



---

**Universidad de Valladolid**

FACULTAD DE CIENCIAS

Grado en Química

TRABAJO FIN DE GRADO

**Caracterización espectroscópica de especies de  
interés atmosférico: metil vinil cetona-agua**

Presentado por Laura Galindo Ciprián

Tutelado por: M<sup>a</sup> Isabel Peña Calvo



# Índice

<b>RESUMEN</b> .....	<b>4</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>4</b>
<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>5</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>6</b>
<b>METODOLOGÍA</b> .....	<b>10</b>
ESPECTROSCOPIA DE ROTACIÓN.....	11
NIVELES DE ENERGÍA Y FUNCIONES DE ONDA .....	16
REGLAS DE SELECCIÓN .....	20
DISTORSIÓN CENTRIFUGA ROTOR SEMIRRÍGIDO .....	21
ROTACIÓN INTERNA .....	23
INSTRUMENTO.....	25
<i>Espectrómetro de microondas de banda ancha CP-FTMW (Chirped Pulse Fourier Transform microwave spectroscopy)</i> .....	25
ETAPAS DEL EXPERIMENTO .....	29
<i>Espectrómetro de microondas MB-FTMW (Molecular Beam Fourier Transform Microwave Spectroscopy)</i> .....	29
MÉTODOS COMPUTACIONALES .....	31
<i>Métodos clásicos</i> .....	31
<i>Métodos cuánticos</i> .....	32
<i>Funciones de base</i> .....	34
<b>RESULTADOS</b> .....	<b>36</b>
SUPERFICIE DE ENERGÍA POTENCIAL.....	36
ESPECTRO DE ROTACIÓN: ANÁLISIS E IDENTIFICACIÓN CONFORMACIONAL.....	39
<b>DISCUSIÓN</b> .....	<b>51</b>
<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>54</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>55</b>
<b>ANEXOS</b> .....	<b>64</b>

## Resumen

Este Trabajo Fin de Grado tiene como finalidad la caracterización espectroscópica de moléculas de interés atmosférico, debido a la curiosidad científica que suscitan en la actualidad. La metil vinil cetona es uno de los productos de oxidación más importantes del isopreno y, por tanto, uno de los principales precursores de los aerosoles orgánicos secundarios. El estudio de sus interacciones con moléculas atmosféricas como el agua es crucial para explicar la formación de los aerosoles y mejorar el poder predictivo de los modelos de química atmosférica.

Se ha realizado el estudio por primera vez del complejo metil vinil cetona...agua mediante espectroscopía de microondas de alta resolución en jet supersónico en combinación con métodos computacionales. En este estudio, se muestra que la metil vinil cetona interacciona con el agua formando cuatro complejos estabilizados por interacciones intermoleculares O-H...O y C-H...O y que el agua se une preferentemente a la conformación antiperiplanar de la metil vinil cetona. Estos resultados enriquecen nuestro conocimiento sobre las interacciones de la metil vinil cetona en la atmósfera y abre nuevas perspectivas para el estudio de otras especies de interés atmosférico mediante espectroscopía de microondas.

## Abstract

The present study aims to spectroscopically characterise molecules of atmospheric interest. Methyl vinyl ketone (MVK) is one of the major oxidation products of isoprene, and as such, an important precursor of secondary organic aerosol. Understanding its interactions with atmospheric molecules like water is relevant to gain insights into the aerosol formation and improve the predictive power of atmospheric chemistry models.

The complex between MVK and water has been generated in a supersonic jet and characterised using high resolution microwave spectroscopy in combination with quantum chemistry calculations. In this study, we show that MVK interacts with water forming four complexes 1:1 connected by O-H...O and C-H...O interactions. Water has been found to preferentially bind to the antiperiplanar (*ap*) conformation of MVK. Our results enrich our knowledge on the interactions of MVK in the atmosphere and serve as stepping stone for further studies of molecules of atmospheric interest using microwave spectroscopy.

## Objetivos

- Generación del complejo metil vinil cetona con agua empleando un jet supersónico.
- Caracterización espectroscópica de los complejos, haciendo uso de un espectrómetro de microondas con transformada de Fourier.
- Análisis del espectro de rotación: asignación de las transiciones y medida de las frecuencias.
- Determinación de las constantes de rotación, barrera de rotación interna y comparación de los resultados experimentales obtenidos con los teóricos.
- Estudio de las interacciones del monómero con la molécula de agua.

## Introducción

La contaminación atmosférica es uno de los problemas medioambientales más estudiados en la actualidad. Dentro de los contaminantes atmosféricos que ocurren a nivel troposférico, cabe destacar los denominados **aerosoles** atmosféricos. Se denomina aerosol a la mezcla heterogénea formada por partículas sólidas o líquidas suspendidas en un gas, aunque habitualmente el término se utilice para referirse a las partículas en sí. Su tamaño varía desde 0.005 hasta 100  $\mu\text{m}$  de diámetro aerodinámico. Es bien conocido que los **aerosoles** influyen en el balance atmosférico de la radiación (Fortunat Joos, 2001)<sup>22</sup> mediante la dispersión y la absorción de la radiación solar (efecto directo) y en la hidrología, mediante su interacción con las nubes (efecto indirecto). Además de los efectos que producen estos aerosoles sobre el balance atmosférico de radiación y, por tanto, sobre el clima, son también importantes los efectos nocivos en la salud humana, que engloban desde la irritabilidad visual o problemas respiratorios a la mortalidad y morbilidad.

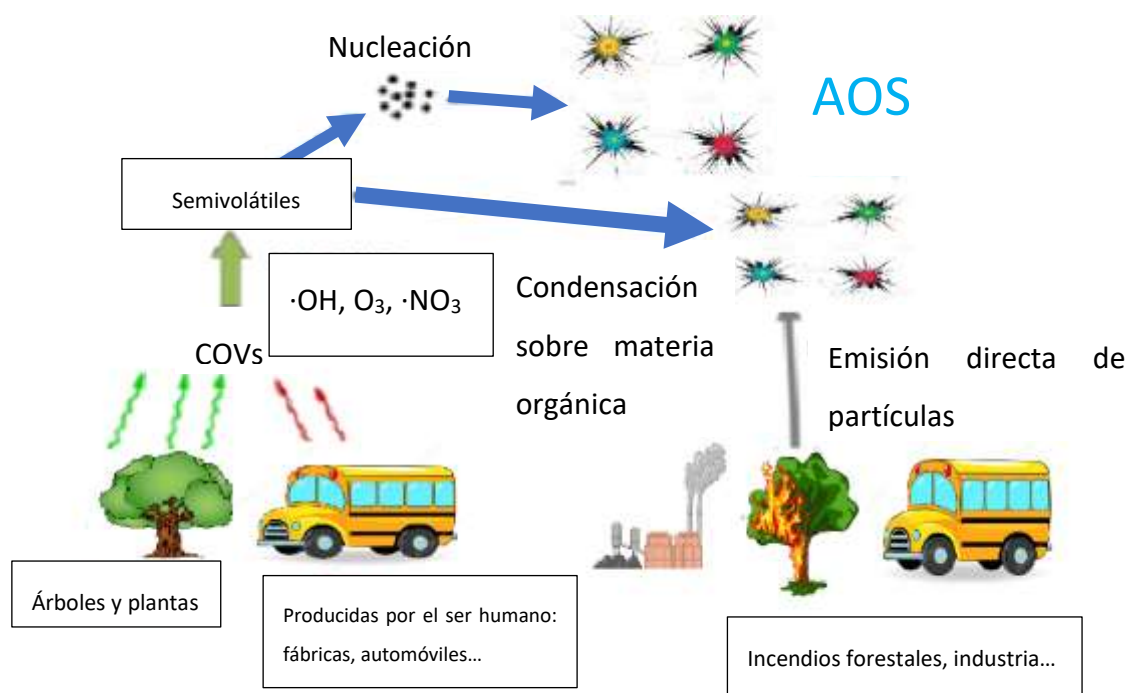


Figura 1 Formación de aerosoles orgánicos secundarios (AOS)

Los aerosoles pueden ser de origen primario, cuando se producen por la emisión directa de las partículas desde su fuente, y secundarios, formados principalmente mediante reacciones atmosféricas a partir de precursores gaseosos (H.Seinfeld\*, 1992)<sup>55</sup> Tanto los primarios como los secundarios se pueden producir como consecuencia de las actividades naturales o antrópicas. Nos centraremos en los **aerosoles orgánicos secundarios (AOS)** que se encuentran en la baja troposfera, donde la fracción orgánica representa del 20 al 90% del material particulado de diámetro máximo 2.5  $\mu\text{m}$  (Particulate Matter, PM2.5) (Kanakidou M. 2005)<sup>36</sup>. La oxidación atmosférica de compuestos orgánicos volátiles (COVs) por medio de ozono ( $\text{O}_3$ ) y radicales OH y  $\text{NO}_3$  es una fuente importante de productos oxigenados de volatilidad intermedia o semivolátiles que dan lugar a los AOS al condensarse en partículas preexistentes (materia orgánica) o al participar en la nucleación (Figura 1). Los AOS de origen antropogénico prevalecen en las zonas urbanas, debido a las altas emisiones de COVs como benceno, tolueno o xilenos. Sin embargo, los AOS de origen biogénico son los que presentan mayores concentraciones atmosféricas, debido a que las emisiones de COVs de origen vegetal, isopreno y terpenos fundamentalmente, constituyen más de dos tercios del total de los COVs emitidos (H.Guenther, September–October 2006)<sup>25</sup>. A pesar de que, en la última década, se han realizado grandes avances en la identificación de especies precursoras de los AOS, existe todavía un gran desconocimiento sobre las interacciones entre las moléculas relacionadas con la formación de los mismos.

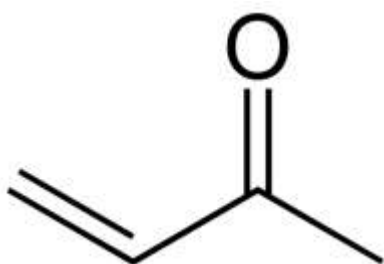


Figura 2 Metil vinil cetona

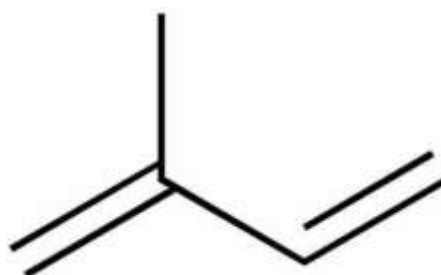


Figura 3 Isopreno

La **metil vinil cetona (MVC,  $\text{CH}_3\text{-C(O)CH-CH}_2$ )** también conocida como butenona, junto a la metacroleína (MAC,  $\text{H}_2\text{C-C-(CHO)-CH}_3$ ), son los productos de oxidación más importantes del isopreno, el monoterpeneo más sencillo y uno de los compuestos orgánicos volátiles de origen

biogénico más abundante en la troposfera (Figura 2). (Cheung 2014)<sup>9</sup>(Olena Zakharenko R. A., 2017)<sup>46</sup> Tanto la MVC como la MAC pueden originarse igualmente a partir de las emisiones producidas por evaporación y combustión en áreas urbanas, y contribuyen significativamente a la formación de los AOS y ozono troposférico. (Matsunaga 2005)<sup>39</sup>. Estas especies que permanecen en la fase gaseosa tienen un tiempo de vida corto y son altamente reactivas en la atmósfera. Las medidas de la relación de isopreno y sus productos de oxidación son de gran relevancia en la investigación sobre la magnitud y ubicación de las fuentes de isopreno y sus transformaciones fotoquímicas. (Fu, Y 2012)<sup>24</sup>. Experimentos realizados en cámaras de simulación atmosférica han profundizado en el conocimiento de las vías de oxidación de los diferentes COVs y de la consiguiente formación de aerosol, al tratarse de sistemas cerrados donde es posible la medida en tiempo real de la evolución de los compuestos gaseosos y de las partículas formadas. La identificación y cuantificación de los productos finales en estas cámaras permite conocer los posibles mecanismos de las reacciones químicas. Estos estudios han demostrado que la oxidación de los hidrocarburos emitidos por las plantas conduce a compuestos orgánicos semivolátiles que, en presencia de vapor de agua, son capaces de ser absorbidos y disociarse para formar aerosoles orgánicos secundarios. (Mhamad Chrayteh, 2020)<sup>11</sup> Sin embargo, lo que ocurre a nivel molecular está lejos de entenderse, en particular, el papel que el **agua** juega en los procesos de nucleación y oxidación. (Mhamad Chrayteh, 2020)<sup>40</sup>.

El agua es abundante en la troposfera y, por tanto, puede competir con los oxidantes atmosféricos para unirse a los COVs. Igualmente, puede influir en la evolución de los productos de oxidación, así como en la formación de las especies de baja volatilidad, cambiando la composición y rendimiento de los AOS. Estudios realizados han argumentado que un aumento de la humedad relativa en el medio produce un aumento en el rendimiento de AOS debido a la absorción de agua en la fase aerosol, lo cual favorece la condensación de compuestos semivolátiles (Seigneur, 2007)<sup>56</sup>. Igualmente, algunos estudios han demostrado que el agua puede cambiar las alturas de las barreras cuando se compleja, teniendo un efecto catalítico o inhibidor con importantes consecuencias en las reacciones atmosféricas (Vaida, 2011)<sup>59</sup> (Elijah G. Schnitzler, 2016)<sup>20</sup>. Con el objetivo de mejorar nuestro conocimiento sobre el efecto que tiene el agua en los mecanismos de formación de los AOS, es necesario conocer cómo los monoterpenos o sus productos de oxidación como la MVC interactúan con el agua



a nivel molecular. La **espectroscopía de rotación** es la técnica que aporta información estructural más precisa en fase gas, capaz de distinguir entre conformaciones de moléculas ligeramente diferentes sin ningún tipo de ambigüedad (Conley, 1979)<sup>14</sup>. Su combinación con los **jets supersónicos** permite además la generación de complejos en cantidades apreciables y la simplificación de los espectros de rotación debido al enfriamiento de los niveles rotacionales y vibracionales. En este contexto, se considera que los complejos están aislados en un entorno libre de colisiones.

En los últimos años, la espectroscopía de rotación de alta resolución se ha aplicado al estudio de los monoterpenos (Elias M, 2017<sup>19</sup>; J. R. Avilés Moreno<sup>3</sup>, 2009; J. R. Avilés Moreno, 2013<sup>4</sup>; V. A. Shubert, 2014<sup>57</sup>; D. Schmitz, 2014<sup>53</sup>; D. Schmitz, 2015<sup>54</sup>; V. A. Shubert, 2015<sup>53</sup> Z; Kisiel, 2003<sup>28</sup>; D. Loru 2016)<sup>35</sup> y sus productos de oxidación (E. M. Neeman, 2016<sup>41</sup>; E. M. Neeman, 2017<sup>42</sup>; M. Chrayteh 2017<sup>10</sup>; D. Loru 2017<sup>36</sup>) como la MVC (Olena Zakharenko R. A., 2017)<sup>46</sup>. Sin embargo, son pocos los estudios realizados sobre sus hidratos (Pérez, C,2016)<sup>47</sup> (Chrayteh, 2020)<sup>12</sup> (Blanco, S.; López 2020). La verbenona...agua (Chrayteh, 2020)<sup>13</sup> junto con el alcanfor...agua (Pérez, C,2016)<sup>47</sup> son algunos de los pocos estudios realizados hasta el momento en los que interviene una cetona, a pesar de que los compuestos con grupos carbonilo son los principales productos de oxidación de los terpenos con O<sub>3</sub> y con los radicales OH y NO<sub>3</sub>. En este Trabajo Fin de Grado se presenta por primera vez el estudio del complejo **MVC...H<sub>2</sub>O** mediante espectroscopía de microondas de banda ancha y jets supersónicos con el fin de ampliar la información existente sobre los complejos de productos oxigenados con agua y entender mejor la formación de los AOS en la atmósfera.

## Metodología

La estrategia que emplearemos para el estudio del complejo  $MVC \cdots H_2O$  se muestra a continuación. Se divide en dos vertientes fundamentales: teórica (en azul) y experimental (en naranja) que transcurren en paralelo y que finalmente convergen en la identificación de los confórmeros presentes en la expansión supersónica.

(Figura 4)

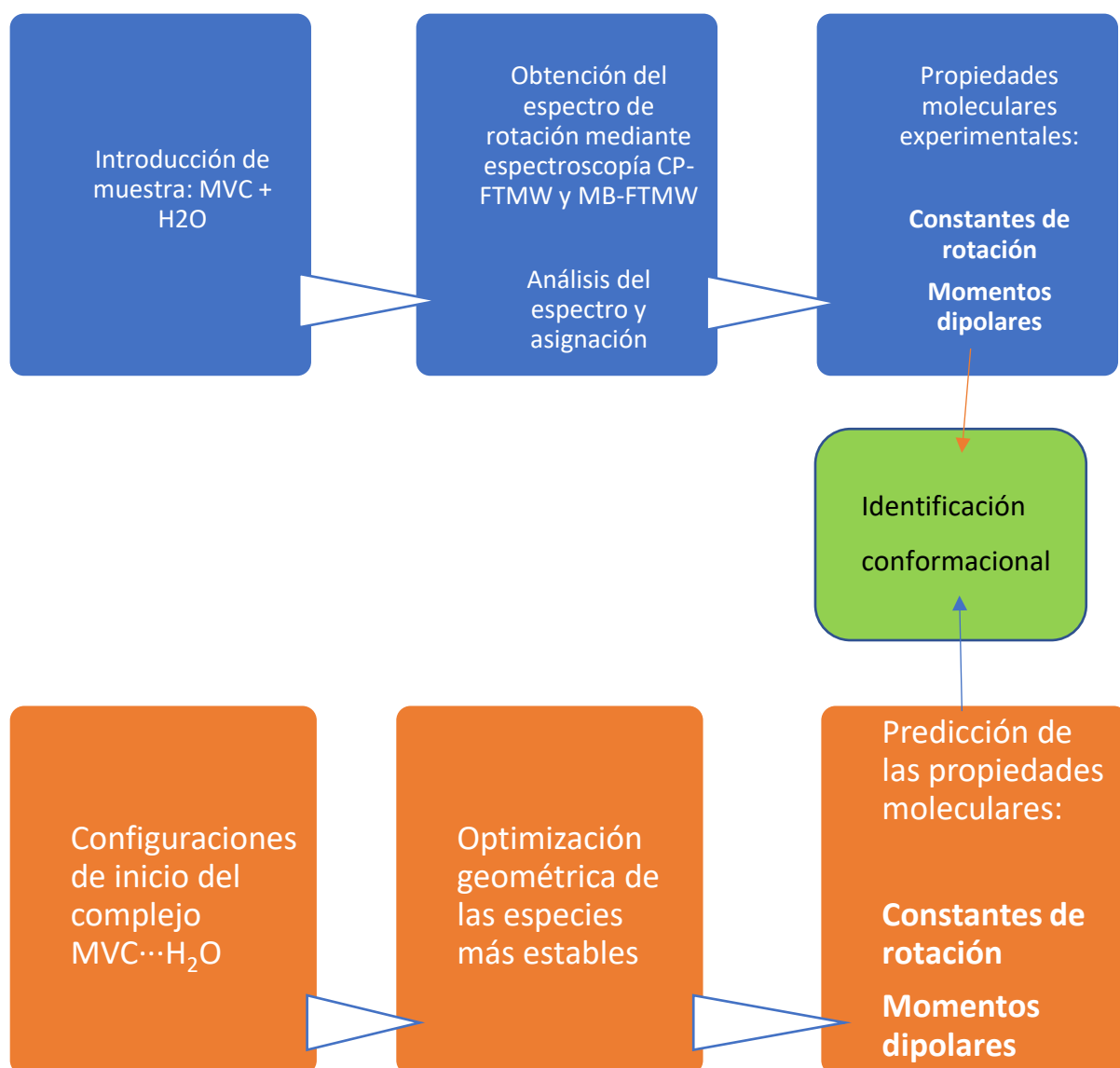


Figura 4 Esquema de la estrategia para la identificación conformacional

## Espectroscopía de rotación

La espectroscopía de rotación se basa en la medida de las transiciones moleculares entre los niveles de rotación cuantizados. (Tielens, A. 2017)<sup>58</sup> Se corresponden a transiciones que para

la mayoría de las moléculas ocurren entre 3–300 GHz. (David Ardilla Z., 2009)<sup>16</sup> La región del espectro electromagnético en la que se estudian estas transiciones es la de microondas. Las moléculas que se estudian con esta técnica deben estar en estado gaseoso. También, se requiere que la molécula posea un momento dipolar distinto de cero. Esta técnica proporciona como resultado una serie de parámetros espectroscópicos, que nos permiten determinar la estructura y propiedades de la molécula. (Dixon, 1967)<sup>17</sup>

La mecánica clásica de la rotación molecular parte de la Aproximación de Born-Oppenheimer. (Levine, I. N. 2005)<sup>32</sup> Esta teoría estructural expone que los núcleos poseen una masa sustancialmente mayor que los electrones, lo que nos permite decir que los núcleos están “casi” fijos respecto al movimiento electrónico. Podemos estudiar por separado los movimientos electrónicos y nucleares y por tanto, analizar los niveles de energía de rotación molecular para cada estado electrónico y vibracional. (Maroto, 2021)<sup>37</sup> (Rodríguez, A. R. 2003)<sup>51</sup> (Atkins, 2005)<sup>2</sup>

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

*Ecuación 1*

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

*Ecuación 2*

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

*Ecuación 3*

En moléculas poliatómicas, supondremos que la molécula es un rotor rígido que cambia su orientación en el espacio manteniéndose fija la posición de su centro de masas. Considera que las distancias de los átomos de la molécula permanecen a una distancia fija  $d$ , girando en cualquier dirección con una velocidad angular  $\omega$  con centro de masa fijo (CM).

Las características principales del rotor rígido son:

- El movimiento que se estudia es la rotación de los átomos alrededor del Centro de Masas.
- No hay fuerzas externas (campos magnéticos o eléctricos) (Martinez, 2014)<sup>38</sup>

Debemos definir el Hamiltoniano de rotación, para poder interpretar los espectros de rotación, como se explicará posteriormente.

La rotación se describe especificando la orientación de un sistema de ejes fijos en la molécula (a, b, c) (rotante) respecto a un sistema de ejes fijos en el espacio (X, Y, Z).

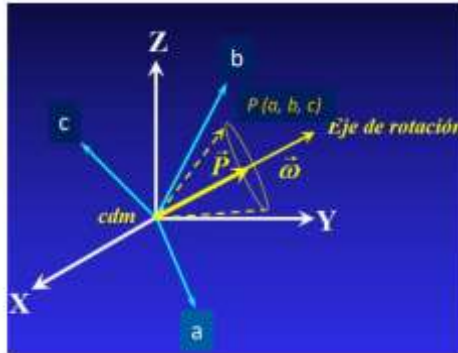


Figura 5 Ejes de rotación

Partiendo de esta ecuación, si tenemos en cuenta el movimiento de una molécula poliatómica, y empleando coordenadas cartesianas, obtenemos un hamiltoniano de la siguiente forma:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum \frac{1}{m} \left( \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

Ecuación 4

El modelo que empleamos para este estudio es el del rotor rígido. Una de las características de este modelo, es que no considera la actuación de fuerzas externas, por lo que la energía de rotación se considera energía cinética, que se calcula según la expresión:

$$T = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i [\omega \times r_i]^2$$

Ecuación 5

La energía potencial interna no varía, porque las distancias internucleares no cambian, por lo que la expresión del hamiltoniano considerando la energía de rotación como cinética es:

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

*Ecuación 6*

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

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

*Ecuación 7*

Sustituyendo por el momento angular la ecuación 7, la expresión resultante es:

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

*Ecuación 8*

Si relacionamos el momento angular con la velocidad angular, obtenemos la siguiente ecuación matricial:

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

*Ecuación 9*

La segunda matriz de esta ecuación se denomina tensor de inercia. Dicho tensor de un sólido rígido es capaz de caracteriza la relación entre el momento cinético del sólido respecto a un punto y su vector rotación. Los elementos de la diagonal del tensor reciben el nombre de momentos de inercia. El resto de los elementos, son los productos de inercia.

La expresión de esta matriz de inercia es:

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

Ecuación 10

De esta forma, tenemos tres momentos principales de inercia:  $I_a < I_b < I_c$ . Según las combinaciones de valores que tomen, tendremos diferentes tipos de trompos.

Para el estudio de la rotación de las moléculas, vamos a dividir las en diversos grupos según el tipo de trompo que sean. Un trompo es un cuerpo rígido que gira en torno a su eje, manteniendo un punto fijo en el origen (movimiento rotacional). Al mismo tiempo, éste describe un movimiento traslacional respecto a un eje principal. Dependiendo de la relación entre los diversos momentos inerciales de la molécula, dichos trompos pueden ser esféricos, simétricos o asimétricos.

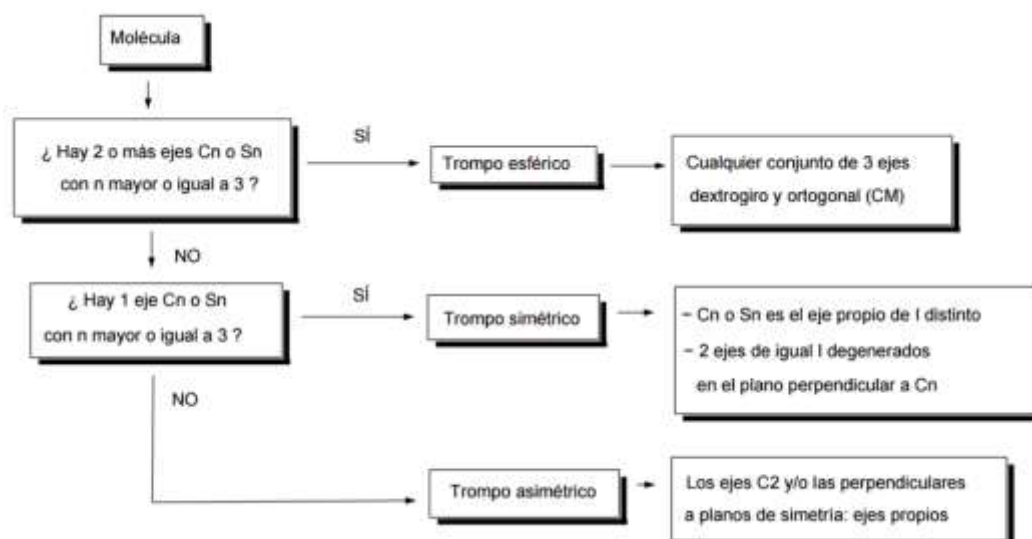


Figura 6 Esquema de los tipos trompos

Clasificación de las moléculas según los valores de sus ejes principales de inercia:

- Trompo esférico:  $I_a = I_b = I_c$
- Molécula lineal:  $I_a = 0, I_b = I_c$
- Trompo simétrico Prolate:  $I_a < I_b = I_c$
- Trompo simétrico Oblate:  $I_a = I_b < I_c$
- Trompo asimétrico:  $I_a < I_b < I_c$

Es un cuerpo rígido que gira en torno a su eje, manteniendo un punto fijo en el origen (movimiento rotacional). Al mismo tiempo, éste describe un movimiento traslacional respecto a un eje principal, sometido al torque que provoca su peso. Dependiendo de la relación entre los diversos momentos inerciales de la molécula, dichos trompos pueden ser esféricos, simétricos o asimétricos. La metil vinil cetona es un trompo asimétrico (cuasiprolate), esto hace que los cálculos sean más complejos que para un trompo simétrico. Además, nuestra molécula presenta rotación interna, lo que hace que la interpretación del espectro sea más compleja.

## Niveles de energía y funciones de onda

Para poder definir la energía de rotación en moléculas diatómicas y lineales vamos a partir de la siguiente expresión:

$$\hat{H}_{rot}\Psi = \frac{\hat{L}^2}{2I}\Psi = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I}\Psi$$

*Ecuación 11*

$J$  es el número cuántico del momento angular rotacional, puede tomar valores de 0 a infinito e  $I$  es el momento de inercia. Para este tipo de moléculas, la energía sólo depende de  $J$ , por lo que la degeneración de los niveles es  $2J+1$ .

$$E_{rot} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I}$$

*Ecuación 12*

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

*Ecuación 13*

$B$  es la constante de rotación, y tiene la siguiente expresión: (Engel, 2006)<sub>21</sub>



$$B = \frac{\hbar^2}{2I}$$

*Ecuación 14*

$$I = \mu R^2$$

*Ecuación 15*

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

*Ecuación 16*

Cuando la molécula es un trompo simétrico, la expresión de la energía varía:

- Trompo simétrico prolata

$$E = BJ(J + 1) + (A - B)K^2$$

*Ecuación 17*

- Trompo simétrico oblate

$$E = BJ(J + 1) + (C - B)K^2$$

*Ecuación 18*

A, B y C son las constantes de rotación:

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

*Ecuación 19*

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

*Ecuación 20*

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

*Ecuación 21*

En  $\text{cm}^{-1}$

La forma que poseen estos trompos es:

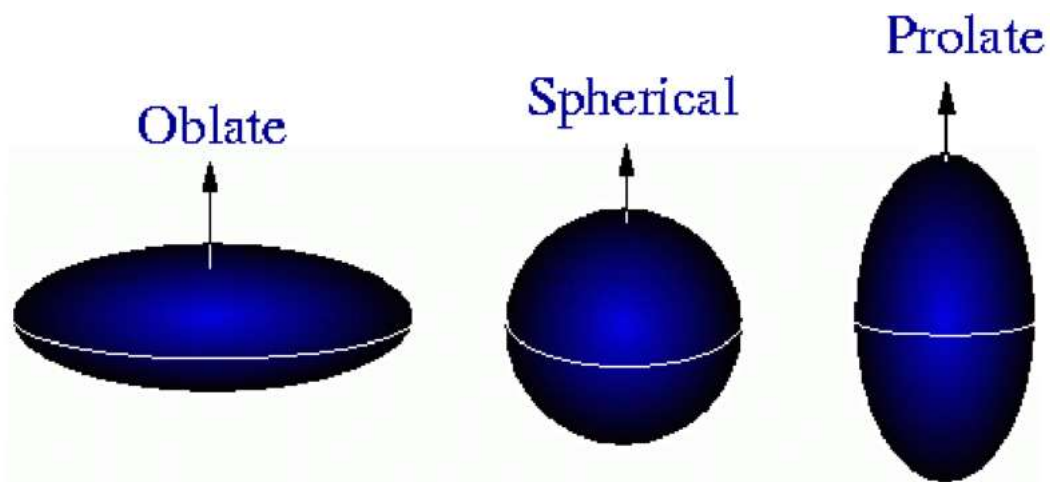


Figura 7 Elipsoides de inercia para un trompo oblate, esférico y prolate

No existe una expresión analítica para la energía de los trompos asimétricos, por su mayor complejidad. Se considera el trompo asimétrico como intermedio entre un trompo simétrico prolate y un oblate. En ellos se emplea el diagrama de correlación (Figura 9) y parámetro de Ray (Ecuación 23) para sus niveles de energía.

El parámetro de Ray ( $K$ ) se utiliza para dar el grado de simetría del trompo:

$$K = \frac{(2B - A - C)}{(A - C)}$$

Ecuación 22

Trompo simétrico prolate –  $1 \leq K \leq 1$  trompo simétrico oblate. (Levine I. , 1975)<sup>31</sup>

Para los trompos asimétricos, no se describe el movimiento en torno a un único eje,  $K$  no es un buen número cuántico, por lo que emplearemos dos números pseudo-cuánticos,  $K_{-1}$  y  $K_{+1}$ . (G.W:King, 1943)

En la (Figura 9), podemos apreciar, que el extremo izquierdo, se corresponde con el límite prolate y el derecho con el oblate. En el lado izquierdo, la energía de rotación aumenta con  $J$  y  $K$ , y en el derecho, disminuye con  $K$ .

La parte central del diagrama es la parte asimétrica, en la cual, los niveles previamente degenerados, se dividen en los valores de  $K_a$  y  $K_c$ . (La degeneración es  $2J+1$ ).

Los niveles se designan según el valor de J, y los valores de |K| de los estados del trompo simétrico con los que se correlaciona:

$$J = |K_{\text{prolate}}| + |K_{\text{oblate}}|$$

Ecuación 23

En figura adjuntamos un ejemplo de notación para una transición correspondiente a un trompo asimétrico:

$$J'_{K'-1, K'+1} \leftarrow J''_{K-1, K+1}$$

$$3_{1,3} \leftarrow 2_{0,2}$$

Figura 8 Ejemplo de transición

Diagrama de correlación de estados:

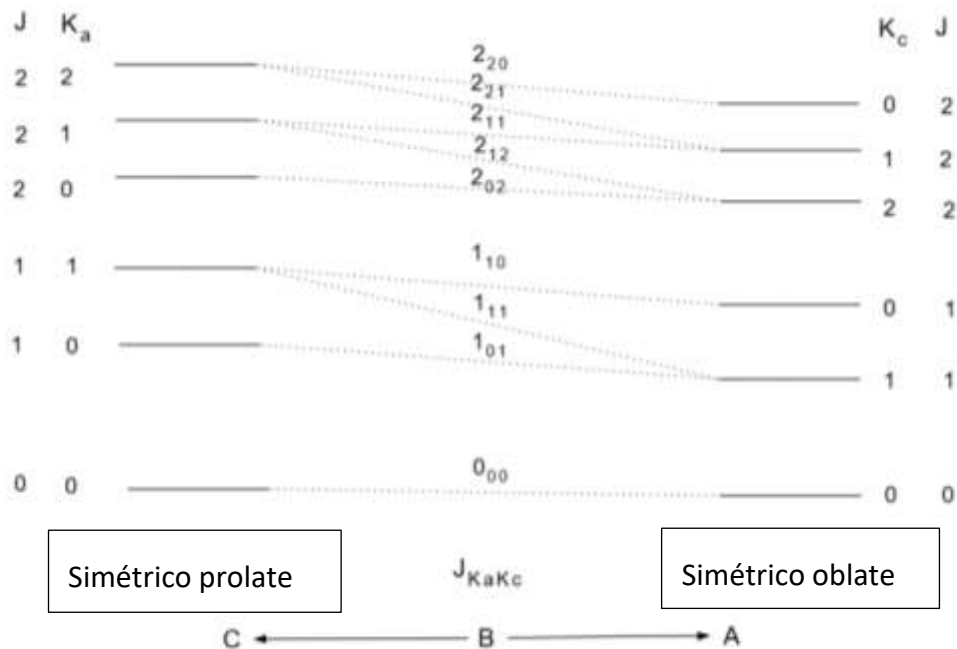


Figura 9 Diagrama de correlación de los niveles de energía de un trompo asimétrico

## Reglas de selección

Para que un salto espectroscópico (transición) sea posible y, por tanto, visualicemos un espectro de rotación, tiene que ocurrir que la integral del momento de transición sea distinta de cero. La integral es no nula cuando permanece inalterada para cualquier operación de simetría que lleve al sistema a una configuración indistinguible de la original. Esta exigencia conduce a las llamadas reglas de selección. Las reglas de selección generales contemplan criterios concernientes a las propiedades generales que debe presentar un sistema para realizar determinadas transiciones. (Hollas, 2004)<sup>27</sup>

$$\int \Psi_{J'M'K'}^* \mu_i \Psi_{JMK} d\tau \neq 0$$

*Ecuación 24*

Por tanto, es indispensable que durante la interacción de la radiación con la molécula varíe la componente del momento dipolar en la dirección del campo eléctrico de la radiación, bien porque varíe su módulo (vibración) o bien porque varíe su dirección (rotación).

Debe de cumplirse también que:  $\Delta J = 0, \pm 1$   $\Delta M = 0, \pm 1$ . (S. A. Cooke, 2012)<sup>15</sup>

Según el valor que tome J tenemos la clasificación:

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

El momento dipolar de un trompo asimétrico puede ser expresado en sus componentes a lo largo de los tres ejes principales.

Las transiciones que se llevan a cabo a través de la componente del momento dipolar a ( $\mu_a$ ) son llamadas transiciones de tipo *a*, de forma análoga sucede con las de tipo *b* y *c*. Por tanto, para una molécula asimétrica hay distintos tipos de transiciones, dependiendo de que componentes del momento dipolar sean no nulas.

Espectro de tipo A:

$$\Delta K_{-1} = 0$$

$$\Delta K_{+1} = \pm 1$$

Espectro de tipo B:

$$\Delta K_{-1} = \pm 1$$

$$\Delta K_{+1} = \pm 1$$

Espectro de tipo C:

$$\Delta K_{-1} = \pm 1$$

$$\Delta K_{+1} = 0$$

## Distorsión centrífuga rotor semirrígido

Al aumentar la energía rotacional la distancia internuclear aumenta, debido a la fuerza centrífuga, que produce un aumento del momento de inercia. Los ángulos de ésta también varían. Lo que esto quiere decir, es que nuestra molécula no es estrictamente un rotor rígido.

Los enlaces son “elásticos”: cuanto más rápido rote la molécula ( $\uparrow J$ ), mayor es la fuerza centrífuga ( $F_{\text{cent}}$ ) que alarga el enlace.

El alargamiento del enlace  $x$  está impedido por la fuerza restauradora,  $F = -kx$ , caracterizada por la constante de fuerza  $k$ . (Atkins, 2005)

La distorsión centrífuga se opone el campo de fuerzas molecular asociado a la función de potencial de vibración. Esta distorsión hace que la energía rotacional sea inferior a la del rotor rígido y es necesario añadir la corrección:

$$-hDJ^2(J+1)^2$$

*Ecuación 25*

$D$  es un parámetro que recibe el nombre de constante de distorsión centrífuga.

Ese aumento en la longitud del enlace que sufre nuestra molécula por dicho fenómeno conlleva un gasto energético, por lo que nuestra ecuación de energía se ve ligeramente modificada: (Levine I. N., 2005)<sub>32</sub>

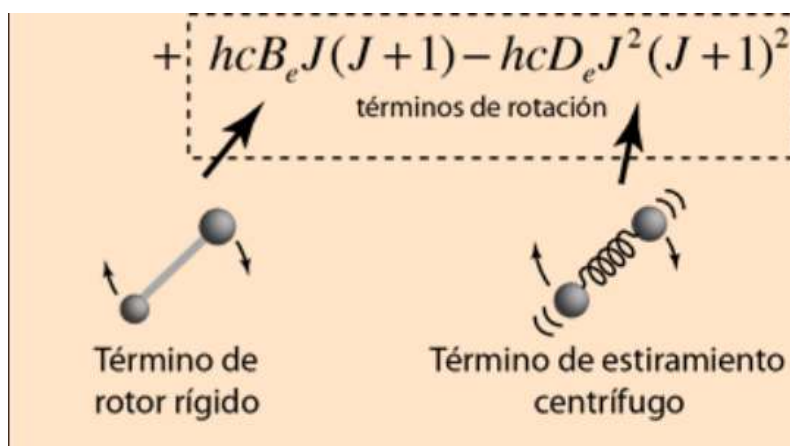
$$E_{\text{rot}} = BJ(J+1) - D_J J^2(J+1)^2$$

$$D_J = 4B^3 / \bar{\nu}_e^2$$

En  $\text{cm}^{-1}$

*Ecuación 26*

Este submodelo, aporta una mayor precisión en las desviaciones del espectro de rotación molecular. (Engel 2006)<sub>21</sub>



*Figura 10 comparación rotor rígido y rotor semirrígido*

Las moléculas de menor tamaño sufren una mayor distorsión centrífuga, ya que sus momentos de inercia son menores.

En la siguiente imagen se muestra una comparación de como varia la energía y las frecuencias permitidas para ambos modelos:

## COMPARACIÓN DE LOS MODELOS

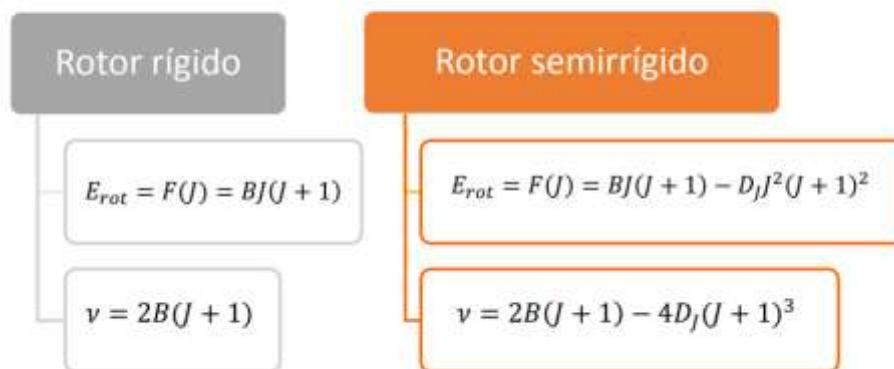


Figura 11 Comparativa rotor rígido y semirrígido

## Rotación interna

La rotación interna aparece en aquellas moléculas que poseen dos grupos unidos por un enlace sencillo y pueden rotar uno respecto al otro a lo largo de dicho enlace. Cuando se comenzó a estudiar la rotación interna de las moléculas, se creía que existía libre rotación alrededor de un enlace sencillo. Esto es lo que postuló Van't Hoff en su principio de la libre rotación. Dicha rotación, no ocurría si el enlace era doble, debido a que el enlace  $\pi$  entre los orbitales  $p$  paralelos impedía el giro. Pitzer y Kemp (Pitzer, R. M. 1963)<sup>50</sup>, sin embargo, demostraron en 1936, que esta rotación no era completamente libre y que estaba impedida en muchas moléculas por una barrera de potencial. Por ejemplo, la rotación alrededor del enlace sencillo C-C en el etano estaba impedida con una barrera de rotación de unas 3 kcal/mol.

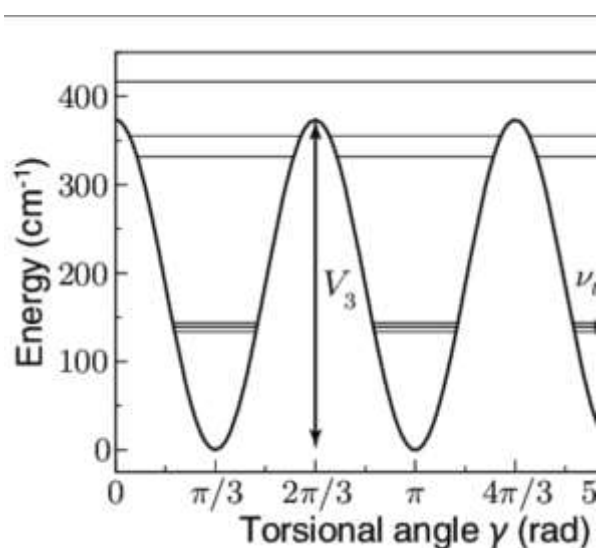
En el análisis de la rotación interna se considera un modelo que consta de dos partes. Una de las partes se la denomina "top" y gira en torno de la otra parte llamada "frame" que suponemos fija. El movimiento interno es una rotación relativa del "top" respecto al "frame". En nuestro caso, el "top" es el grupo metilo de la MVC. En el análisis de la rotación interna se recurre frecuentemente al método de Woods (Woods, R. C. 1966)<sup>62</sup> Podemos determinar así, los parámetros de rotación interna, el momento de inercia y la barrera de torsión del grupo metilo. La barrera se determina en unidades de kJ/mol o  $\text{cm}^{-1}$ , y cuanto menor sea su valor,

mayor será la facilidad de movimiento para ese grupo. La ecuación con la que se determina este valor es:

$$V(\alpha) = \frac{1}{2}V_3 (1 - \cos 3\alpha)$$

*Ecuación 27*

V, es el potencial y  $V_3$  la barrera de rotación.



*Ilustración 12 Barrera de rotación interna*

En este proyecto se determinará el valor de la barrera de rotación interna  $V_3$ , midiendo el desdoblamiento de las transiciones, como se indica posteriormente. Lo tendremos en cuenta ya que cuando el ángulo de rotación interna y el oxígeno de la molécula de agua se encuentran en posiciones óptimas para la formación de un enlace de hidrógeno, la molécula está en su conformación de más baja energía. (Jaan Laane, 2018)<sup>44</sup>

Al realizar nuestro estudio mediante espectroscopia de microondas, observaremos como la rotación interna del grupo metilo origina una estructura fina (dobletes en las líneas). El mecanismo que permite la observación de esta estructura fina es el acoplamiento entre el momento angular debido a la rotación total y el momento asociado a la rotación interna impedida.



## Instrumento

### Espectrómetro de microondas de banda ancha CP-FTMW (Chirped Pulse Fourier Transform microwave spectroscopy)

El instrumento que se ha empleado para la obtención del espectro de rotación es un espectrómetro de microondas de banda ancha con transformada de Fourier en el rango de frecuencias de 2 a 8 GHz. (J.L. Neill, 2011)<sup>43</sup> Esta técnica emplea pulsos multifrecuencia de microondas para la obtención del espectro.

La muestra de MVC (Aldrich, 99% pureza) es arrastrada por un gas de arrastre o portador (inerte), en nuestro caso Ne, a través de una tobera formando un jet supersónico. Se utilizó un receptáculo exterior con agua para la generación del complejo. Para generar el jet necesitamos dos cámaras, la de mezcla y la de expansión. Ambas se encuentran unidas por una tobera. En la cámara de mezcla se encuentra el gas de arrastre a presiones entre 1-5 bar y temperatura ambiente. En la segunda cámara la presión es superior  $10^{-6}$  mbar. El alto vacío necesario para la formación del jet se obtiene haciendo uso de dos bombas de vacío:

#### *Bomba difusora*

Esta bomba nos permite obtener elevadas presiones. Consta de un recipiente calentador de aceite conectado a un conjunto central de inyector multi etapa.

Lo que ocurre dentro de la misma es lo siguiente:

El aceite caliente es eyectado a velocidad supersónica desde el conjunto inyector y las moléculas de gas del proceso se incorporan al caudal de aceite en chorro desde donde son arrastradas, a través del cuerpo de la bomba, gracias al impulso de las moléculas de aceite más pesadas. Este proceso transporta las moléculas de gas del proceso desde la zona de baja presión, en la brida de aspiración, hasta la boca externa de la bomba difusora donde el aceite se condensa de nuevo siendo devuelto al recipiente y donde las moléculas de gas del proceso son aspiradas por efecto de la bomba primaria. (Barraez, 2015)<sup>5</sup>

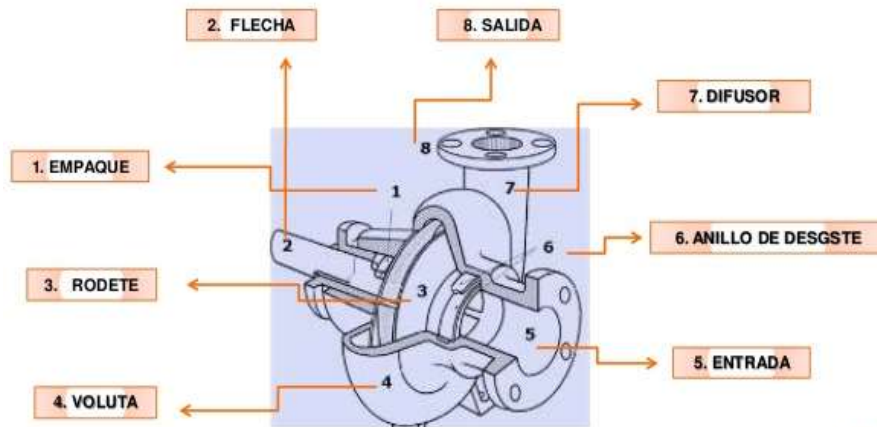


Figura 13 Bomba difusora

### Bomba rotativa

Son unidades de desplazamiento positivo, consisten en una caja fija que contiene engranes, aspas, pistones, levas, segmentos, tornillos, etc.

Los elementos rotatorios crean una presión reducida en la entrada de la bomba. De esta forma la presión externa obliga al líquido a ir hacia el interior. Entonces al girar el elemento, el fluido queda atrapado en la coraza de la bomba. Después de una nueva rotación, el líquido, ahora es forzado a salir desde el lado de descarga de la bomba. (Perez, 2014)<sup>48</sup>

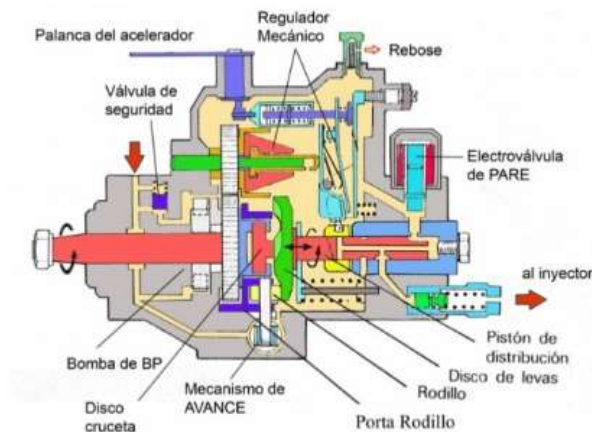


Figura 14 Bomba rotativa

Una vez obtenido el vacío necesario mediante las bombas, se forma el jet supersónico mediante una expansión adiabática. Nuestras moléculas entran así en una región libre de colisiones.

La expresión que me indica la relación entre la presión inicial y la generada tras el chorro es:

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

*Ecuación 28*

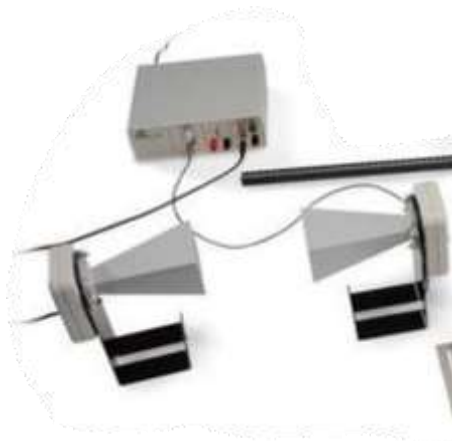
G es un valor crítico que depende de la naturaleza del gas portador. En nuestro caso Ne.

La velocidad del jet se puede determinar empleando:

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

*Ecuación 29*

La zona en la que se producen las colisiones se denomina zona de disco de Match.



*Figura 15 Bocinas de MW*

Nuestro experimento es pulsado y consta de tres pulsos fundamentales:

- Pulso de gas para la introducción de muestra y posterior formación del jet supersónico (Duración pulso: 900  $\mu$ s)
- Pulso de excitación. (Duración pulso: 4  $\mu$ s)

- Pulso de detección. (Duración pulso: 40  $\mu$ s)

El generador de onda arbitraria (AWG) genera el pulso de microondas “chirp” que es amplificado mediante un amplificador de estado sólido de 20 W. El pulso amplificado se lleva mediante guía de onda hasta una bocina de banda ancha (Figuras 15 y 16) situada en el interior de la cámara de alto vacío donde la radiación emitida por la antena interactúa con el jet supersónico pulsado. La dirección de la polarización se puede cambiar girando la antena de bocina alrededor de la dirección de propagación de las microondas. La segunda bocina recoge la señal de emisión molecular. (PHYSICS, 2017). A la salida de esta antena está situado un diodo PIN que atenúa la señal de microondas cuando ésta supera un determinado límite de potencia, y un conmutador de microondas. La señal resultante de relajación molecular (FID) se amplifica y se digitaliza directamente en un osciloscopio de 50 GS/s. En la siguiente imagen se recoge de forma esquemática, los componentes anteriormente citados:

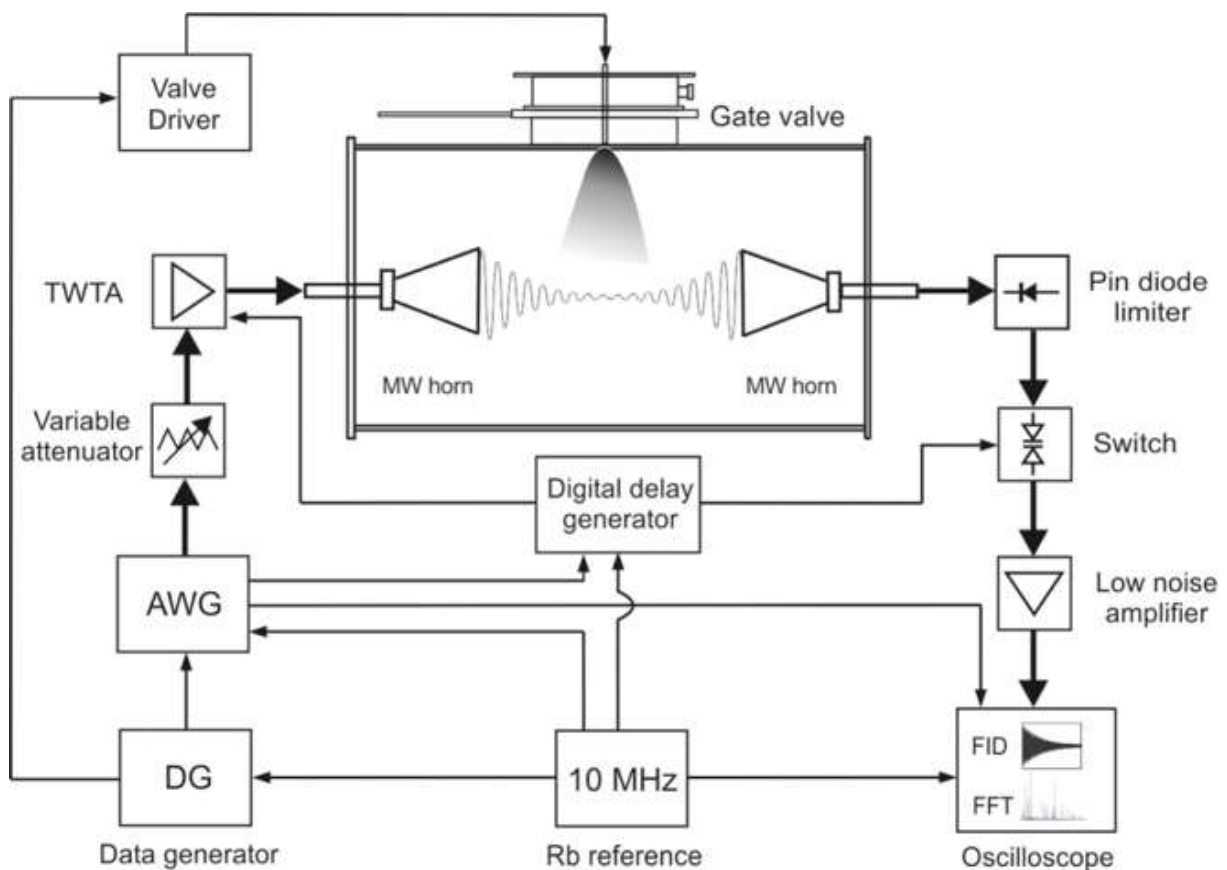


Figura 16 Esquema del instrumento de banda ancha (CP-FTMW) con jet supersónico

(J.L. Neill, 2011)<sup>43</sup>

## Etapas del experimento

- I. Fijar condiciones del experimento. En el ordenador de control, se fijan los parámetros deseados para la experimentación, como son los pulsos, temperatura, etc
- II. Introducción de muestra en un sistema de inyección (nozzle)
- III. Formación del pulso molecular. Apertura de la válvula de inyección para la introducción de la muestra.
- IV. Polarización. Se produce al aplicar el pulso de microondas, que barre el intervalo de operación (2-8 GHz). Se polariza la muestra en la expansión supersónica, que afecta a todos los niveles moleculares con separación energética de resonancia con alguna de las frecuencias de la banda de trabajo. Lo que esto quiere decir es que en nuestro espectro vamos a tener bandas provocadas por algunos interferentes.
- V. Emisión de las moléculas que han sido polarizadas. Esta señal es la que vamos a recoger para la creación del espectro.
- VI. Detección. Tiene un pequeño retardo de 2  $\mu$ s, es el último paso, que se realiza en el osciloscopio digital. Aplicando la transformada de Fourier obtenemos el espectro experimental de la metil vinil cetona.

La secuencia de pasos III-VI se repite de forma cíclica.

## Espectrómetro de microondas MB-FTMW (Molecular Beam Fourier Transform Microwave Spectroscopy)

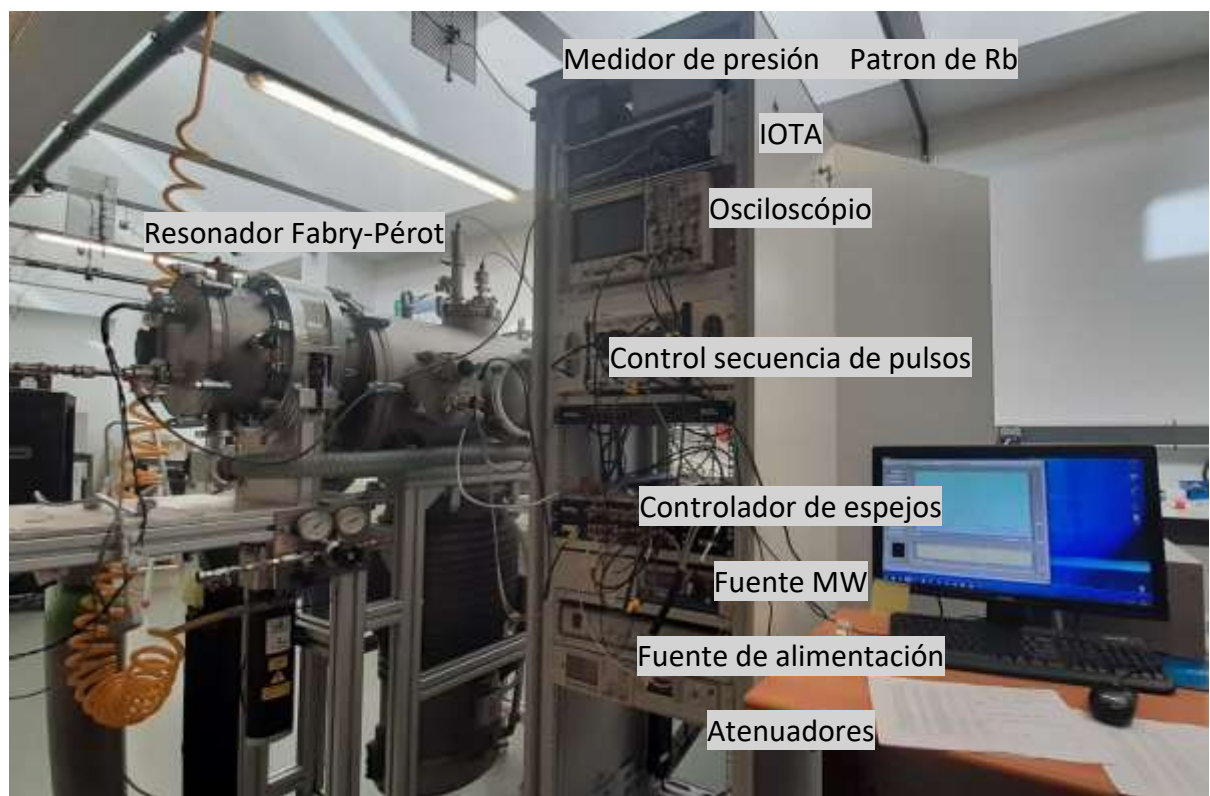
Para poder medir más transiciones y con mayor resolución, se empleó un segundo espectrómetro de microondas en el rango de frecuencias de 6 a 18 GHz. Los fundamentos y detalles de la construcción de este espectrómetro se encuentran ampliamente recogidos en la bibliografía (*Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019, 21, 3676-3682). Se basa en los mismos principios que el espectrómetro anterior. Sin embargo, existen algunas diferencias clave. La primera reside en la sustitución del generador arbitrario de onda digital por un sintetizador de microondas que trabaja a frecuencia fija. En segundo lugar, se prescinde del sistema de bocinas de banda ancha y se hace uso de un **resonador Fabry-Pérot**. Debido a la disposición coaxial del sistema de inyección con respecto a la propagación de la radiación de microondas, aparecen dobletes Doppler en el espectro de rotación.

En este caso el gas de arrastre Ne y la metil vinil cetona no se introdujeron por separado, sino que se preparó una bala con ambos (presión: 1,5 bar). El agua del propio gas inerte sirvió para la formación del complejo.

Condiciones experimentales:

- Pulso de gas: 600  $\mu$ S
- Pulso de detección: 5  $\mu$ S
- Pulso de expansión = pulso gas + diferencia entre el fin pulso de gas e inicio pulso MW: 850  $\mu$ S
- Excitación: 1 $\mu$ S

En la siguiente imagen se visualizan todos los componentes de los que dispone este instrumento. Algunos de ellos son comunes con el espectrómetro anterior.



*Figura 17 Espectrómetro de microondas Fabry-Pérot con transformada de Fourier*

- Medidor de presión: controla la presión del sistema.
- Patrón de Rubidio: proporciona una frecuencia de precisión y referencia de tiempo para la sincronización de los pulsos.
- IOTA: controla la válvula de inyección. (Frecuencia, dirección y pulso de gas)

- Osciloscopio: visualiza los pulsos.
- Control de espejos: mueve los espejos.
- Fuente de MW o sintetizador: genera el pulso de MW.
- Fuente de alimentación: Proporciona energía para toda la electrónica.
- Atenuadores: Regulan la potencia de MW.

## Métodos computacionales

La química computacional se encarga del estudio de problemas químicos empleando para ello un ordenador y un software.

Esta forma de estudiar los sistemas químicos está basada en la química teórica, ya que su principal uso se centra en la aplicación de los métodos de cálculo para resolver ecuaciones y calcular propiedades moleculares. (Alemán, C., & Muñoz-Guerra, S. 2003)<sub>1</sub>

El coste computacional y la exactitud de los resultados obtenidos dependerán fundamentalmente del método de cálculo empleado. Los dos grandes grupos en los que se clasifican estos métodos son:

- Métodos clásicos o de mecánica molecular.
- Métodos cuánticos.

## Métodos clásicos

Son más simples que los computacionales. Emplean modelos aproximados menos complejos de resolver, basados en métodos matemáticos y leyes físicas. Estos métodos se pueden emplear para verificar la validez de un modelo aplicado en un experimento. Intenta predecir los valores de propiedades observadas experimentalmente. Es decir, procura obtener resultados con valor predictivo. (Cálculo de frecuencias, geometrías, energías).

En determinados casos, realizar estos cálculos, simplifica la realización del experimento posterior, y en otros casos es la única forma de llevarlo a cabo al no disponer de las condiciones necesarias en un laboratorio.

Estos modelos no tienen en cuenta ningún efecto cuántico, solo tienen en cuenta la energía implicada en una deformación molecular. (San Fabian 2021)<sup>52</sup>

## Métodos cuánticos

Los métodos cuánticos se basan en la ecuación de Schrödinger para describir una molécula con un tratamiento directo de la estructura electrónica.

Estos métodos, realizan un cálculo de Superficies de Energías Potenciales, las cuales se describen cómo las fuerzas de interacción entre sus átomos.

Tenemos tres clases de métodos cuánticos:

- Métodos semiempíricos
- Ab initio
- DFT.

### *Métodos ab initio (a partir de primeros principios)*

Este método se basa en principios teóricos, no incluye datos experimentales.

Su principal inconveniente es que no podemos aplicarlos en sistemas de gran tamaño.

Los podemos clasificar en:

1. Hartree-Fock (HF) o método de Campo Autoconsistente.
2. Métodos post-HF
  - Variacionales (CI, MCSCF)
  - Perturbativos (MP)
  - Agregados acoplados (CC)

### Métodos Hartree-Fock (HF)

El método HF es un procedimiento iterativo que se utiliza para calcular la solución de la ecuación de Schrödinger. Este método convierte la ecuación de Schrödinger multielectrónica en varias monoeléctricas más simples, donde la repulsión interelectrónica se trata de forma promediada. Cada ecuación monoeléctrica se resuelve proporcionando una función de onda monoeléctrica, denominada orbital y una energía orbital.

Por tanto, si repetimos este mismo procedimiento con el resto de las ecuaciones monoeléctricas obtendremos un conjunto de orbitales. A partir de los orbitales se



construye un determinante de Slater. Este determinante de Slater crea una función de onda HF del estado fundamental.

## Métodos post-HF

En esta práctica nos centraremos en el método MP2, el cual es un método de perturbaciones (Møller-Plesset), el 2 indica que es de segundo orden.

La principal fuente de error del método HF proviene de no tener en cuenta de manera explícita la interacción entre electrones (correlación electrónica), sino de hacerlo de una manera promediada.

### Métodos MP2

Es el nivel de teoría que utilizaremos en el presente proyecto. Mejora el método de Hartree-Fock al agregar efectos de correlación de electrones mediante la teoría de perturbación de Rayleigh-Schrödinger (RS-PT).

Esta teoría consiste en dividir el hamiltoniano del sistema en 2 hamiltonianos uno de orden cero ( $H^0$ ) del cual conocemos sus funciones propias y valores propios y el 2 es el que denominamos hamiltoniano de perturbación.

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}'$$

*Ecuación 30*

El valor de esta perturbación  $H'$  es la diferencia entre el hamiltoniano verdadero y  $H^0$ , por tanto,  $H'$  corresponde a la diferencia entre la verdadera repulsión interelectrónica y el potencial interelectrónico de Hartree-Fock.

Con esta partición del hamiltoniano, la energía corregida hasta primer orden corresponde a la energía de HF, con lo que los términos que introducen la corrección electrónica aparecen a partir de la corrección de segundo orden.

$$E_{MP2} = E_{HF} + E_0$$

*Ecuación 31*

## Teoría funcional de la densidad (DFT)

Los métodos DFT proporcionan una aproximación alternativa al tratamiento de la correlación electrónica en sistemas con varios electrones.

Los métodos DFT se basan en que la energía de una molécula puede determinarse a partir de la densidad electrónica en lugar de usar la función de onda. La densidad electrónica, es una medida, que nos indica la probabilidad de que un electrón se encuentre en una determinada región del átomo. Esto supone una gran ventaja, ya que la densidad es una magnitud mucho más simple que la función de onda y por lo tanto más fácil de calcular y en la práctica son accesibles sistemas mucho más complejos. La densidad electrónica, depende únicamente de las tres coordenadas del espacio, sin embargo, la función de onda tiene en cuenta las coordenadas de todas las partículas del sistema. (San Fabian 2021)<sup>52</sup> (Koch, 2001)<sup>30</sup>

El planteamiento de este método considera que el sistema está sujeto a la influencia de repulsión y al potencial monoeléctrico. De esta forma el Hamiltoniano resultante es:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i)$$

Ecuación 32

El potencial  $v(r)$  se suele denominar potencial externo (externo a los electrones). Tiene en cuenta el potencial de los núcleos del sistema de estudio.

## Funciones de base

Para realizar los cálculos teóricos, es necesario fijar una base de cálculo. Cuanto mayor sea esta base, mayor será el coste computacional.

Los orbitales moleculares, se expresan como combinación lineal de las funciones de los orbitales atómicos. Tenemos dos tipos de funciones:

- Funciones de tipo Slater:

$$f = Nr^{n-1}e^{-\zeta r}$$

Ecuación 33

N es la constante de normalización, n es un número natural que actúa como cuántico principal.  $z$  representa la carga efectiva del núcleo y finalmente r toma el valor de la distancia electrón-núcleo.

- Funciones Gaussianas

$$g = Nx^ny^mz^le^{-\alpha r^2}$$

*Ecuación 34*

$\alpha$  es una constante que determina la anchura de la función. N es la constante de normalización. x,y,z representan las coordenadas cartesianas con el origen en el núcleo y l, m y n son números naturales que proporcionan el mismo comportamiento angular que los orbitales moleculares.

Tipos de bases:

- Base mínima: cada uno de los átomos de la molécula de estudio se representa empleando una función de tipo Slater. (STO)

Ejemplo: Base STO-3G: parte del cálculo con orbitales de Slater que se perfeccionan con la combinación de tres gaussianas.

- Base extendida. Las capas de valencia se explican con mayor profundidad. Aportan resultados más precisos.

Dentro de este tipo de bases tenemos varios subtipos:

- Base doble zeta (DZ): sustituye cada orbital de Slater por una combinación lineal de dos orbitales de Slater con diferentes exponentes orbitales  $\zeta$ .

Ejemplo: 6-31G: esta base emplea seis gaussianas para describir la capa interna y para la capa de valencia, emplea orbitales doble zeta.

- Base polarizada doble zeta (DZP): tiene en cuenta la distorsión de los orbitales atómicos debida a la formación de la molécula.

Ejemplo: Base 6-31G\*: se emplea para mejorar la base 6-31G, añadiéndola, seis funciones de polarización gaussianas tipo d, a los átomos con número atómico superior al litio y diez funciones de polarización tipo f, para los átomos desde el escandio hasta el zinc, el átomo más pesado que puede emplearse con esta base. La base 6-31G\*\* añade a la base 6-31G\* tres funciones polarizadas tipo p a los átomos de hidrógeno y helio. (Ira N. Levine 2001)<sup>33</sup>

# RESULTADOS

## Superficie de energía potencial

Se partió de los resultados previos de la MVC para construir el complejo con agua. La MVC existe como una mezcla de dos conformaciones estables con respecto al enlace sencillo C-C denominadas antiperiplanar (*ap*: los dos dobles enlaces son trans uno respecto al otro) y sinperiplanar (*sp*: los dos dobles enlaces son cis uno respecto al otro). En las dos conformaciones, todos los átomos se encuentran en el plano, excepto los dos hidrógenos del grupo metilo. La especie *ap* fue observada por primera vez en el año 1965 por Foster et al. (Foster 1965)<sup>23</sup> en el rango de frecuencias de 7 a 33 GHz, y la especie *sp* fue identificada por Wilcox et al. en el año 2011 mediante un espectrómetro de microondas con transformación de Fourier y jets supersónicos (Wilcox 2011)<sup>61</sup>. Más recientemente, la estructura y los efectos torsión-rotación-vibración han sido investigados en las dos especies de la MVC (Durig 1981<sup>18</sup>; Oelichmann 1981<sup>45</sup>; Bowles 1969<sup>7</sup>).

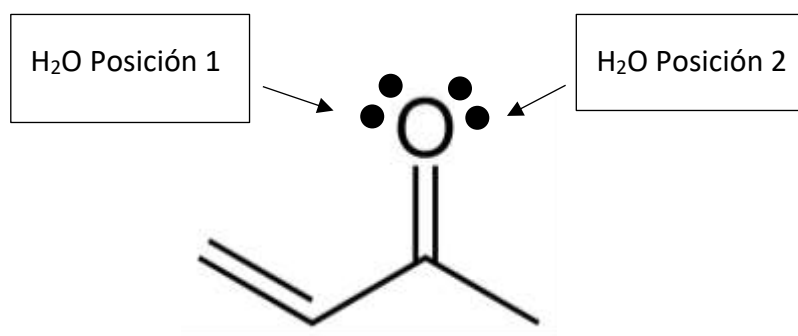


Figura 18 Posibles configuraciones relativas de la molécula de agua y la MVC

La formación del monohidrato se basa en el establecimiento de un enlace de hidrógeno intermolecular OH...O entre la molécula de agua, que es el dador de protones y el átomo de oxígeno de la MVC, que es el aceptor. La interacción de la molécula de agua con los dos pares solitarios no equivalentes del átomo de oxígeno de la MVC (Figura 18) da lugar a cuatro posibles conformaciones (Figura 19-22) que constituyen la superficie de energía potencial en un intervalo de energías de 230 cm<sup>-1</sup>. Estas estructuras fueron optimizadas mediante el

método ab initio MP2 con la base de funciones 6-311++G(d,p) implementado en el paquete de programas Gaussian09 y se muestran en la Figura (19-22).

Metil vinil cetona antiperiplanar en dos conformaciones diferentes:

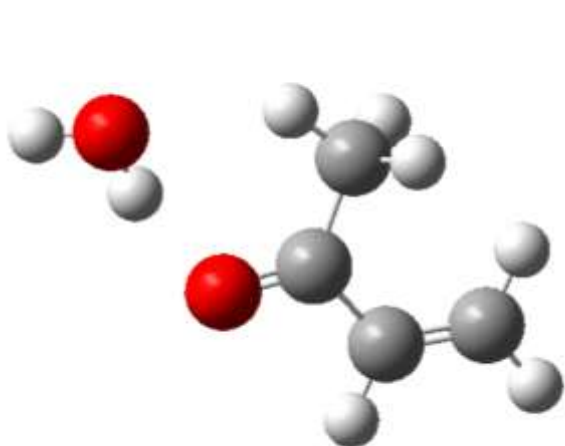


Figura 19 ap-w1

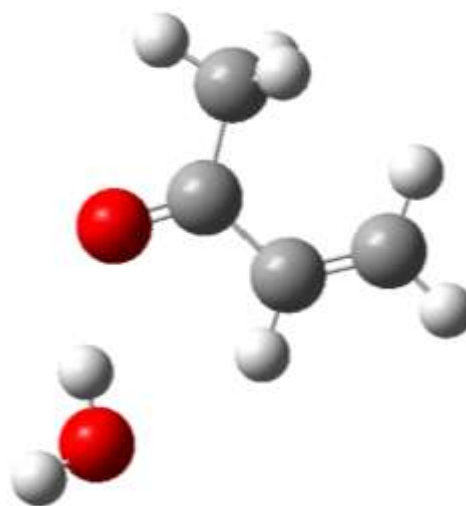


Figura 20 ap-w2

Metil vinil cetona sinperiplanar con agua en dos conformaciones diferentes:

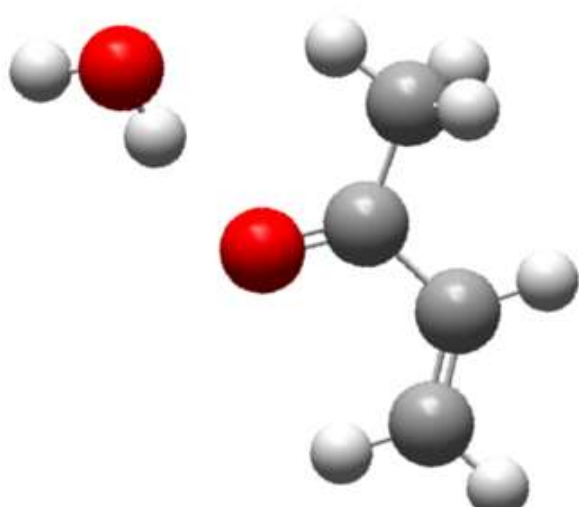


Figura 21 sp-w1

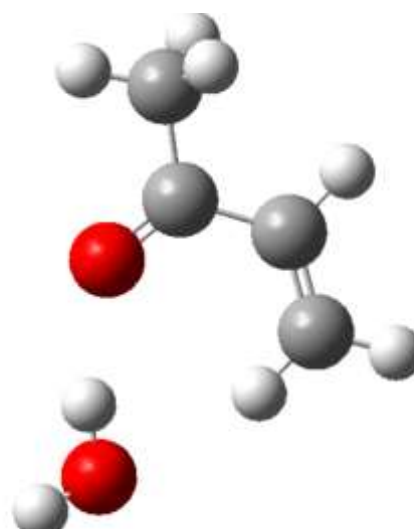


Figura 22 sp-w2

Los parámetros espectroscópicos teóricos (constantes de rotación, momentos dipolares), así como las energías relativas de los conformeros se encuentran recogidos en la Tabla 1. Como se puede observar, todos los conformeros tienen geometrías próximas al caso límite del trompo simétrico prolata y sus constantes de rotación (B y C) se pueden agrupar en dos familias atendiendo a las posiciones relativas del agua 1 y 2 (Figura 18).

El método de cálculo empleado fue MP2, y la base, 6-311G++ (d,p)

Los parámetros teóricos se recogen en la siguiente tabla:

Tabla 1 Parámetros teóricos con método de cálculo MP2

	Ap-w1	Ap-w2	Sp-w1	Sp-w2
<b>A (MHz)</b>	8619,5	4362,1	6694,1	4658,9
<b>B (MHz)</b>	1445,8	1992,1	1565,5	1929,8
<b>C (MHz)</b>	1250,9	1381,5	1285,5	1378,9
<b><math>\kappa</math></b>	-0,95	-0,59	-0,89	-0,66
<b><math> \mu_a /D</math></b>	3,1	2,9	2,9	3,0
<b><math> \mu_b /D</math></b>	0,4	0,2	0,6	0,5
<b><math> \mu_c /D</math></b>	0,7	0,8	0,6	0,7
<b>E/h</b>	-306,9166	-306,9170	-306,9159	-306,9161
<b><math>\Delta E/cm^{-1}</math></b>	81	0	233	198
<b><math>E_e kJ/mol^{-1}</math></b>	-15,4	-15,6	-15,3	-15,8

A, B, C son las constantes de rotación;  $\kappa = (2B-A-C)/(A-C)$ ;  $\mu_a$ ,  $\mu_b$ ,  $\mu_c$  son los momentos dipolares; E es la energía de cada uno de los conformeros;  $\Delta E$  la energía relativa;  $E_e$  hace referencia a la energía de enlace, que es la diferencia de energía entre el dímero y los monómeros aislados.

Podemos observar que todas las constantes de rotación son diferentes, pero la B y C son similares. Esto se debe a que nuestra molécula es un trompo asimétrico cuasi prolata.

El complejo posee momentos dipolares en los tres ejes,  $\mu_a, \mu_b, \mu_c$ , el mayor de ellos es el a.

Los valores de las constantes de rotación teóricas y de las componentes de momento dipolar de los cuatro posibles conformeros se han utilizado para predecir su espectro de rotación en la región de 2 a 8 GHz y así, facilitar el análisis del mismo, detallado en el apartado siguiente. Para la predicción y visualización del espectro de rotación se ha utilizado el programa SPCAT (H. M. Pickett 1991)<sup>49</sup> y el paquete de programas AABS (Z.Kisiel 2005)<sup>29</sup> respectivamente.

## Espectro de rotación: análisis e identificación conformacional

El espectro de rotación de banda ancha recogido en el intervalo de frecuencias de 2 a 8 GHz se muestra en la (Figura 24). El espectro es muy denso con líneas dominantes que pertenecen fundamentalmente al monómero (Olena Zakharenko, R. A. 2017)<sup>46</sup> y dímero del agua. Una vez eliminadas, en el espectro resultante, de menor intensidad, se identificaron diferentes sets de transiciones de tipo  $\alpha$  de la rama R ( $J+1 \leftarrow J$ ) separados aproximadamente  $B+C$  próximos a un trompo asimétrico cuasi-prolata y consistentes con los espectros de rotación predichos para los cuatro conformeros del complejo MVC...agua.

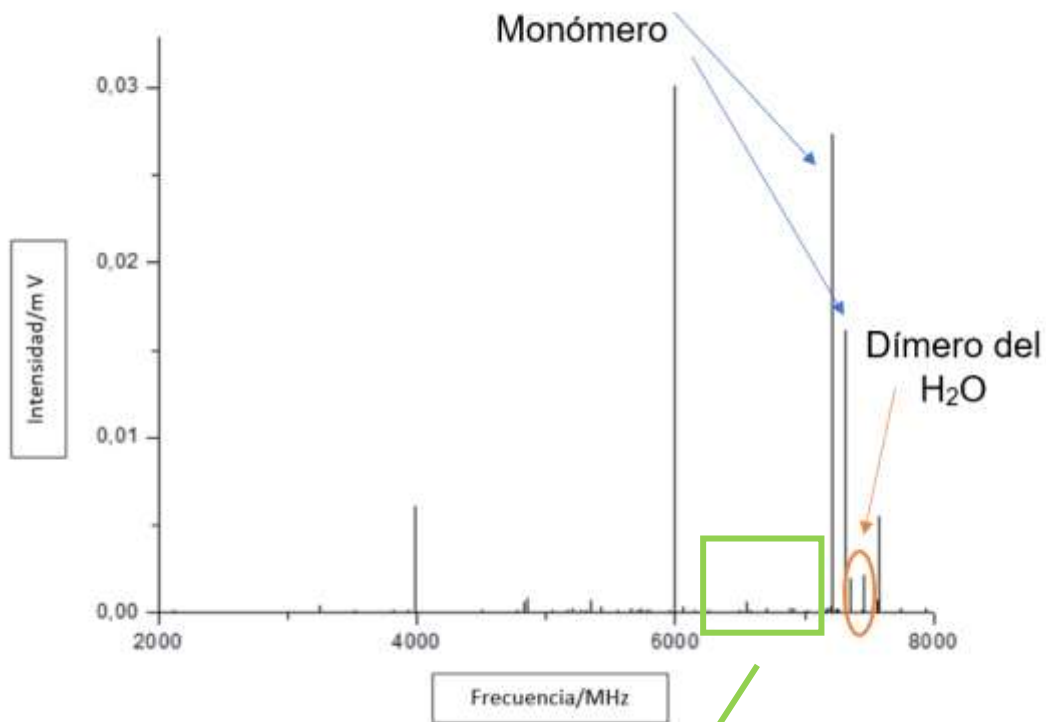


Figura 23 Espectro de rotación de banda ancha en el rango de 2-8 GHz

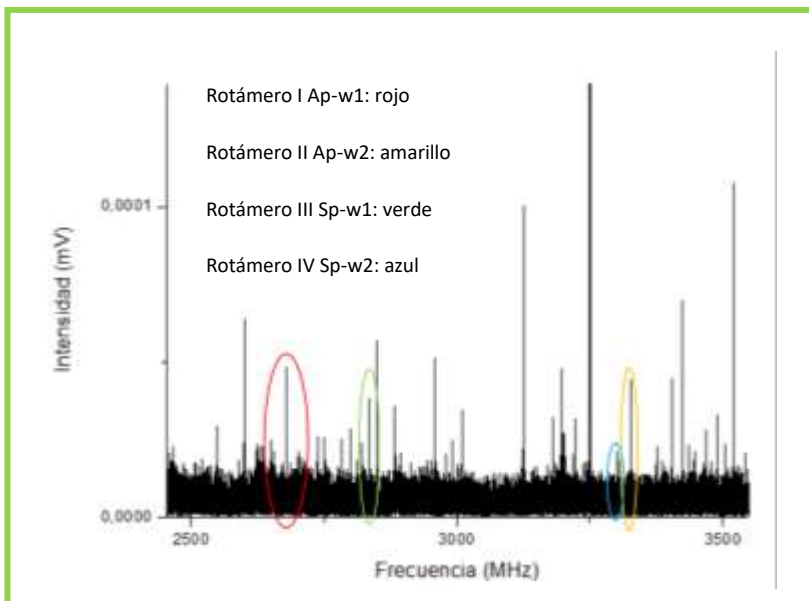


Figura 24 Transición de rotación 212 ← 111 de las cuatro especies observadas

En el espectro de la (Figura 24) podemos vislumbrar un espectro nítido, sin apenas ruido de fondo. Las frecuencias más intensas son las del monómero, que aparecen en la región de 6-8



GHz; en esa misma región también encontramos el dímero del agua, que se encuentra detallado en la (Figura 25).

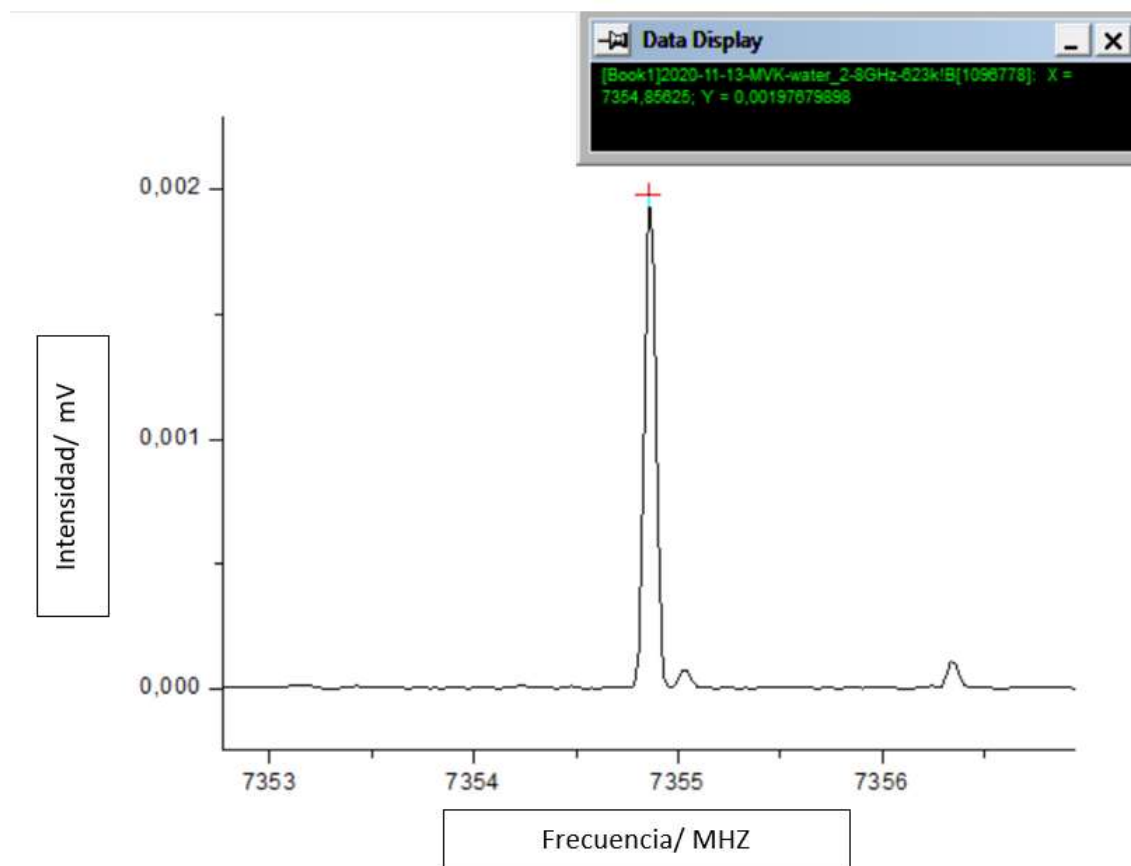


Figura 25 Transición de rotación correspondiente al dímero del agua.

Cada una de las transiciones se encuentra desdoblada en dos líneas que pueden ser atribuidas a los estados de torsión A y E originados por la rotación interna del grupo metilo (Figura 27). En algunos casos, la separación de las componentes A y E es tan pequeña (del orden de kHz) que las líneas no han podido resolverse.

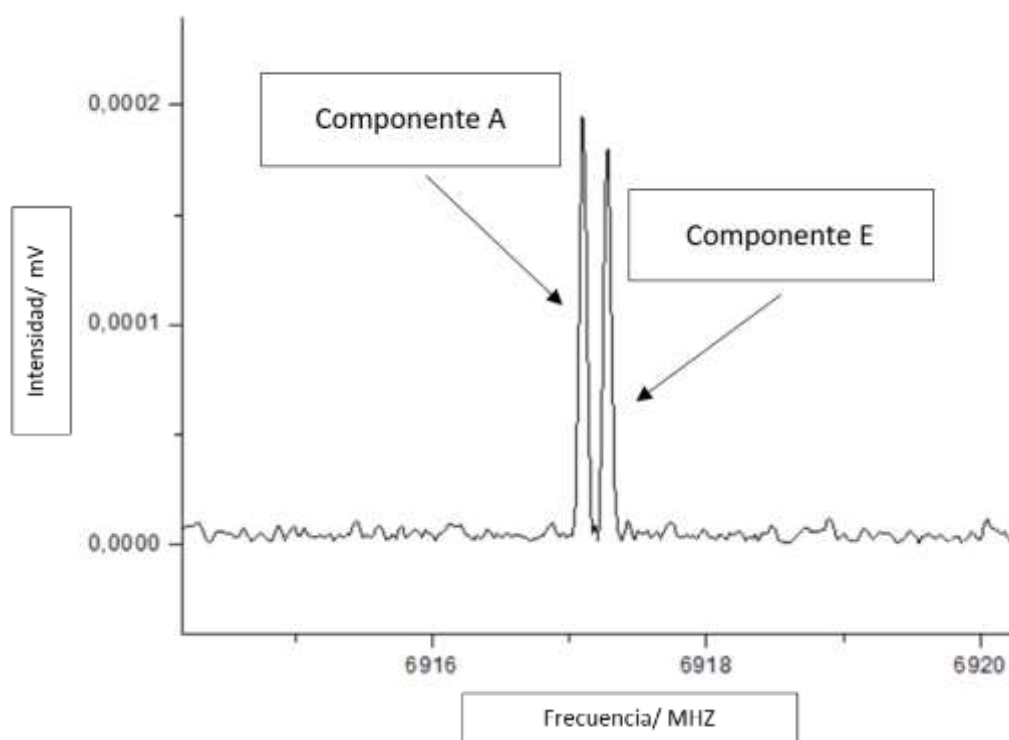


Figura 26 Componentes A y E producidos por la rotación interna

En una primera aproximación, se midieron los centros de frecuencias de las transiciones de tipo  $\alpha$  para los cuatro rotámetros y se ajustaron con el modelo del rotor rígido (H. M. Pickett 1991)<sup>49</sup> obteniendo unas primeras constantes de rotación experimentales.

En una segunda etapa, a partir de los ajustes iniciales y con el objetivo de medir más líneas y con mayor resolución, se hizo uso del espectrómetro de microondas Fabry-Pérot de alta resolución en el intervalo de frecuencias de 6 a 18 GHz. Las medidas finales de las frecuencias se encuentran recogidas en las Tablas 3-6. Un total de 13, 12, 13 y 11 transiciones de rotación de las especies ap-w1, ap-w2, sp-w1 y sp-w2, respectivamente, fueron analizadas con el modelo del rotor semirrígido de Watson (reducción A) en la representación  $I^r$  (Watson J. 1977)<sup>60</sup>

Tabla 2 Transiciones observadas experimentalmente para Ap-w2

J	K <sub>-1</sub>	K <sub>+1</sub>	J	K <sub>-1</sub>	K <sub>+1</sub>	Sym	Obs/MHz	Dif/MHz
2	1	1	1	1	0	A	7248,4543	-.0003
						E	7248,3234	-.0015
2	1	2	1	1	1	A	6062,3074	-.0084
						E	6062,3674	.0039
2	0	2	1	0	1	A	6559,2507	.0044
						E	6559,2016	.0031
3	0	3	2	0	2	A	9614,0796	.0018
						E	9614,0017	.0035
3	1	2	2	1	1	A	10806,7555	-.0005
						E	10806,6424	-.0019
4	0	4	3	0	3	A	12470,7204	-.0023
						E	12470,6154	.0024
5	0	5	4	0	4	A	15192,0534	-.0055
						E	15191,9349	.0016
1	0	1	0	0	0	A	3327,7204	.0086
						E	3327,6801	-.0098
5	1	5	4	1	4	A	14824,2775	.0045
						E	14824,2238	-.0004

4	1	3	3	1	2	A	14272,0452	-.0007
						E	14271,8961	.0012
4	1	4	3	1	3	A	11958,2854	-.0004
						E	11958,2442	-.0007
3	1	3	2	1	2	A	9037,5087	-.0011
						E	9037,4911	-.0018
3	1	3	2	1	2	A	9037,5087	-.0011
						E	9037,4911	-.0018

J,  $K_{+1}$  y  $K_{-1}$  hacen referencia a los números cuánticos de las transiciones, Sym nos indica si es la componente A o E, obs es la frecuencia de la transición y diff, la diferencia entre la frecuencia observada y la calculada.

Tabla 3 Transiciones observadas experimentalmente para Ap-w1

J	$K_{-1}$	$K_{+1}$	J	$K_{-1}$	$K_{+1}$	Sym	obs/MHz	diff/MHz
2	1	1	1	1	0	A	5549,9863	-.0027
						E	5549,7247	-.0014
1	0	1	0	0	0	A	2679,3296	.0041
						E	2679,2700	.0045
2	0	2	1	0	1	A	5354,9131	.0021
						E	5354,7948	.0015
3	1	3	2	1	2	A	7748,5844	.0006
						E	7748,5163	-.0034

3	0	3	2	0	2	A	8023,0271	.0009
						E	8022,8565	.0007
3	1	2	2	1	1	A	8322,5886	-.0005
						E	8322,3072	-.0019
4	0	4	3	0	3	A	10679,9906	.0016
						E	1067,97723	-.0006
5	0	5	4	0	4	A	13322,2609	.0018
						E	13322,0045	-.0020
6	0	6	5	0	5	A	15946,6099	.0025
						E	15946,3261	-.0030
4	1	4	3	1	3	A	10327,1427	.0011
						E	10327,0327	-.0047
4	1	3	3	1	2	A	11092,2503	-.0020
						E	11091,9054	.0033
5	1	5	4	1	4	A	12902,0094	-.0026
						E	12902,1501	.0051
5	1	4	4	1	3	A	13857,4696	.0042
						E	13857,8890	-.0041

J,  $K_{+1}$  y  $K_{-1}$  hacen referencia a los números cuánticos de las transiciones, Sym nos indica si es la componente A o E, obs es la frecuencia de la transición y diff, la diferencia entre la frecuencia observada y la calculada.

Tabla 4 Transiciones observadas experimentalmente para Sp-w1

J	K <sub>-1</sub>	K <sub>+1</sub>	J	K <sub>-1</sub>	K <sub>+1</sub>	Sym	obs/MHz	diff/MHz
1	0	1	0	0	0	A	2835,7918	.0018
						E	2835,6875	-.0021
2	0	2	1	0	1	A	5660,6102	.0011
						E	5660,4169	.0010
2	1	1	1	1	0	A	5951,1579	.0009
						E	5950,4659	.0031
2	1	2	1	1	1	A	5391,9270	-.0010
						E	5392,2574	.0039
3	1	3	2	1	2	A	8081,1424	-.0001
						E	8081,0972	-.0051
3	0	3	2	0	2	A	8463,5992	.0007
						E	8463,3255	-.0011
3	1	2	2	1	1	A	8919,7079	-.0023
						E	8919,2011	-.0008
4	0	4	3	0	3	A	11234,4533	-.0005
						E	11234,1221	-.0011
4	1	4	3	1	3	A	10762,6319	.0037
						E	10762,4822	.0001

4	1	3	3	1	2	A	11879,4515	-.0016
						E	11878,8780	.0008
5	1	5	4	1	4	A	13434,2108	.0043
						E	13434,4047	-.0054
5	0	5	4	0	4	A	13964,4572	.0025
						E	13964,0868	-.0017
5	1	4	4	1	3	A	14826,8098	.0013
						E	14826,1261	-.0004

J,  $K_{+1}$  y  $K_{-1}$  hacen referencia a los números cuánticos de las transiciones, Sym nos indica si es la componente A o E, obs es la frecuencia de la transición y diff, la diferencia entre la frecuencia observada y la calculada.

Tabla 5 Transiciones observadas experimentalmente para Sp-w2

J	$K_{-1}$	$K_{+1}$	J	$K_{-1}$	$K_{+1}$	Sym	obs/MHz	diff/MHz
2	1	2	1	1	1	A	6026,6438	.0001
						E	6026,9563	.0034
2	0	2	1	0	1	A	6501,7506	-.0025
						E	6501,6746	.0022
2	1	1	1	1	0	A	7129,9563	-.0071
						E	7129,5312	.0042
3	1	3	2	1	2	A	8994,9817	-.0038
						E	8995,0157	.0005

3	0	3	2	0	2	A	9570,4426	-.0002
						E	9570,3027	.0011
3	1	2	2	1	1	A	10643,2149	-.0005
						E	11918,0830	-.0002
4	1	4	3	1	3	A	11918,1323	.0009
						E	12465,4868	.0002
4	0	4	3	0	3	A	12465,6931	-.0013
						E	14084,6012	-.0065
4	1	3	3	1	2	A	14084,8768	.0056
						E	14793,6025	-.0017
5	1	5	4	1	4	A	14793,6992	.0015
						E	15221,9805	-.0019
5	0	5	4	0	4	A	15222,2390	.0025

J,  $K_{+1}$  y  $K_{-1}$  Hacen referencia a los números cuánticos de las transiciones, Sym nos indica si es la componente A o E , obs es la frecuencia de la transición y diff, la diferencia entre la frecuencia observada y la calculada.

El ajuste global de las componentes A y E se realizó utilizando el programa XIAM (Hartwig & Dreizler 1996)<sup>26</sup> basado en el método de ejes combinados introducido por (Woods 1966)<sup>62</sup> y dio lugar a las constantes de rotación experimentales y parámetros de rotación interna finales que se muestran en la (Tabla 6). No se pudo medir ninguna transición de tipo *b* o *c* debido fundamentalmente a los valores más pequeños de los momentos dipolares *b* y *c* predichos (Tabla 1) y a la débil intensidad del espectro.



Tabla 6 Parámetros espectroscópicos experimentales del complejo MVK-W

	Rotámetro I (ap-w1)	Rotámetro II (ap-w2)	Rotámetro III (sp-w1)	RotámetroIV (sp-w2)
<b>A/MHz</b>	8711,95 (27)	4383,57 (17)	6766,47 (19)	4605,49 (24)
<b>B/MHz</b>	1435,30513 (88)	1960,4041 (16)	1557,64951(82)	1920,4196 (14)
<b>C/MHz</b>	1243,98409 (81)	1367,3003(11)	1278, 08010(74)	1368,73780 (91)
<b>κ</b>	-0,94876	-0,60673	-0,89812	-0,65911
<b>N</b>	26	24	26	22
<b>σ/kHz</b>	3,3	4,8	3,0	4,0
<b>Δ<sub>J</sub>/kHz</b>	0,6436 (73)	1,598 (21)	0,568 (10)	0,799 (25)
<b>δ<sub>J</sub>/kHz</b>	0,0809 (93)	0,545 (19)	0,0600 (81)	0,232 (17)
<b>V<sub>3</sub>/cm<sup>-1</sup></b>	389,80 (43)	418,5 (17)	349,59 (26)	360,00 (34)

A, B, C son las constantes de rotación; N hace referencia al número de componentes totales (transiciones A y E),  $\kappa = (2B - A - C) / (A - C)$  es el parámetro de Ray,  $\sigma$  es la desviación estándar,  $\Delta_J$  y  $\delta_J$  son constantes de distorsión centrífuga y  $V_3$  la barrera de rotación interna.

La asignación de cada una de las especies observadas a una especie particular se realiza mediante la comparación de las constantes de rotación experimentales y teóricas (Tabla 7). De esta forma, los rotámeros **I, II, III y IV** pudieron ser asignados a los conformeros **ap-w1, ap-w2, sp-w1 y sp-w2**, respectivamente. Factores de escala en el rango de 0.98 a 1.01 hacen coincidir los valores *ab initio* de las constantes de rotación con los valores experimentales, confirmando la consistencia global de la asignación. Además, los valores de las componentes del momento dipolar sirven como una segunda prueba para confirmar dicha asignación. La potencia de microondas aplicada para una polarización óptima de las transiciones de rotación es consistente con los valores predichos de los componentes del momento dipolar eléctrico para cada especie. Finalmente, la estructura fina de rotación interna, a pesar de que añade una complicación al análisis del espectro, constituye una herramienta adicional en la identificación inequívoca de las diferentes especies observadas. Los dobletes A-E observados para cada especie son consistentes con los predichos por el programa XIAM.

Tabla 7 Identificación conformacional, comparativa de valores teóricos y experimentales

	Ap-w1 teórico	Ap-w2 teórico	Sp-w1 teórico	Sp-w2 teórico	Ap-w1 experimental	Ap-w2 experimental	Sp-w1 experimental	Sp-w2 experimental
<b>A (MHz)</b>	8619,5	4362,1	6694,1	4658,9	4383,57 (17)	6766,47 (19)	4605,49 (24)	4383,57 (17)
<b>B (MHz)</b>	1445,8	1992,1	1565,5	1929,8	1960,4041 (16)	1557,64951(82)	1920,4196 (14)	1960,4041 (16)
<b>C (MHz)</b>	1250,9	1381,5	1285,5	1378,9	1367,3003(11)	1278,08010(74)	1368,73780 (91)	1367,3003(11)

A, B, C son las constantes de rotación

Las abundancias conformacionales relativas de las especies observadas fueron estimadas mediante la medida de las intensidades de un set común de tres transiciones de tipo *a* del espectro de banda ancha y corregidas (normalizadas) por el cuadrado de la componente de momento dipolar *a*, debido a que en nuestro experimento la intensidad de las líneas es proporcional a  $\mu_i^2$ . Las abundancias relativas son: ap-w2 > ap-w1 > sp-w1 > ap-w1 = 1 > 0.8 > 0.3 > 0.2 en concordancia con las energías predichas utilizando el nivel de teoría MP2/6-311++G(d,p). Las dos especies más abundantes presentan la conformación *ap*, que son también las más abundantes para el monómero MVC.

## DISCUSIÓN

Se han observado las cuatro conformaciones posibles del complejo MVC···H<sub>2</sub>O optimizadas mediante el nivel de teoría MP2/6-311++G(d,p) (Tabla de coordenadas cartesianas de los conformeros en Anexos). Los valores experimentales de las constantes de rotación son comparables a los predichos, con errores relativos dentro del 1.6%. Las estructuras *ab initio* son, por tanto, una buena descripción de las estructuras de los conformeros del complejo MVC···H<sub>2</sub>O representadas en la Figura 28-29.

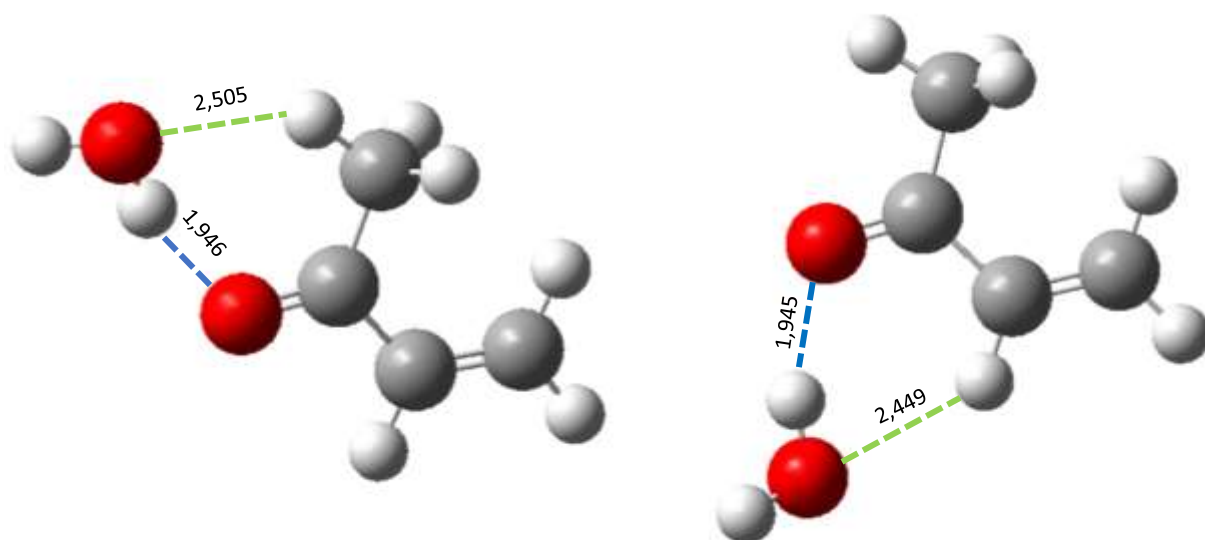


Figura 27 Interacciones intermoleculares OH···O (azul) y CH···O (verde) del complejo MVC-H<sub>2</sub>O medidas en Å para ap-w1 y apw2 respectivamente

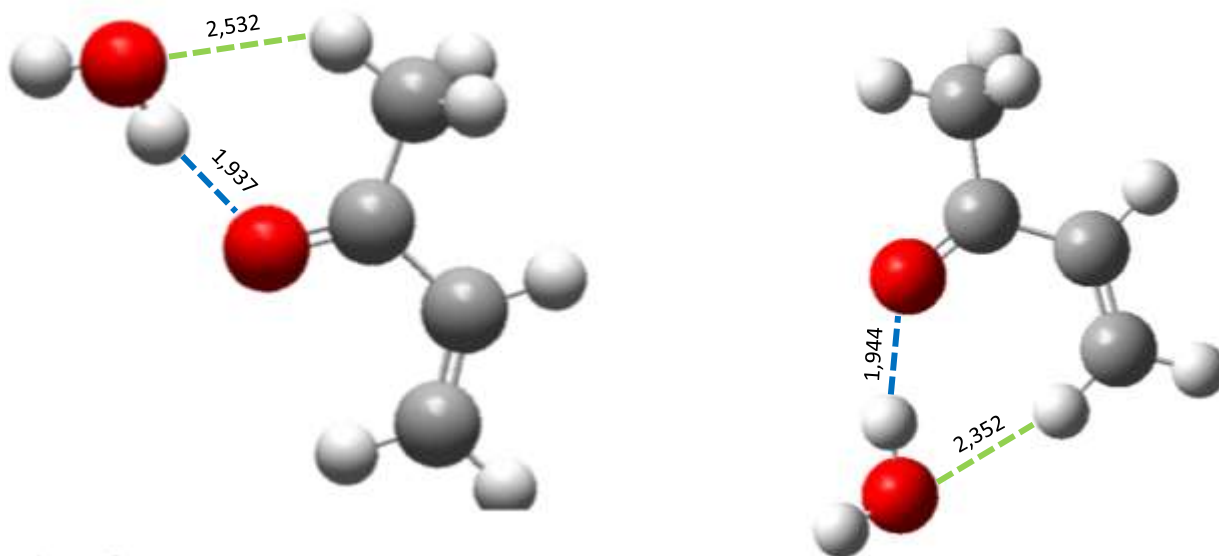


Figura 28 Interacciones intermoleculares OH...O (azul) y CH...O (verde) del complejo MVC-H<sub>2</sub>O medidas en Å para sp-w1 y sp-w2 respectivamente

En todas las configuraciones, el agua se une al átomo de oxígeno de la MVC mediante el enlace de hidrógeno intermolecular O-H...O con el agua actuando como dador y el oxígeno del carbonilo de la MVC como aceptor. Todos ellos presentan, además, interacciones secundarias de enlace de hidrógeno C-H...O entre el hidrógeno del grupo metilo y el átomo de oxígeno del agua en la posición 1 (ap-w1, sp-w1) y, el hidrógeno de uno de los carbonos del grupo vinilo y el átomo de oxígeno del agua en la posición 2 (ap-w2, sp-w2) (Figuras 28, 29). La presencia de enlaces de hidrógeno secundarios es consistente con la disposición no lineal de los átomos que forman el enlace de hidrógeno principal O-H...O con valores (MP2) de 162.5°, 160.4°, 164.0° y 164.9° para los conformeros ap-w1, ap-w2, sp-w1 y sp-w2, respectivamente. Las distancias teóricas más cortas de los enlaces de hidrógeno C-H...O se corresponden con los complejos en los que la entrada del agua se realiza por la posición 2 (ap-w2, sp-w2). Este hecho es consistente con las energías de enlace predichas en la Tabla 1 en las que la entrada del agua en la posición 2 es algo más favorable y con la mayor abundancia del conformero ap-w2 en la expansión supersónica. Sin embargo, no es consistente con la abundancia de los otros conformeros en la expansión, en la que otros factores deberían tenerse en cuenta.

El análisis de los dobletes A-E de rotación interna ha permitido determinar las alturas de las barreras de rotación interna  $V_3$  para las cuatro especies observadas (Tabla 6). Estos valores

son comparables, aunque ligeramente menores, con los determinados también experimentalmente (Olena Zakharenko, R. A. 2017)<sup>46</sup> para los confórmeros *ap* (443.236 (78)  $\text{cm}^{-1}$ ) y *sp* (385.28 (30)  $\text{cm}^{-1}$ ) de la MVC. La estabilización parcial inducida por los enlaces de hidrógeno del agua en el complejo es mayor en el estado de transición que en el mínimo y, en consecuencia, la barrera  $V_3$  del complejo es menor que en el caso del monómero (Cabezas C. 2018)<sup>8</sup>. Por otra parte, las barreras  $V_3$  de los complejos con el agua en la posición 2 son ligeramente mayores que sus análogos con el agua en la posición 1. Esto puede deberse fundamentalmente a las interacciones secundarias. En la posición 1, uno de los hidrógenos del grupo metilo interacciona con el oxígeno del agua, sin embargo, para el caso del agua en la posición 2 el grupo metilo no interviene. Por otra parte, la no observación de dobletes asociados al intercambio de hidrógenos del agua puede tomarse como una indicación de que la molécula de agua está firmemente unida a la MVC.

En resumen, los cuatro confórmeros observados para el complejo  $\text{MVC}\cdots\text{H}_2\text{O}$  muestran la habilidad que tiene el agua para interactuar con la MVC. El comportamiento dinámico del agua puede jugar un papel importante en los procesos atmosféricos compitiendo con otros oxidantes atmosféricos por unirse a la MVC. Nuestros resultados muestran que el agua interacciona preferentemente con la conformación *ap* de la MVC. Estudios posteriores sobre la reactividad de la  $\text{MVC}\cdots\text{H}_2\text{O}$  asociada a una determinada conformación pueden ser esenciales para mejorar el poder predictivo de los modelos de la química atmosférica.

## Conclusiones

1. En este proyecto se ha generado por primera vez el complejo de la molécula de metil vinil cetona con agua en jet supersónico y caracterizado por espectroscopía de microondas de alta resolución con transformada de Fourier. El intervalo de frecuencias del primer espectrómetro fue de 2-8 GHz y con un segundo espectrómetro alcanzamos los 18 GHz. Los resultados aportados en este trabajo contribuyen a complementar los estudios previos sobre la metil vinil cetona en la atmósfera.
2. Para cada uno de los cuatro complejos se han determinado sus constantes de rotación, rotación interna del grupo metilo, e interacciones intermoleculares.
3. Empleando diferentes métodos de cálculo DFT y *ab initio* se ha realizado el análisis del espectro de rotación. La comparación de las constantes de rotación experimental con las teóricas constata la validez de los modelos teóricos.

Un análisis más detallado del espectro de rotación permitirá en un futuro determinar experimentalmente más parámetros y mejorar el resultado de los existentes. Esto nos permitirá arrojar más información sobre el comportamiento de este tipo de complejos en la atmósfera. Se pretenden realizar estudios sustituyendo los hidrógenos de la molécula de agua por deuterio y los oxígenos 16 por oxígeno 18, para conocer con precisión la posición de la molécula de agua en el complejo. En resumen, estas primeras experiencias abren nuevas perspectivas para el estudio espectroscópico de moléculas de interés atmosférico, aportando información relevante sobre su estructura, propiedades moleculares e interacción.

## Bibliografía

1. Alemán, C., & Muñoz-Guerra, S. (2003). Aplicaciones de los métodos computacionales al estudio de la estructura y propiedades de polímeros. *Polímeros*, 13(4), 250–264.
2. Atkins, P. F. (2005). *Molecular Quantum Mechanics*. Estados Unidos: Oxford University.
3. Avilés Moreno J. R., F. Partal Ureña, J. J. López González and T. R. Huet, (2009), Conformational Flexibility in Terpenes, *Chem.Phys. Lett* vol 473, 17–20.
4. Avilés Moreno J. R., T. R. Huet and J. J. López González, (2013), Conformational Flexibility in Hydrated Sugars: the Glycolaldehyde–Water Complex, *Struct. Chem* vol 24, 1163–1170.
5. Barraez, D. (2015). Clasificación y funcionamiento de bombas centrífugas. <https://es.slideshare.net/GUSTAVOUFT/clasificacin-y-funcionamiento-de-bombas-centrifuga-0407>
6. Blanco, S.; López, J. C.; Maris, A. Terpenoids: Shape and Non-Covalent Interactions. The Rotational Spectrum of: Cis -Verbenol and Its 1:1 Water Complex. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020, 22, 5729– 5734, DOI: 10.1039/D0CP00086H
7. Bowles, A. J.; George, W. O.; Maddams, W. F. (1969) Conformations of Some  $\alpha\beta$ -Unsaturated Carbonyl Compounds. Part I. Infrared Spectra of Acraldehyde, Crotonaldehyde, Methyl Vinyl Ketone, and Ethylideneacetone. *J. Chem. Soc.* vol 0, 810–818

8. Cabezas C., Y. Endo, (2018) The reactivity of the Criegee intermediate CH<sub>3</sub>CHOO with water probed by FTMW spectroscopy J. Chem. Phys. Vol 148, 014308
9. Cheung, K.; Guo, H.; Ou, J. M.; Simpson, I. J.; Barletta, B.; Meinardi, S.; Blake, D. R. (2014) Diurnal Profiles of Isoprene, Methacrolein and Methyl Vinyl Ketone at an Urban Site in Hong Kong. Atmos. Environ. Vol 84, 323–331
10. Chrayteh M., P. Dréan and T. R. Huet J., (2017) Structure determination of myrtenal by microwave spectroscopy and quantum chemical calculations, Mol. Spectrosc vol 147, 22-28.
11. Chrayteh, M.; Huet, T. R.; Dréan, P. (2020) Gas-Phase Hydration of Perillaldehyde Investigated by Microwave Spectroscopy Assisted by Computational Chemistry. J. Phys. Chem. vol 124, 6511– 6520, DOI: 10.1021/acs.jpca.0c04097
12. Chrayteh, M.; Huet, T. R.; Dréan, P. (2020) Microsolvation of Myrtenal Studied by Microwave Spectroscopy Highlights the Role of Quasi-Hydrogen Bonds in the Stabilization of Its Hydrates. J. Chem. Phys. vol 153, 104304, DOI: 10.1063/5.0019957
13. Chrayteh, M.; Savoia, A.; Huet, T. R.; Dréan, P.(2020) Microhydration of Verbenone: How the Chain of Water Molecules Adapts Its Structure to the Host Molecule. Phys. Chem. Chem. Phys. vol 22, 5855– 5864, DOI: 10.1039/C9CP06678K
14. Conley, R. T. (1979). Espectroscopía infrarroja. Alhambra.



15. Cooke, S. A., & Ohring, P. (2013). Decoding Pure Rotational Molecular Spectra for Asymmetric Molecules. *Journal of Spectroscopy*, 2013, 1–10. <https://doi.org/10.1155/2013/698392>
16. David Ardilla Zapata, R. O. (noviembre - diciembre 2009). La química de la radiación de microondas. *Técnica Industria*, Vol 286 pag 55-58.
17. Dixon, R. N. (1967). *Espectroscopía y estructura*. Alhambra, SA.
18. Durig, J. R.; Little, T. S. (1981) Conformational Barriers to Internal Rotation and Vibrational Assignment of Methyl Vinyl Ketone. *J. Chem.Phys.*Vol 75, 3660–3668)
19. Elias M. Neeman et al., J. R. Avilés Moreno and T. R. Huet, *J. Chem. Phys.* 2017, 147, 214305.
20. Elijah G. Schnitzler, C. B. (2016). Contrasting Effects of Water on the Barriers to Decarboxylation of Two Oxalic Acid Monohydrates: A Combined Rotational Spectroscopic and Ab Initio Study. *ACS publications*, 1143–1147.
21. Engel, t. R. (2006). *Química Física*. España: Pearson Education.
22. Fortunat Joos, F., Prentice, I. C., Sitch, S., Meyer, R., Hooss, G., Plattner, G. K., Gerber, S., & Hasselmann, K. (2001). Global warming feedbacks on terrestrial carbon uptake under the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) Emission Scenarios. *Global Biogeochemical Cycles*, 15(4), 891–907. <https://doi.org/10.1029/2000gb001375>

23. Foster, P. D.; Rao, V. M.; Curl, R. F., Jr. (1965) Microwave Spectrum of Methyl Vinyl Ketone. *J. Chem. Phys.* vol 43, 1064–1066.
24. Fu, Y.; Liao, H. (2012) Simulation of the Interannual Variations of Biogenic Emissions of Volatile Organic Compounds in China: Impacts on Tropospheric Ozone and Secondary Organic Aerosol. *Atmos. Environ.* Vol 59, 170–185.
25. H.Guenther, F. (September–October 2006). Cortical interactions underlying the production of speech sounds. *Journal of Communication Disorders*, Pages 350-365.
26. Hartwig, H., & Dreizler, H. (1996). The Microwave Spectrum of trans-2,3-Dimethyloxirane in Torsional Excited States. *Zeitschrift für Naturforschung A*, 51(8), 923–932.
27. Hollas, J. (2004). *Modern Spectroscopy*. UK: Wiley.
28. Kisiel Z., O. Desyatnyk, E. Białkowska-Jaworska and L. Pszczółkowski. (2003), The structure and electric dipole moment of camphor determined by rotational spectroscopy, *Phys. Chem* vol 5, 820–826.
29. Kisiel Z, L.Pszczolkowski, I.R.Medvedev, M.Winnewisser, F. C. De Lucia, E. Herbst, (2005) *J.Mol.Spectrosc.* vol 233,231-243
30. Koch, W., & Holthausen, M. C. (2001). *A Chemist's Guide to Density Functional Theory* (2nd ed., Vol. 1). Wiley-Vch.
31. Levine, I. (1975). *Molecular Spectroscopy*. Estados Unidos: John Wiley & Sons.

32. Levine, I. N. (2005). Físicoquímica. McGraw Hill.
33. Levine, I. N., Rodríguez, A. R., Pascual, A. B., & Román, J. Z. (2001). Química cuántica. Pearson Educación.
34. Loru D., M. A. Bermúdez and M. E. Sanz, J. (2016) Structure of fenchone by broadband rotational spectroscopy Chem. Phys. Vol 145.
35. Loru, D., Quesada-Moreno, M. M., Avilés-Moreno, J. R., Jarman, N., Huet, T. R., López-González, J. J., & Sanz, M. E. (2017). Conformational Flexibility of Limonene Oxide Studied By Microwave Spectroscopy. ChemPhysChem, vol 18, 274-280. DOI: 10.1002/cphc.201600991
36. Kanakidou, M., Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., Barnes, I., Dentener, F. J., Facchini, M. C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C. J., Swietlicki, E., Putaud, J. P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G. K., Winterhalter, R., Myhre, C. E. L., Tsigaridis, K., . . . Wilson, J. (2005). Organic aerosol and global climate modelling: a review. Atmospheric Chemistry and Physics, 5(4), 1053–1123. <https://doi.org/10.5194/acp-5-1053-2005>
37. Maroto, E. S. (18 de Enero de 2021). Química Computacional-UA. Obtenido de <https://web.ua.es/cuantica/docencia/pdf/QC.pdf>
38. Martínez, I. N. (16 de 3 de 2014). Rotor Rígido - UPRH. Obtenido de [http://www.uprh.edu/inieves/QF\\_42/9\\_Rotor\\_Rigido\\_P\\_S.pdf](http://www.uprh.edu/inieves/QF_42/9_Rotor_Rigido_P_S.pdf)

39. Matsunaga, S. N.; Wiedinmyer, C.; Guenther, A. B.; Orlando, J. J.; Karl, T.; Toohey, D. W.; Greenberg, J. P.; Kajii, Y. (2005) Isoprene Oxidation Products Are a Significant Atmospheric Aerosol Component. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* Vol 5, 11143–11156.
40. Mhamad Chrayteh, A. S. (2020). Microhydration of verbenone: how the chain of water molecules adapts its structure to the host molecule. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol 22, 5855-5864.
41. Neeman E. M., J.R. Avilés Moreno and T. R. Huet, (2017) The gas phase structure of  $\alpha$ -pinene, a main biogenic volatile organic compound. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017, 19, 13819-13827.
42. Neeman E. M., Dréan, P. and Huet, T. R. (2016) The structure and molecular parameters of camphene determined by Fourier transform microwave spectroscopy and quantum chemical calculations *J. Mol. Spectrosc.* Vol. 322, 50-54.
43. Neill J. L., S. S.-V. (2011). Rotational Spectroscopy of Iododenzene and Iodobenzene-Neon with a direct digital 2-8 GHz chirped pulse Fourier transform microwave spectrometer".
44. Jaan Laane H. (2018). Vibrational Potential Energy Surfaces in Ground and Excited Electronic States. *Frontiers and Advances in Molecular Spectroscopy.*
45. Oelichmann, H.-J.; Bougeard, D.; Schrader, B. (1981) Coupled Calculation of Vibrational Frequencies and Intensities: Part VI. IR and Raman Spectra of Crotonaldehyde, Methacrolein and Methyl Vinylketone. *J. Mol. Struct.* vol 77, 179–194.

46. Olena Zakharenko, R. A. (2017). Conformational Landscape and Torsion–Rotation–Vibration Effects in the Two Conformers of Methyl Vinyl Ketone, a Major Oxidation Product of Isoprene. *The journal of physical chemistry*, 6420-6428.
47. Pérez, C.; Krin, A.; Steber, A. L.; López, J. C.; Kisiel, Z.; Schnell, M. (2016) Wetting Camphor: Multi-Isotopic Substitution Identifies the Complementary Roles of Hydrogen Bonding and Dispersive Forces. *J. Phys. Chem. Lett.* Vol 7, 154– 160, DOI: 10.1021/acs.jpcllett.5b02541
48. Perez, I. (2014). Bomba Rotativa VE. <http://escueladeltrabajo.net/bomrotve.pdf>
49. Pickett H. M., (1991) The fitting and prediction of vibration-rotation spectra with spin interactions, *J. Mol. Spectrosc.* vol, 148, 371-377
50. Pitzer, R. M., & Lipscomb, W. N. (1963). Calculation of the Barrier to Internal Rotation in Ethane. *The Journal of Chemical Physics*, 39(8), 1995–2004. <https://doi.org/10.1063/1.1734572>
51. Rodríguez, A. R., & Román, J. Z. (2003). *Espectroscopía*. Pearson Educación.
52. San Fabián, E. (2021, 27 mayo). Cálculos Computacionales de Estructuras Moleculares. CCEM. <https://web.ua.es/cuantica/docencia/pdf/CCEM.pdf>
53. Schmitz D, V. A. Shubert, B. M. Giuliano and M. Schnell, J. (2014), The broadband microwave spectra of the monoterpenoids thymol and carvacrol: conformational landscape and internal dynamics, *Chem. Phys.*, vol 141, (034304-1-034304-9)

54. Schmitz D., V. A. Shubert, T. Betz and M. Schnell, 2015, Exploring the conformational landscape of menthol, menthone, and isomenthone: a microwave study, *Front. Chem.* vol 3, article 15, <https://doi.org/10.3389/fchem.2015.00015>
55. Seinfeld H., S. N. (Volume 26, September 1992,). Secondary organic aerosol formation and transport.
56. Seigneur, C (2007). "Investigative modeling of new pathways for secondary organic aerosol formation" by B. K. Pun and C. Seigneur. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*. Vol 7, 2199–2216
57. Shubert V. A., D. Schmitz, D. Patterson, J. M. Doyle and M. Schnell, *Angew.* (2014), Enantiomer Identification in Chiral Mixtures with Broadband Microwave Spectroscopy, *Chem.Int. Ed.*, vol 53, 1152 –1155.
58. Tielens, A. (2017). Interstellar Molecules, Spectroscopy of. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, 282–290.
59. Vaida, V. (2011). Water cluster mediated atmospheric chemistry. *The Journal of Chemical Physics*, vol. 135, 020901.
60. Watson J. K. G. Watson (1977), *Vibrational spectra and structure, A series of advances*, vol. 6, pp. 1-89).
61. Wilcox, D. S.; Shirar, A. J.; Williams, O. L.; Dian, B. C. (2011) Additional Conformer Observed in the Microwave Spectrum of Methyl Vinyl Ketone. *Chem. Phys. Lett.* vol 508, 10–16.

62. Woods, R. C. (1966), A General Program for the Calculation of Internal Rotation Splittings in Microwave Spectroscopy, J. Mol. Spectr., vol 21, 4-24

## Anexos

Coordenadas atómicas cartesianas del complejo MVC...agua a nivel MP2 con base 6-311++G(d,p)

Tabla A1: Conformer Ap-w1

Átomo	Número atómico	Coordenadas		
		X	Y	Z
1	6	-2.416658	0.253984	-0.020667
2	6	-1.085345	0.443320	0.004189
3	1	-3.114822	1.085018	-0.018465
4	1	-2.836750	-0.746395	-0.045071
5	1	-0.399092	-0.400295	0.001020
6	6	-0.429012	1.776071	0.037040
7	8	0.799525	1.830523	0.057953
8	6	-1.283610	3.023847	0.040123
9	1	-1.898410	3.056054	-0.864439
10	1	-1.957372	3.013659	0.902028
11	1	-0.645624	3.906573	0.080454
12	8	1.762732	4.536858	-0.200540
13	1	2.646249	4.689409	0.139633
14	1	1.630296	3.584334	-0.092068



Tabla A2: Ap-w2

Átomo	Número atómico	Coordenadas		
		X	Y	Z
1	6	-2.492216	0.284671	0.001419
2	6	-1.149454	0.370008	-0.010616
3	1	-3.128060	1.164507	0.011035
4	1	-2.985841	-0.681876	0.002480
5	1	-0.530866	-0.524228	-0.018608
6	6	-0.405386	1.655865	-0.010023
7	8	0.824753	1.649714	-0.012784
8	6	-1.171642	2.960489	-0.006357
9	1	-1.820381	3.023724	-0.884802
10	1	-1.804206	3.026017	0.883750
11	1	-0.461518	3.787242	-0.013191
12	8	1.854258	-1.036764	0.197564
13	1	2.711981	-1.192161	-0.202410
14	1	1.722928	-0.081670	0.111474

Tabla A3: Sp-w1

Átomos	Número atómico	Coordenadas		
		X	Y	Z
1	6	-2.437348	0.558943	0.036025
2	6	-1.105096	0.407781	-0.045792
3	1	-2.868516	1.555027	0.076001
4	1	-3.104251	-0.296347	0.061560
5	1	-0.654403	-0.581381	-0.076126
6	6	-0.188370	1.588065	-0.068631
7	8	-0.626350	2.732404	-0.131637
8	6	1.289165	1.285351	-0.005330
9	1	1.504149	0.721325	0.908687
10	1	1.561962	0.646110	-0.852088
11	1	1.876422	2.203429	-0.023587
12	8	1.454539	4.682499	0.268312
13	1	0.648651	4.170118	0.110857
14	1	1.247897	5.552469	-0.078045

Tabla A4: Sp-w2

Átomo	Número atómico	Coordenadas		
		X	Y	Z
1	6	0.457083	1.803780	0.063447
2	6	-0.740601	1.204023	-0.056031
3	1	1.370772	1.229905	0.184999
4	1	0.536521	2.885993	0.032638
5	1	-1.646302	1.795576	-0.170351
6	6	-0.903983	-0.278654	-0.006524
7	8	0.047708	-1.050864	0.025642
8	6	-2.328103	-0.783706	0.009868
9	1	-2.858338	-0.363743	0.871108
10	1	-2.848652	-0.442720	-0.891399
11	1	-2.341365	-1.872541	0.057821
12	8	2.889844	-0.546316	-0.077193
13	1	1.981565	-0.877966	-0.066816
14	1	3.399005	-1.249715	0.329846

Espectros adicionales de la transición 202 ← 101

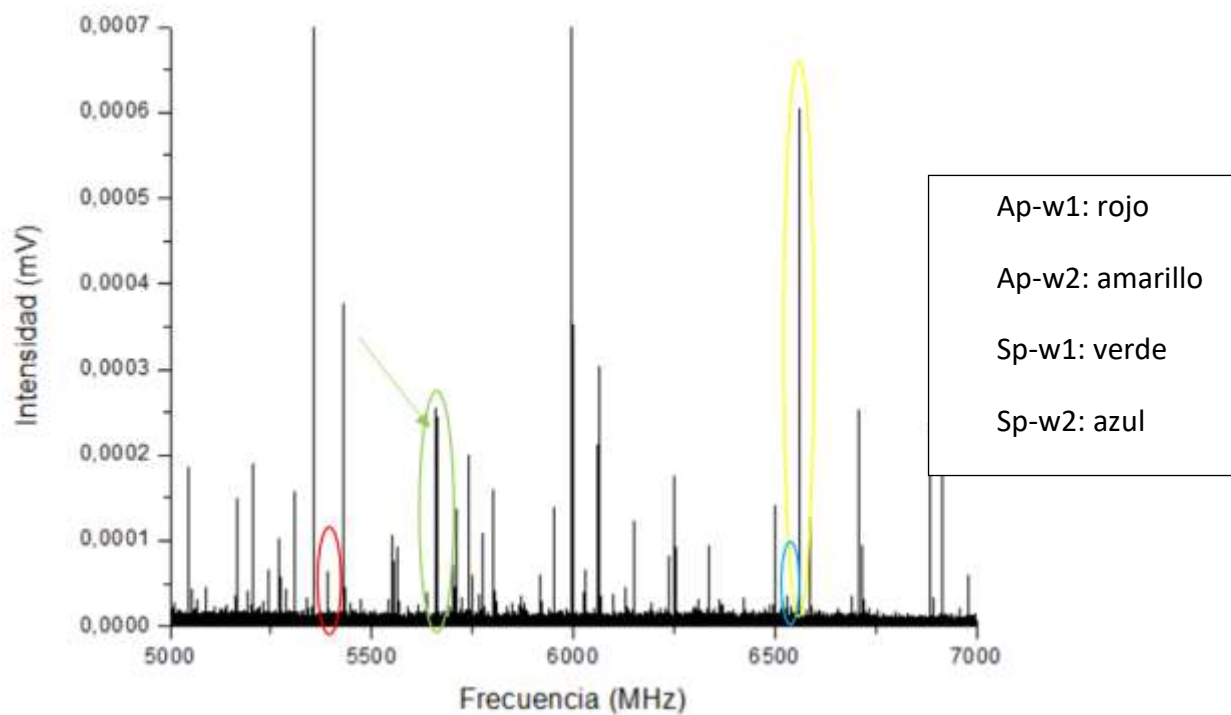


Figura 29 Transición $202 \leftarrow 101$  para el rotámetro II

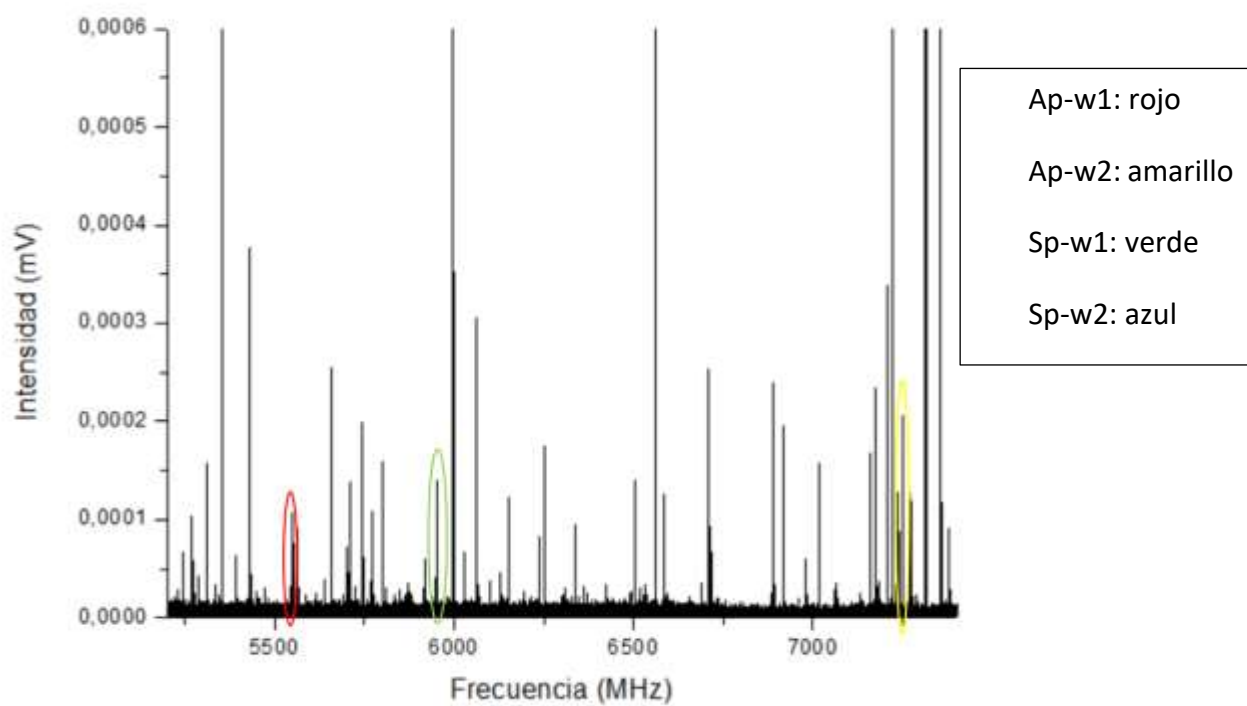


Figura 30 Tansición $202 \leftarrow 101$  para el rotámetro III

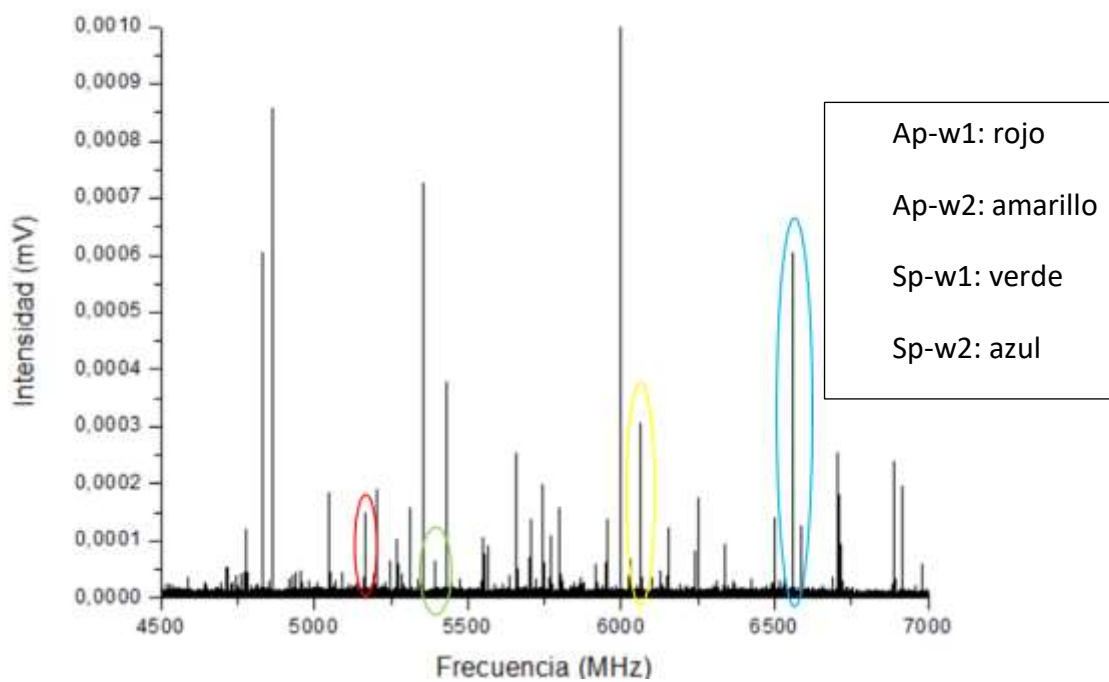


Figura 31 Transición  $202 \leftarrow 101$  para el rotámero IV

