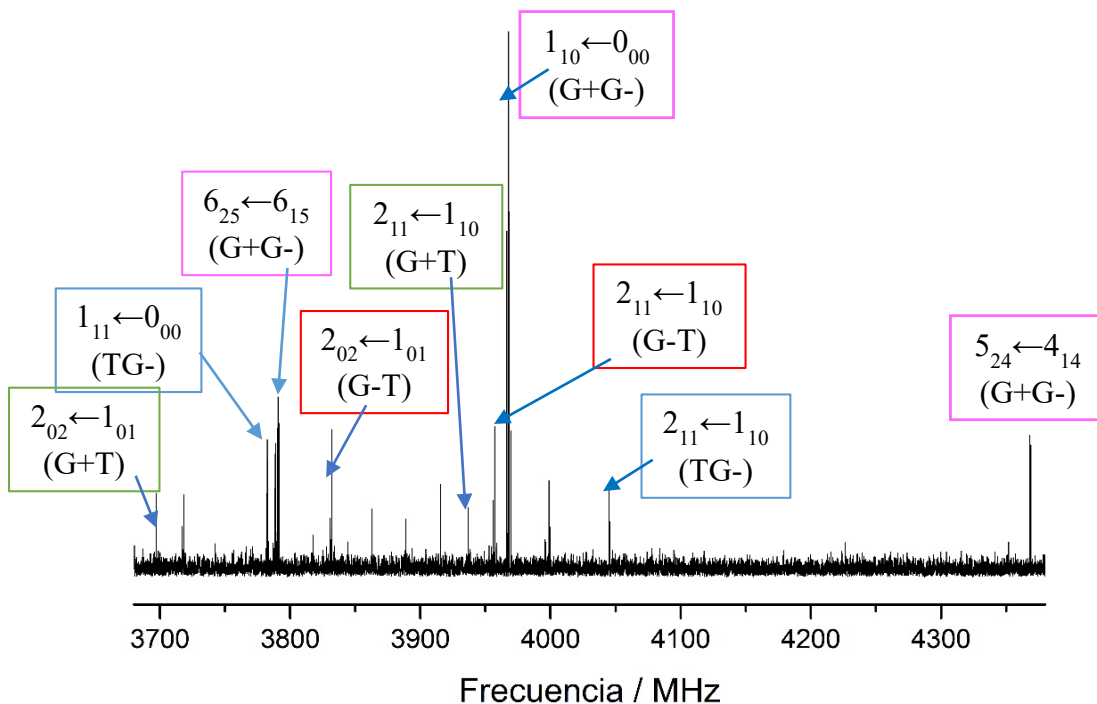


Fig.22. Ampliación del espectro en la región de 3700-4350 MHz, mostrando ejemplos de transiciones de los cuatro conformeros. Obsérvese que, para tres conformeros, aparece la transición $2_{1,1} \leftarrow 1_{1,0}$.

Tabla 5. Parámetros espectroscópicos experimentales de la ciclohexiletilamina.

Conformero	E_c (TG-)	E_c (G-T)	E_c (G+T)	E_c (G+G-)
A / MHz	2884.76288(135) ^c	2870.938(38)	2908.1808(316)	2921.2425(17)
B / MHz	1030.74008(194)	1019.06914(52)	1039.43725(151)	1046.37900(95)
C / MHz	903.85141(111)	899.68796(305)	818.35779(193)	821.95343(98)
D_J / kHz	[0.0] ^d	[0.0]	-0.0290(16)	0.044(14)
D_{JK} / kHz	[0.0]	[0.0]	[0.0]	0.125(25)
D_K / kHz	[0.0]	[0.0]	[0.0]	[0.0]
d_1 / kHz	[0.0]	[0.0]	[0.0]	[0.0]
d_2 / kHz	[0.0]	[0.0]	[0.0]	[0.0]
χ_{aa} / MHz	1.0073(213)	-4.0113(153)	-3.2393(387)	1.9760(153)
χ_{bb} / MHz	-1.2559(231)	1.7703(237)	2.6017(673)	2.2370(177)
χ_{cc} / MHz	0.2485(231)	2.2411(237)	0.6377(673)	-4.2130(177)
μ_a / D	+	++	++	-
μ_b / D	++	-	-	-
μ_c / D	+	-	-	++
N^a	141	54	32	61
σ /kHz ^b	17.9	16.5	10.2	15.4

^aNúmero de transiciones (N). ^bDesviación rms (σ) del ajuste. ^cErrores estándar en unidades de la última cifra. ^dLos valores entre paréntesis cuadrados se han mantenido fijos a cero en el ajuste.

Los resultados del ajuste para los conformeros encontrados en el espectro se muestran en la Tabla 5. Como se observa los efectos de la distorsión centrífuga fueron pequeños y no fue posible determinar todas las constantes de distorsión. Respecto a las constantes de cuadrupolo se ajustó χ_{aa} y la diferencia ($\chi_{bb} - \chi_{cc}$). La calidad del ajuste fue buena, como se observa en la desviación estándar del mismo.

2.3. Discusión

El espectro de rotación de la ciclohexiletamina determina que esta molécula posee en fase gas cuatro conformeros distintos, como se puede observar en los valores de las constantes de rotación de la Tabla 5.

Aunque con los cálculos iniciales con mecánica molecular se observa que podrían existir cinco conformeros distintos, con cálculos mecanocuánticos de orbitales moleculares más complejos (B3LYP y MP2) y su comprobación experimental se determina finalmente que existen cuatro conformeros estables, como se observa en el espectro.

Energéticamente el conformero (G+G-) es el más estable en ambos métodos de cálculo, y comparando las constantes de rotación experimentales y teóricas, tal como se muestra en la Tabla 6, hemos de concluir que el método de cálculo que ofrece resultados más próximos a los del experimento es el MP2, aunque bastante similares al B3LYP.

Tabla 6. Constantes de rotación de los tres conformeros de la ciclohexiletamina, comparando los resultados obtenidos experimentalmente con los métodos de cálculo B3LYP y MP2.

Conformero	Ec (TG-)	Ec (G-T)	Ec (G+T)	Ec (G+G-)
Experimental				
A / MHz	2884.76288(135) ^a	2870.938(38)	2908.1808(316)	2921.2425(17)
B / MHz	1030.74008(194)	1019.06914(52)	1039.43725(151)	1046.37900(95)
C / MHz	903.85141(111)	899.68796(305)	818.35779(193)	821.95343(98)
B3LYP				
A / MHz	2882.6 [-0.08%] ^b	2864.3 [-0.23%]	2903.8 [-0.15%]	2918.6 [-0.09%]
B / MHz	1027.1 [-0.36%]	1006.8 [-1.21%]	1036.2 [-0.30%]	1043.4 [-0.29%]
C / MHz	900.2 [-0.41%]	897.6 [-0.23%]	815.0 [-0.41%]	818.8 [-0.38%]
MP2				
A / MHz	2892.2 [0.26%]	2879.3 [0.29%]	2917.7 [0.33%]	2931.7 [0.36%]
B / MHz	1040.9 [0.99%]	1011.9 [-0.70%]	1042.6 [0.30%]	1050.3 [0.37%]
C / MHz	905.9 [0.23%]	905.3 [0.62%]	820.8 [0.29%]	824.9 [0.35%]

^aValores experimentales, incluyendo, entre paréntesis, errores estándar en unidades de la última cifra.

^bValores teóricos, incluyendo, entre paréntesis cuadrados, las desviaciones porcentuales relativas con respecto a los valores experimentales.

Nótese que las desviaciones relativas porcentuales para B3LYP y MP2 son muy amplias (desde 0.08-1.21%), pero en general el método MP2 ofrece un rango menor que el método B3LYP; por lo cual el método MP2 es más consistente en sus errores que con el método B3LYP y sus resultados se acercan mejor al experimental en lo que respecta a este parámetro.

Las constantes de distorsión centrífuga que se observan en la Tabla 5 no han sido determinadas en su totalidad. Esto indica que es necesario aumentar el número de medidas experimentales a mayor frecuencia. En el caso del desdoblamiento de cuadrupolo nuclear fue posible resolver e identificar las diferentes componentes hiperfinas y se determinaron los elementos diagonales del tensor de acoplamiento.

3. Conclusiones

Este trabajo ha consistido en un estudio conformacional, estructural y espectroscópico de la molécula de ciclohexiletilamina, mediante la combinación de datos experimentales del espectro de rotación en la región de microondas con predicciones computacionales, obtenidas mediante métodos de cálculo DFT (B3LYP) y ab initio (MP2).

Los pasos seguidos para el estudio experimental han sido los siguientes:

- 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 y voltaje requerido para mantener una temperatura suficiente de calentamiento, entre otras.
- Registro del espectro en la región de microondas de 2 a 16 GHz. Con las condiciones experimentales ya optimizadas, conscientes de la baja intensidad de las líneas espectrales en MW, fue necesario recurrir a la acumulación de un número elevado de espectros para obtener una relación señal/ruido aceptable.
- Análisis espectral del espectro de rotación, descubrimiento de un nuevo conformero y la asignación de cuatro conformeros de la molécula, empleando el Hamiltoniano de rotación de un rotor semirrígido.

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

- Búsqueda conformacional empleando métodos de Mecánica Molecular. Esta búsqueda inicial dio lugar a cinco posibles configuraciones de la molécula, en la que el grupo unido al anillo puede estar en axial o en ecuatorial, y de ellos presentar varios rotameros de baja energía.
- Reoptimización geométrica y cálculo de frecuencias de vibración con un método DFT (B3LYP). Esta primera reoptimización geométrica permitió, aparte de obtener los parámetros geométricos (constantes de rotación y distorsión centrífuga, momentos dipolares) obtener también las energías de Gibbs de cada conformero y los valores del momento de cuadrupolo nuclear. Con la información que nos proporciona esta energía se puede establecer un orden de energías relativo.
- Reoptimización geométrica y cálculo de frecuencias de vibración con un método ab initio (MP2). Esta nueva reoptimización permite comparar la precisión de ambos métodos, B3LYP y MP2, a la hora de la determinación estructural y el cálculo de los parámetros geométricos. Ambos métodos han resultado precisos en la determinación estructural de la molécula.

4. Referencias

- 1 K. Patel, A. Patel “Functionalization of Keggin type manganese substituted phosphotungstate by R-(–)-1-cyclohexylethylamine: Synthesis and characterization” *Inorganica Chimica Acta*, 2012, 15, 79-83
- 2 K. Sakai, M. Yokoyama, R. Sakurai, N. Hirayama “Resolution of 1-cyclohexylethylamine via diastereomeric salt formation with enantiopure 2-phenylacetic acids”, *Tetrahedron: Asymmetry*, 2006, 17, 10, 1541-1543
- 3 D. Carmona, M. P. Lamata, F. Viguri, R. Rodriguez, F. J. Lahoz, I. T. Dobrinovitch, L. A. Oro, “Chiral pyridylamino-ruthenium(II) complexes: synthesis, structure and catalytic properties in Diels-Alder reactions”, *Dalton Transactions*, 2008, 35, 3328-3338
- 4 E. L. Eliel, S. H. Wilen, “Stereochemistry of Organic Compounds”, 11, 690-700, Ed. *John Wiley & Sons* 1994
- 5 T. Engel, P. Reid, *Química Física*, cáp. 27, Ed. Pearson, 2006
- 6 E. G. Lewars, *Computational Chemistry: Introduction to the Applications of Molecular and Quantum Mechanics (Segunda edición)*, Springer, 2011.
- 7 T. A. Halgren, *J. Comp. Chem.* 1996, 17, 490.
- 8 A. Requena, J. Zúñiga, *Espectroscopía*, Ed. Pearson, 2004.
- 9 P. F. Bernath, *Spectra of Atoms and Molecules (Segunda edición)*, Oxford Univ. Press, 2005. 21 H. W.
- 10 H. W. Kroto, *Molecular Rotation Spectra*, Dover, 1992.
- 11 J. U. Grabow, “Handbook of High Resolution Spectroscopy” Wiley, 2011, 723-799.
- 12 D. R. Miller, D. Bassi, U. Buck, D. C. Laine, “Atomic and Molecular Beam Methods” Oxford Univ. Press, 1988, 1, 14-53.
- 13 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
- 14 D. Loru, I. Peña, J. L. Alonso, M. E. Sanz “Intramolecular interactions in the polar headgroup of sphingosine: serinol” *Chemical Communications*, 2016, 18
- 15 H. M. Pickett, *J. Mol. Spectrosc.* 1991, 148, 371.

5. Listado de tablas y figuras

LISTA DE FIGURAS	PAG
Fig.1. Formula molecular de la ciclohexiletilamina	3
Fig.2. Diagrama de correlación de niveles de energía del trompo asimétrico	23
Fig.3. Reglas de transición de las moléculas trompo asimétricas.	24
Fig.4. Bomba difusora.	28
Fig.5. Bomba rotativa de doble etapa.	28
Fig.6. Estructura de un chorro supersónico	29
Fig.7. Densidad numérica (A, 10^{15} moléculas/cm ³) y temperaturas de rotación (B, K) generales de un chorro supersónico.	30
Fig.8. Espectrómetro de microondas de tipo CP-FTMW.	34
Fig.9. Espectrómetro de microondas de tipo BF-FTMW (la imagen es una recreación del espectrómetro empleado en el experimento, y es debido a que el del experimento no lleva incorporado un láser de ablación, sino que la muestra está dentro de una tobera y se transporta como en CP-FTMW)	34
Fig.10. Conformaciones obtenidas con la mecánica molecular.	35-36
Fig.11. Notación IUPAC para los ángulos de torsión.	36
Fig.12. Conformación inestable.	37
Fig.13. Energías relativas de la búsqueda conformacional	37
Fig.14. Gráfico comparativo de las energías relativas de los conformeros, para los tres métodos de cálculo: MM, B3LYP y MP2.	41
Fig.15. Espectro de la ciclohexiletilamina en la región 2-8 GHZ (60°C, 1,5 bar).	42
Fig.16. Transición observada en el espectrómetro de cavidad.	43
Fig. 17. A) conformero Ec (G+ T) predicho inicialmente. B) conformero Ec (G+ G+) obtenido tras una primera asignación del espectro.	44
Fig.18. Barrido del conformero Ec (T)	45
Fig.19. Barrido del conformero Ec (G-)	45
Fig.20. Barrido del conformero Ec (G+)	46
Fig.21. Modificación de la estructura del conformero Ec (G-), en naranja y Ec (G+), en azul. (a) Estructura original G-. (b) Nueva estructura T. (c) Estructura original G+. (d) Nueva estructura T.	46

Fig.22. Ampliación del espectro en la región de 3700-4350 MHz, mostrando ejemplos de transiciones de los cuatro conformeros. Obsérvese que, para tres conformeros, aparece la transición $2_{1,1} \leftarrow 1_{1,0}$ 50

LISTA DE TABLAS

Pag

Tabla 1. Resultados de los cálculos B3LYP/6-311++G(d,p). Las magnitudes termodinámicas se han calculado a 1 atm y 298.15 K (25 °C).	38
Tabla 2. Resultados de los cálculos MP2/6-311++G(d,p). Las magnitudes termodinámicas se han calculado a 1 atm y 298.15 K (25 °C).	40
Tabla 3. Resultados de los nuevos cálculos B3LYP/6-311++G(d,p).	47
Tabla 4. Resultados de los nuevos cálculos MP2/6-311++G(d,p).	48
Tabla 5. Parámetros espectroscópicos experimentales de la ciclohexiletilamina.	50-51
Tabla 6. Constantes de rotación de los tres conformeros de la ciclohexiletilamina, comparando los resultados obtenidos experimentalmente con los métodos de cálculo B3LYP y MP2.	51

6. Anexo

Tabla A1. Frecuencias observadas de las transiciones de rotación para el conformero Ec(TG-)

Nº LINEAS	Nivel de llegada				Nivel de partida				Freq / MHz	Obs- calc/MHz
	J	K-1	K+1	F	J	K-1	K+1	F		
1	4	1	3	5	4	0	4	5	2627.97135	-0.01619
2	5	1	4	6	5	0	5	6	3036.97652	-0.0045
3	5	1	4	5	5	0	5	5	3037.30666	0.0091
4	6	1	5	7	6	0	6	7	3566.67271	0.00656
5	6	1	5	6	6	0	6	6	3567.05343	0.02956
6	2	1	2	3	1	1	1	2	3742.25854	0.00927
7	2	1	2	2	1	1	1	1	3742.55549	0.0093
8	1	1	1	1	0	0	0	1	3788.29372	-0.00659
9	1	1	1	2	0	0	0	1	3788.68053	0.00344
10	1	1	1	0	0	0	0	1	3789.22593	-0.01638
11	2	0	2	1	1	0	1	1	3862.42221	0.02257
12	2	0	2	3	1	0	1	2	3862.89463	0.02206
13	2	0	2	2	1	0	1	1	3862.89463	0.01698
14	1	1	0	0	0	0	0	1	3915.3896	0.01088
15	1	1	0	2	0	0	0	1	3915.5106	0.02007
16	2	1	1	3	1	1	0	2	3996.0266	0.03222
17	2	1	1	2	1	1	0	1	3996.3269	0.00333
18	3	0	3	2	2	1	2	1	4045.07371	0.03164
19	3	0	3	4	2	1	2	3	4045.20336	0.01415
20	3	0	3	3	2	1	2	3	4045.483	0.00049
21	3	0	3	3	2	1	2	2	4045.58416	0.02179
22	7	1	6	8	7	0	7	8	4226.48132	0.01771
23	7	1	6	7	7	0	7	7	4226.85856	0.00433
24	8	2	6	8	8	1	7	8	4807.10084	-0.02096
25	8	2	6	9	8	1	7	9	4807.10084	-0.03482
26	7	2	5	7	7	1	6	7	4807.8078	0.03051
27	5	2	4	5	5	1	4	5	4828.43393	-0.03321
28	5	2	4	6	5	1	4	6	4828.81913	0.00363
29	5	1	4	6	4	2	3	5	4830.16534	0.02334
30	5	1	4	5	4	2	3	4	4830.56666	0.01102
31	6	2	4	6	6	1	5	6	4895.15585	-0.01494
32	6	2	4	7	6	1	5	7	4895.3127	-0.0092
33	8	1	7	9	8	0	8	9	5017.29521	-0.0331
34	8	1	7	8	8	0	8	8	5017.75529	0.01356
35	5	2	3	5	5	1	4	5	5043.28273	-0.02128
36	5	2	3	6	5	1	4	6	5043.52344	-0.01064
37	4	2	3	4	4	1	3	4	5129.97849	-0.01317

38	4	2	3	5	4	1	3	5	5130.36381	-0.02825
39	4	2	3	3	4	1	3	3	5130.49518	0.00013
40	4	2	2	4	4	1	3	4	5223.3922	-0.02371
41	4	2	2	5	4	1	3	5	5223.73582	-0.00341
42	4	0	4	4	3	1	2	3	5350.72699	0.00992
43	4	0	4	5	3	1	2	4	5350.95416	0.00574
44	4	0	4	3	3	1	2	2	5351.06838	0.01592
45	3	2	2	2	3	1	2	3	5375.37111	-0.02663
46	3	2	2	4	3	1	2	3	5375.37111	-0.02727
47	3	2	2	3	3	1	2	3	5375.37111	-0.02803
48	3	2	2	4	3	1	2	4	5375.87406	-0.02136
49	3	2	2	3	3	1	2	4	5375.87406	-0.02212
50	3	2	2	2	3	1	2	2	5376.04192	-0.02682
51	3	2	2	3	3	1	2	2	5376.04192	-0.02822
52	3	2	1	3	3	1	2	3	5406.77129	-0.01837
53	3	2	1	4	3	1	2	4	5407.22894	-0.01525
54	3	2	1	2	3	1	2	2	5407.37897	-0.02433
55	2	2	0	2	2	1	1	2	5567.78485	-0.02303
56	2	2	0	3	2	1	1	3	5568.51107	-0.00782
57	2	2	0	1	2	1	1	1	5568.89924	-0.01466
58	2	1	2	2	1	0	1	1	5596.01526	0.01213
59	2	1	2	1	1	0	1	1	5596.12007	-0.00741
60	2	1	2	3	1	0	1	2	5596.39423	0.009
61	2	1	2	1	1	0	1	0	5596.89432	0.01127
62	3	1	3	4	2	1	2	3	5609.63062	0.04568
63	3	0	3	4	2	0	2	3	5778.72013	0.01826
64	3	2	2	2	2	2	1	1	5803.56517	0.04254
65	3	2	2	4	2	2	1	3	5803.73027	0.02708
66	3	2	2	3	2	2	1	3	5803.73027	0.02632
67	3	2	2	2	2	2	1	2	5804.04131	0.01494
68	3	2	2	3	2	2	1	2	5804.04131	0.01355
69	3	2	1	2	2	2	0	1	5828.60156	0.02403
70	3	2	1	4	2	2	0	3	5828.79678	0.03366
71	3	2	1	3	2	2	0	2	5829.12628	0.01332
72	2	2	1	2	2	1	2	2	5942.52883	-0.01583
73	2	2	1	3	2	1	2	3	5942.78569	-0.00293
74	2	2	1	1	2	1	2	1	5942.91946	-0.00459
75	2	1	1	1	1	0	1	1	5976.43414	0.01685
76	2	1	1	3	1	0	1	2	5976.95828	0.0145
77	2	1	1	2	1	0	1	1	5977.07549	0.03025
78	2	1	1	1	1	0	1	0	5977.19424	0.02139
79	2	1	1	2	1	0	1	2	5977.36424	0.01676

80	3	1	2	4	2	1	1	3	5990.05638	0.01855
81	3	1	2	3	2	1	1	3	5990.56502	0.03015
82	4	0	4	5	3	1	3	4	6111.96802	0.00817
83	4	0	4	4	3	1	3	3	6112.25764	0.02805
84	3	2	2	2	3	1	3	2	6136.90696	0.00221
85	3	2	2	4	3	1	3	4	6136.90696	0.0001
86	3	2	2	3	3	1	3	2	6136.90696	0.00081
87	3	2	2	3	3	1	3	4	6136.90696	-0.00066
88	3	2	2	2	3	1	3	3	6136.90696	-0.0033
89	3	2	2	4	3	1	3	3	6136.90696	-0.00393
90	3	2	2	3	3	1	3	3	6136.90696	-0.0047
91	3	2	1	4	3	1	3	4	6168.24355	-0.01208
92	4	2	3	5	4	1	4	5	6397.77742	0.00032
93	4	2	3	4	4	1	4	4	6397.89584	0.00797
94	4	2	2	5	4	1	4	5	6491.14829	0.02402
95	4	2	2	4	4	1	4	4	6491.28841	-0.0237
96	8	1	8	8	7	2	5	7	6545.21329	0.0024
97	5	2	4	6	5	1	5	6	6726.54402	-0.01129
98	5	2	4	5	5	1	5	5	6726.72093	-0.00215
99	5	0	5	5	4	1	3	4	6923.25427	0.00453
100	6	2	5	7	6	1	6	7	7124.09343	0.02419
101	6	2	5	6	6	1	6	6	7124.27336	0.00187
102	3	1	3	3	2	0	2	2	7342.79991	0.01367
103	3	1	3	2	2	0	2	2	7342.79991	0.00815
104	3	1	3	3	2	0	2	3	7343.11208	0.01851
105	3	1	3	4	2	0	2	3	7343.11208	0.01448
106	3	1	3	2	2	0	2	1	7343.28066	0.01088
107	4	1	4	5	3	1	3	4	7472.58923	0.02687
108	4	1	4	4	3	1	3	4	7472.58923	0.00435
109	4	1	4	4	3	1	3	3	7472.58923	0.00031
110	4	0	4	4	3	0	3	3	7676.37501	0.04703
111	4	0	4	5	3	0	3	4	7676.37501	0.01943
112	4	0	4	3	3	0	3	2	7676.37501	-0.01332
113	4	2	3	5	3	2	2	4	7733.45966	0.02706
114	4	2	3	4	3	2	2	3	7733.58921	0.02409
115	4	2	2	4	3	2	1	3	7795.60977	0.01093
116	4	1	3	5	3	1	2	4	7978.9359	-0.00006
117	4	1	3	4	3	1	2	3	7979.01224	0.03964
118	4	1	3	3	3	1	2	2	7979.01224	0.03956
119	5	1	5	5	4	0	4	4	10690.55509	0.0082
120	5	1	5	6	4	0	4	5	10690.80014	0.01836
121	6	0	6	6	5	0	5	5	11402.54727	0.0074

122	6	0	6	7	5	0	5	6	11402.59126	0.01022
123	6	0	6	5	5	0	5	4	11402.61473	0.01872
124	6	1	5	7	5	1	4	6	11932.27608	0.00992
125	7	0	7	6	6	1	6	5	12312.87522	0.00521
126	7	0	7	8	6	1	6	7	12312.89742	0.01135
127	7	0	7	7	6	1	6	6	12313.00972	0.00712
128	6	1	6	6	5	0	5	5	12320.80226	0.00457
129	6	1	6	7	5	0	5	6	12320.99631	-0.00139
130	6	1	6	5	5	0	5	4	12321.03876	-0.00072
131	7	0	7	7	6	0	6	6	13231.26034	-0.00008
132	7	0	7	8	6	0	6	7	13231.30153	-0.0012
133	7	0	7	6	6	0	6	5	13231.31305	-0.00043
134	7	2	6	8	6	2	5	7	13493.39874	-0.00142
135	7	2	6	7	6	2	5	6	13493.41828	0.00089
136	7	2	5	8	6	2	4	7	13803.62733	-0.00781
137	8	0	8	7	7	1	7	6	14328.57834	-0.0144
138	8	0	8	9	7	1	7	8	14328.5981	-0.00446
139	8	0	8	8	7	1	7	7	14328.66883	-0.01547
140	8	0	8	8	7	0	7	7	15042.63428	-0.01925
141	8	0	8	9	7	0	7	8	15042.67292	-0.02053

Tabla A2. Frecuencias observadas de las transiciones de rotación para el conformero Ec(G-T)

Nº LINES	nivel de llegada				nivel de partida				freq / MHz	obs-calc/MHz
	J	K-1	K+1	F	J'	K-1	K+1	F		
1	2	1	2	2	1	1	1	1	3717.11676	-0.01393
2	2	1	2	2	1	1	1	2	3717.66635	0.00486
3	2	1	2	1	1	1	1	1	3718.23799	-0.01387
4	2	1	2	3	1	1	1	2	3718.40682	0.02512
5	2	1	2	1	1	1	1	2	3718.79207	0.00941
6	2	1	2	1	1	1	1	0	3719.53155	-0.04755
7	2	0	2	2	1	0	1	2	3830.7055	-0.01561
8	2	0	2	1	1	0	1	0	3830.92296	-0.00326
9	2	0	2	3	1	0	1	2	3832.01282	-0.00039
10	2	0	2	1	1	0	1	1	3833.96668	0.03177
11	2	1	1	2	1	1	0	1	3955.88164	-0.0114
12	2	1	1	3	1	1	0	2	3957.13442	0.00044
13	8	1	7	9	8	1	8	9	4223.87646	-0.00285
14	3	1	3	3	2	1	2	2	5573.54528	0.01124
15	3	1	3	4	2	1	2	3	5573.91811	0.02217
16	3	0	3	3	2	0	2	3	5732.67469	-0.03174
17	3	0	3	2	2	0	2	1	5733.81185	0.00853

18	3	0	3	4	2	0	2	3	5734.04174	-0.00908
19	3	0	3	2	2	0	2	2	5735.80015	-0.01372
20	3	2	2	3	2	2	1	2	5755.31585	0.04706
21	3	2	2	2	2	2	1	2	5755.31585	0.04675
22	3	2	2	4	2	2	1	3	5756.5642	0.0063
23	3	2	2	3	2	2	1	3	5756.5642	0.00613
24	3	2	2	2	2	2	1	1	5757.29719	0.02265
25	3	2	1	2	2	2	0	2	5777.53736	0.00541
26	3	2	1	3	2	2	0	2	5777.53736	-0.00409
27	3	2	1	2	2	2	0	1	5779.5507	0.0089
28	3	1	2	3	2	1	1	2	5931.50738	-0.00649
29	3	1	2	4	2	1	1	3	5931.85969	-0.01054
30	3	1	2	2	2	1	1	1	5931.85969	-0.01792
31	4	1	4	4	3	1	3	3	7425.47628	0.01174
32	4	1	4	5	3	1	3	4	7425.6298	0.00253
33	4	0	4	3	3	0	3	2	7619.81477	0.02268
34	4	0	4	5	3	0	3	4	7619.94344	0.0357
35	4	2	3	4	3	2	2	3	7670.27234	-0.00603
36	4	2	3	4	3	2	2	4	7670.27234	-0.00619
37	4	2	3	5	3	2	2	4	7670.82274	-0.00342
38	4	2	3	3	3	2	2	2	7670.97516	0.00827
39	4	2	3	3	3	2	2	3	7670.97516	0.00796
40	4	2	2	4	3	2	1	3	7725.42392	-0.00766
41	4	2	2	4	3	2	1	4	7725.42392	-0.0151
42	4	2	2	5	3	2	1	4	7725.95956	-0.01372
43	4	2	2	3	3	2	1	3	7726.10407	0.00046
44	4	2	2	3	3	2	1	2	7726.10407	-0.00903
45	4	1	3	4	3	1	2	3	7902.0000	-0.00852
46	4	1	3	5	3	1	2	4	7902.17295	0.0051
47	6	1	6	7	5	1	5	6	11114.1068	-0.00068
48	6	1	6	6	5	1	5	5	11114.0453	-0.00524
49	7	1	7	7	6	1	6	7	12948.4272	0.00274
50	7	0	7	6	6	0	6	5	13151.88672	0.00117
51	7	0	7	7	6	0	6	6	13151.89549	-0.00152
52	7	0	7	8	6	0	6	7	13151.92928	0.01145
53	8	0	8	8	7	0	7	7	14957.68427	-0.00696
54	8	0	8	9	7	0	7	8	14957.70715	-0.00254

Tabla A3. Frecuencias observadas de las transiciones de rotación para el conformero Ec(G+T)

N° LINEAS	Nivel de llegada				Nivel de partida				Freq / MHz	Obs-calc/MHz
	J	K-1	K+1	F	J	K-1	K+1	F		
1	2	1	2	2	1	1	1	1	3493.675	-0.02518
2	2	1	2	3	1	1	1	2	3494.6875	0.00213
3	2	0	2	3	1	0	1	2	3697.175	0.00253
4	2	1	1	3	1	1	0	2	3936.8875	0.0011
5	3	1	3	3	2	1	2	2	5230.45	-0.01701
6	3	1	3	4	2	1	2	3	5230.725	-0.00743
7	3	0	3	2	2	0	2	1	5500.125	0.00114
8	3	0	3	4	2	0	2	3	5500.3375	-0.00038
9	3	2	1	3	2	2	0	2	5645.5875	-0.00598
10	3	2	1	4	2	2	0	3	5646.6875	-0.0086
11	3	2	1	2	2	2	0	1	5647.2875	-0.00059
12	3	1	2	3	2	1	1	2	5892.7375	-0.00004
13	3	1	2	4	2	1	1	3	5893.025	0.00046
14	4	1	4	4	3	1	3	3	6954.725	-0.00077
15	4	1	4	5	3	1	3	4	6954.8375	0.00812
16	4	1	4	3	3	1	3	3	6955.425	-0.02252
17	4	0	4	3	3	0	3	2	7253.6	0.01442
18	4	0	4	5	3	0	3	4	7253.7	0.00977
19	4	2	3	4	3	2	2	3	7416.4625	0.0028
20	4	2	3	5	3	2	2	4	7416.9	0.0083
21	4	2	3	3	3	2	2	2	7417.0125	0.00967
22	4	2	2	4	3	2	1	3	7593.85	0.00249
23	4	2	2	5	3	2	1	4	7594.35	-0.0068
24	4	2	2	3	3	2	1	2	7594.4875	0.00927
25	4	1	3	4	3	1	2	3	7833.2375	-0.02133
26	4	1	3	5	3	1	2	4	7833.375	0.00328
27	6	0	6	7	5	0	5	6	10606.53191	0.00333
28	7	1	7	8	6	1	6	7	12042.21832	-0.01115
29	7	1	7	7	6	1	6	6	12042.23939	0.01302
30	7	0	7	6	6	0	6	5	12232.16637	0.00418
31	7	0	7	8	6	0	6	7	12232.19555	0.00571
32	7	0	7	7	6	0	6	6	12232.2322	-0.01382

Tabla A4. Frecuencias observadas de las transiciones de rotación para el conformero Ec(G+G-)

Nº LINES	nivel de llegada				nivel de partida				freq / MHz	obs- calc/MHz
	J	K-1	K+1	F	J	K-1	K+1	F		
1	8	2	7	9	8	1	7	9	2545.6875	-0.00056
2	8	2	7	8	8	1	7	8	2546.3625	0.01467
3	7	2	6	6	7	1	6	6	3171.2	-0.02042
4	7	2	6	8	7	1	6	8	3171.35	0.02292
5	7	2	6	7	7	1	6	7	3172.075	0.00506
6	3	0	3	2	2	1	1	1	3186.2	-0.00823
7	3	0	3	4	2	1	1	3	3186.9375	-0.00258
8	3	0	3	3	2	1	1	2	3188.6	-0.00637
9	6	2	5	5	6	1	5	5	3790.5125	-0.00549
10	6	2	5	7	6	1	5	7	3790.6625	0.01165
11	6	2	5	6	6	1	5	6	3791.4375	-0.00066
12	1	1	0	1	0	0	0	1	3966.5843	0.01621
13	1	1	0	2	0	0	0	1	3967.825	-0.00685
14	1	1	0	0	0	0	0	1	3969.7361	0.00826
15	5	2	4	4	5	1	4	4	4368.175	-0.00757
16	5	2	4	6	5	1	4	6	4368.3375	-0.0049
17	5	2	4	5	5	1	4	5	4369.125	-0.00233
18	4	0	4	3	3	1	2	2	4548.45	-0.01044
19	4	0	4	5	3	1	2	4	4548.95	-0.00532
20	4	0	4	4	3	1	2	3	4550.675	-0.0059
21	5	1	4	6	4	2	2	5	4655.0875	0.01796
22	4	2	3	3	4	1	3	3	4877.425	-0.01407
23	4	2	3	5	4	1	3	5	4877.6125	-0.01128
24	4	2	3	4	4	1	3	4	4878.325	-0.01757
25	3	2	2	2	3	1	2	2	5300.0125	-0.00716
26	3	2	2	4	3	1	2	4	5300.2125	0.00296
27	3	2	2	3	3	1	2	3	5300.75	-0.00138
28	2	2	1	2	2	1	1	1	5623.55	0.01532
29	2	2	1	2	2	1	1	3	5623.9375	0.00265
30	2	2	1	3	2	1	1	3	5624.625	0.05513
31	2	2	1	1	2	1	1	2	5625.6375	-0.00436
32	5	0	5	4	4	1	3	3	5664.775	-0.01078
33	5	0	5	6	4	1	3	5	5665.175	-0.01144
34	5	0	5	5	4	1	3	4	5667.0375	-0.00635
35	2	1	1	2	1	0	1	1	6059.325	0.00058
36	2	1	1	2	1	0	1	2	6059.925	0.00786
37	2	1	1	1	1	0	1	1	6060.45	0.00656
38	2	1	1	3	1	0	1	2	6060.6524	0.0164
39	2	1	1	1	1	0	1	0	6061.9314	0.0062

40	2	2	0	2	2	1	2	2	6315.2	0.00493
41	2	2	0	3	2	1	2	3	6317.3025	0.00486
42	2	2	0	1	2	1	2	1	6318.4625	-0.00357
43	6	0	6	5	5	1	4	4	6513.3375	0.00174
44	6	0	6	7	5	1	4	6	6513.6875	0.00777
45	6	0	6	6	5	1	4	5	6515.6375	-0.01735
46	6	1	5	7	5	2	3	6	6714.3	0.01299
47	6	1	5	6	5	2	3	5	6714.4125	0.02005
48	3	2	1	3	3	1	3	3	6738.425	0.01026
49	3	2	1	4	3	1	3	4	6740.325	0.01788
50	3	2	1	2	3	1	3	2	6740.975	0.00525
51	9	3	7	10	9	2	7	10	7084.7125	0.02608
52	9	3	7	9	9	2	7	9	7085.5125	0.05957
53	7	0	7	6	6	1	5	5	7099.975	0.0011
54	7	0	7	8	6	1	5	7	7100.275	0.00297
55	7	0	7	7	6	1	5	6	7102.3	-0.01161
56	4	2	2	4	4	1	4	4	7389.5375	0.01171
57	4	2	2	5	4	1	4	5	7391.525	0.02883
58	4	2	2	3	4	1	4	3	7392.025	0.02195
59	7	4	3	7	7	3	5	7	13848.20448	-0.00295
60	7	4	3	8	7	3	5	8	13848.45616	-0.00169
61	7	4	3	6	7	3	5	6	13848.49095	-0.00294