



---

**Universidad de Valladolid**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**TRABAJO FIN DE GRADO**

**Grado en Química**

**INTERACCIONES INTRA E INTERMOLECULARES ENTRE MOLÉCULAS  
POTENCIALMENTE PRESENTES EN EL ESPACIO**

**Autor: Abertano Torío Anta  
Tutoras: Celina Bermúdez y Camilla Calabrese  
Año 2022-2023**



## Contenido

1. Resumen.....	1
2. Introducción .....	3
3. Espectroscopía de rotación .....	7
3.1. Rotación de los cuerpos rígidos .....	7
3.1.1. Moléculas diatómicas y lineales .....	12
3.1.2. Trompos simétricos .....	13
3.1.3. Trompos asimétricos .....	15
3.2. Acoplamiento debido al cuadrupolo .....	17
4. Métodos de cálculo computacional .....	19
5. Instrumentación .....	23
5.1. Espectrómetro de microondas de banda ancha con transformada de Fourier y pulso 'chirped' .....	23
5.2. Espectrómetro de rotación de ondas milimétricas .....	26
6. Programas utilizados .....	29
7. Resultados .....	32
7.1. Complejo indol-prolinamida .....	32
7.2. Indol .....	38
7.3. Complejo indol-agua .....	41
7.4. Prolinamida .....	43
7.5. Complejo prolinamida-agua .....	44
8. Conclusiones.....	46
9. Bibliografía .....	48
10. Anexos .....	49
10.1. Coordenadas cartesianas de los átomos del confórmero más estable del complejo indol-prolinamida.....	49
10.2. Transiciones del indol observadas experimentalmente .....	51
10.3. Transiciones del complejo indol-agua observadas experimentalmente .....	56



## 1. Resumen

El objetivo del presente trabajo es el estudio de las interacciones intermoleculares que estabilizan los conformeros del complejo indol-prolinamida mediante la espectroscopía de rotación y cálculos computacionales. Gracias a estos últimos, hemos podido observar que hay cuatro conformeros del complejo indol-prolinamida que se estabilizan mediante enlaces de hidrógeno. Por este motivo, se ha pretendido llevar a cabo un estudio de las transiciones de rotación del complejo indol-prolinamida con un espectrómetro de microondas de banda ancha con transformada de Fourier y pulso 'chirped'. Como solo ha sido posible estudiar sus transiciones teóricamente ya que dicho complejo no se ha formado o no ha sido detectado, hemos decidido llevar a cabo un estudio de las transiciones de rotación del indol y del complejo indol-agua. Además, como las transiciones más intensas son las del indol, se ha llevado a cabo otro estudio, esta vez solo de las transiciones del indol, con un espectrómetro de rotación de ondas milimétricas. De este modo, hemos podido realizar un ajuste completo de sus constantes de rotación, de distorsión centrífuga y de sus momentos cuadrupolares, el cual recoge transiciones cuyas frecuencias pertenecen a las regiones 2-8 GHz y 75-110 GHz. Por el contrario, no ha sido posible estudiar las transiciones de la prolinamida y las del complejo prolinamida-agua por su baja intensidad en el espectro de rotación.

## Abstract

The aim of the present work is the study of the intermolecular interactions that stabilize the indol-prolinamide complex's structures with rotational spectroscopy and computational work. Thanks to this computational work, we have observed that there are four indol-prolinamide complex's structures that are stabilized by hydrogen bonds. For this reason, we have pretended to make a study of the rotational transitions of indole-prolinamide complex with a chirped pulse Fourier transform broadband microwave spectrometer. By the fact that it has only been possible to study its transitions theoretically because the complex has not formed or has not been detected, we have decided to make a study of the rotational transitions of indole and indole-water complex. In addition, we have made a study of the transitions of indole, this time with a millimeter wave rotational spectrometer, because their intensities are the highest. By

this way, we have made a complete study of its rotational and centrifugal distortion constants and quadrupole moments, in which appear transitions whose frequencies belong to regions 2-8 GHz and 75-110 GHz. By the other hand, it has not been possible to study the transitions of prolinamide and prolinamide-water complex because of their very low intensity in the rotational spectrum.

## 2. Introducción

La mayor parte de las moléculas presentes en el espacio que han sido detectadas lo han sido mediante la espectroscopía de rotación, gracias a la sinergia entre el trabajo en el laboratorio y el trabajo de los radiotelescopios. La espectroscopía de rotación es una técnica de alta resolución capaz de identificar fácilmente especies químicas en mezclas complejas gracias a las denominadas “huellas dactilares” moleculares, las cuales son un patrón de frecuencias de rotación que está directamente relacionado con la geometría de la molécula. Tanto es así, que incluso el más mínimo cambio en la masa, como en el caso de los confórmeros, los isómeros y las sustituciones isotópicas, da lugar a un espectro de rotación diferente. Su precisión y capacidad para simular las especiales condiciones que existen en el espacio la hacen una técnica excepcional para la exploración de la composición química del espacio [1], [2].

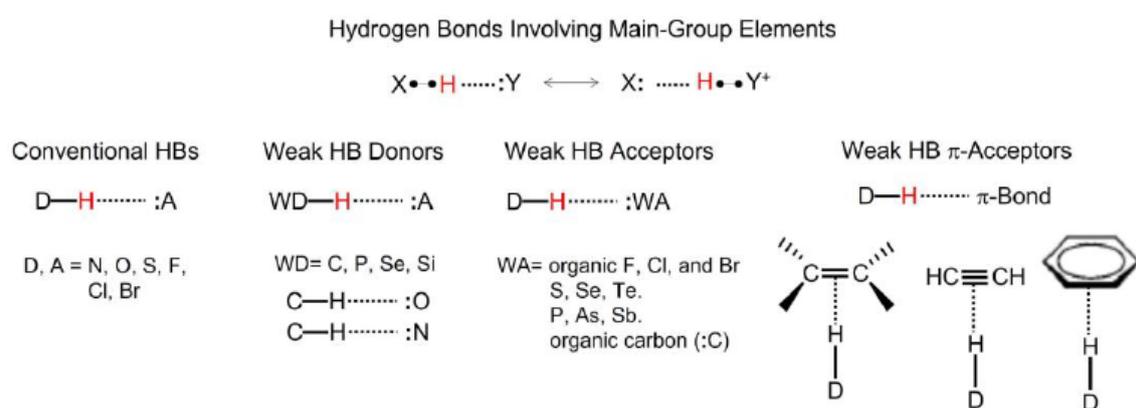
Los estudios estructurales realizados en fase condensada (líquida) ofrecen la posibilidad de emular el entorno biológico en el cual las moléculas desarrollan su actividad. Sin embargo, las interacciones intermoleculares pueden quedar eclipsadas por las interacciones con el disolvente, lo cual también puede ocurrir en los estudios estructurales realizados en fase sólida, pero debido al empaquetamiento cristalino.

Por el otro lado, los estudios estructurales en fase gas no son capaces de recrear el entorno en el cual las moléculas llevan a cabo su actividad biológica, pero sí permiten su estudio en un ambiente libre de interacciones, gracias a lo cual podemos obtener información acerca de la estructura de dichas moléculas y de las interacciones intermoleculares que puedan darse sin que queden eclipsadas por las interacciones con el disolvente.

En los últimos años, la espectroscopía de microondas se ha convertido en una herramienta cuyo interés para la elucidación estructural de moléculas ha crecido. La contribución de esta técnica al estudio de las biomoléculas ha sido muy grande ya que la estructura y la conformación juegan un papel crucial en la selectividad y en la función de las moléculas con actividad biológica. Además, este tipo de estudios se han convertido en una de las fuentes de información estructural más precisas [3], [4], [5].

El indol y la prolinamida interactúan entre sí a través de un enlace de hidrógeno. Dicha interacción es no covalente ya que no implica la formación de un enlace químico entre ambas moléculas, sino que se trata simplemente de una interacción electrostática. Si la interacción fuera dispersiva, no sería un enlace de hidrógeno, sino una fuerza de van der Waals.

El enlace de hidrógeno, más conocido como puente de hidrógeno, según la IUPAC, es una interacción atractiva entre un átomo de hidrógeno de una molécula o de un fragmento molecular X-H, en el cual X es más electronegativo que H, y un átomo Y o un grupo de átomos de la misma o de otra molécula, en la cual hay evidencia de la formación de un enlace.

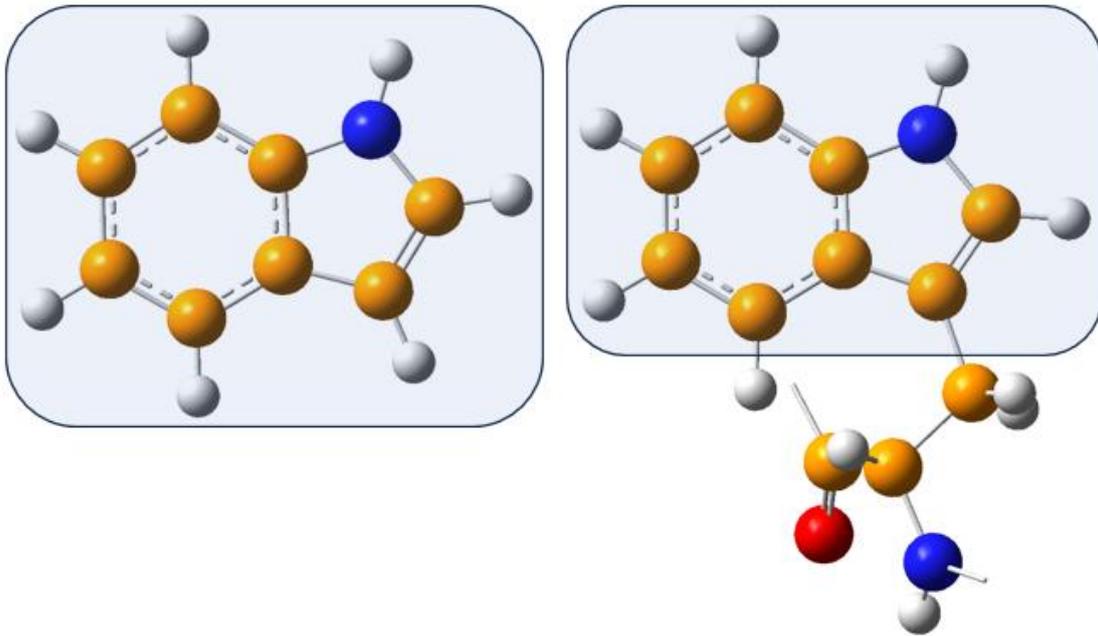


**Figura 2.1.** Tipos de enlaces de hidrógeno [6].

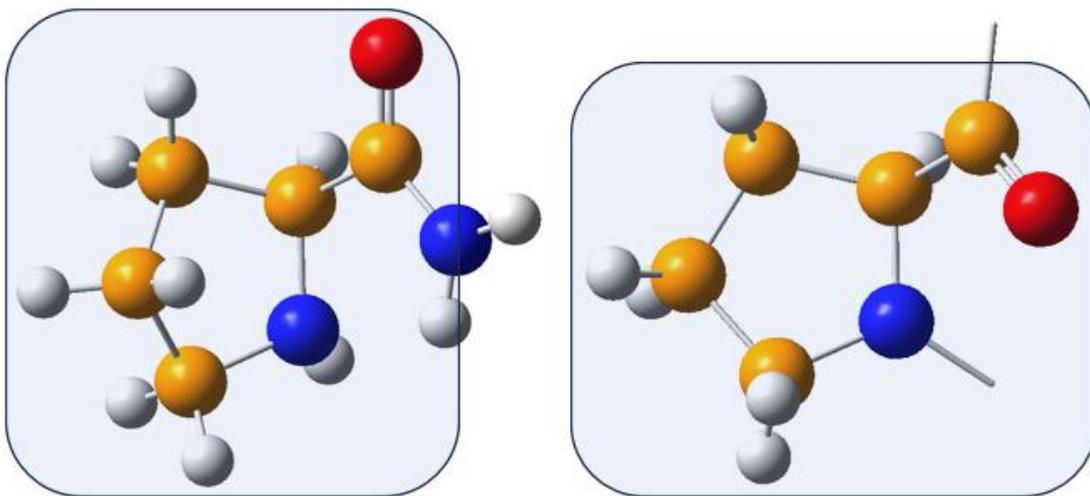
Los puentes de hidrógeno más reconocibles son los que involucran uno o dos átomos de oxígeno: O-H...O, entre dos moléculas de agua, O-H...N y N-H...O, entre el indol y la prolinamida.

Las interacciones no covalentes son entre 1 y 3 órdenes de magnitud más débiles que los enlaces covalentes, especialmente entre moléculas neutras, pero, aun así, son muy importantes en la naturaleza ya que son las responsables de mantener la estructura de doble hélice del ADN (las bases nitrogenadas de ambas cadenas interactúan entre sí a través de enlaces de hidrógeno) y la estructura cuaternaria de las proteínas (los aminoácidos, al estar plegada la proteína, interactúan entre sí a través de enlaces de hidrógeno) [6].

Por lo tanto, sabiendo que los aminoácidos interactúan entre sí a través de enlaces de hidrógeno para formar la estructura cuaternaria de las proteínas y que el indol y la prolinamida interactúan entre sí de un modo similar, podemos comprobar si son interacciones comparables. Como el indol es similar al triptófano y la prolinamida es similar a la prolina, llegamos a la conclusión de que ambas interacciones son comparables. Por lo tanto, podemos afirmar que el indol y la prolinamida interactúan entre sí a través de un puente de hidrógeno.

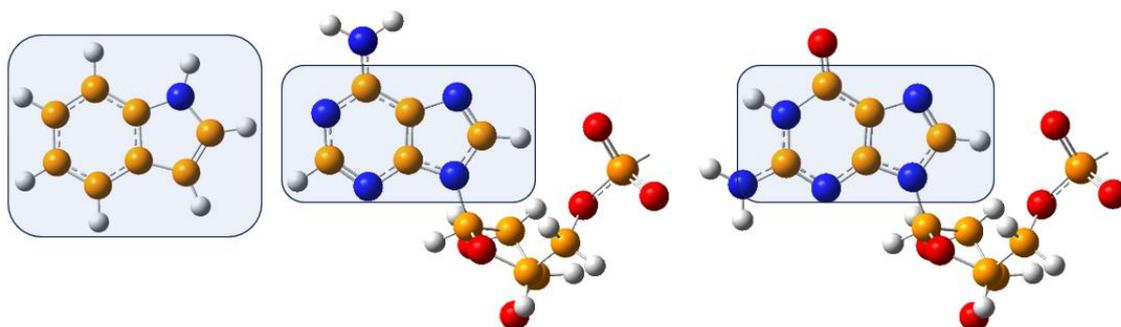


**Figura 2.2.** Comparativa indol/triptófano.



**Figura 2.3.** Comparativa prolinamida/prolina.

Hemos asemejado el indol al triptófano, que es un aminoácido, pero también podemos asemejarlo a la adenina y a la guanina, que son bases nitrogenadas. De este modo llegaríamos a la misma conclusión.



**Figura 2.4.** Comparativa indol/adenina/guanina.

El objetivo del estudio de la interacción entre el indol y la prolinamida es, realmente, entender la interacción existente entre los aminoácidos, que forman las proteínas, o entre las bases nitrogenadas, que forman parte del ADN, ya que es una interacción de una gran importancia desde el punto de vista biológico porque gracias a ella se mantiene la estructura cuaternaria de las proteínas y la estructura de doble hélice del ADN, es decir, si no existiese dicha interacción, la función biológica de las proteínas y del ADN sería nula ya que perderían por completo su estructura.

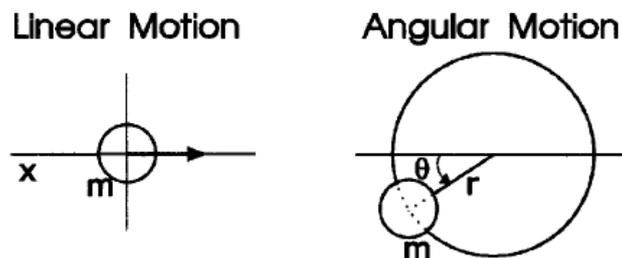
Por eso estas comparaciones son tan útiles, porque la espectroscopía de rotación solo permite determinar la estructura de moléculas y complejos de pequeño tamaño. Por lo tanto, al estudiar la interacción entre el indol y la prolinamida, estamos, indirectamente, estudiando cómo interaccionan dos aminoácidos, que en este caso serían el triptófano y la prolina, ya que no podemos estudiar directamente sus espectros de rotación al tratarse de dos moléculas de un tamaño superior al óptimo para esta técnica ya que son difícilmente vaporizables. Además, la espectroscopía de rotación requiere que los sistemas químicos estén en fase gas.

### 3. Espectroscopía de rotación

La espectroscopía de rotación se encarga del estudio de las transiciones de rotación de una molécula, cuyas frecuencias pertenecen a la región de las microondas, lo que significa que serán del orden de los MHz.

#### 3.1. Rotación de los cuerpos rígidos

La mecánica clásica del movimiento de rotación de un cuerpo rígido difiere un poco de la del movimiento lineal del mismo.



**Figura 3.1.1.** Movimiento lineal y angular de una partícula de masa  $m$  [7].

Para una partícula de masa  $m$ , las relaciones entre las magnitudes lineales y angulares son las siguientes:

$$\theta = \frac{x}{r}$$

$$\omega = \frac{v}{r} \quad (\omega \times r = v)$$

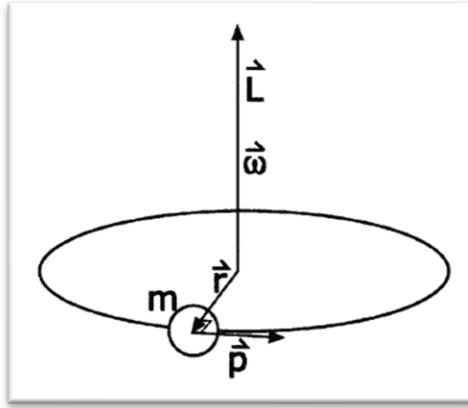
$$\alpha = \frac{v^2}{r} \quad (\text{si } \omega \text{ es constante})$$

$$L = rp \quad (L = r \times p)$$

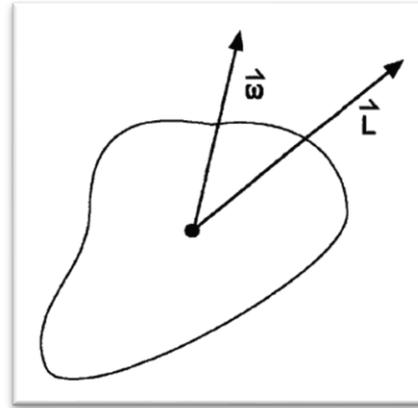
$$T = rF \quad (T = r \times F)$$

donde las expresiones que aparecen entre paréntesis son las formas vectoriales.

La velocidad angular  $\omega$  y el momento angular  $L$  son vectores que apuntan hacia fuera del plano de rotación de la partícula. En el caso de una partícula esférica, ambos vectores apuntan en la misma dirección (ver figura 3.1.2); si no es esférica, no necesariamente apuntan en la misma dirección (ver figura 3.1.3).



**Figura 3.1.2.** Partícula esférica [7].



**Figura 3.1.3.** Partícula no esférica [7].

Este comportamiento se puede explicar matemáticamente con la siguiente expresión:

$$L = I\omega$$

donde  $I$ , que es el momento de inercia, refleja una matriz simétrica 3x3. Por lo tanto, la expresión anterior debe expresarse como un producto de matrices:

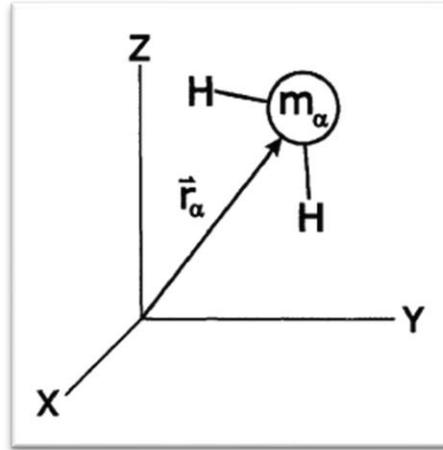
$$\begin{pmatrix} L_x \\ L_y \\ L_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{xy} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{xz} & I_{yz} & I_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \end{pmatrix}$$

donde la matriz  $I$ , en mecánica clásica, es denominada tensor del momento de inercia.

La derivación del tensor del momento de inercia para un conjunto de núcleos rotando juntos requiere el uso de propiedades de los vectores y la definición del momento angular. Si consideramos un conjunto de núcleos de masa  $m_\alpha$ , los cuales están situados en posiciones  $r_\alpha$  relativas al origen de un sistema de coordenadas cartesianas y rotando con una velocidad angular  $\omega$ , su momento angular viene dado por la siguiente expresión:

$$L = \sum_{\alpha} r_{\alpha} \times p_{\alpha} = \sum_{\alpha} m_{\alpha} r_{\alpha} \times (\omega \times r_{\alpha})$$

donde  $p_{\alpha} = m_{\alpha}v = m_{\alpha}\omega \times r_{\alpha}$ .



**Figura 3.1.4.** Núcleo de masa  $m_\alpha$  situado en una posición  $r_\alpha$  relativa al origen de un sistema de coordenadas cartesianas [7].

Haciendo uso de la propiedad del producto cruzado, se obtiene la siguiente expresión:

$$L = \sum_{\alpha} m_{\alpha} (\omega (r_{\alpha} \cdot r_{\alpha}) - r_{\alpha} (r_{\alpha} \cdot \omega))$$

$$= \sum_{\alpha} m_{\alpha} (\omega (x_{\alpha}^2 + y_{\alpha}^2 + z_{\alpha}^2) - r_{\alpha} (x_{\alpha} \omega_x + y_{\alpha} \omega_y + z_{\alpha} \omega_z))$$

la cual también puede expresarse separando los vectores en sus componentes:

$$L = \sum_{\alpha} m_{\alpha} (\omega_x (x_{\alpha}^2 + y_{\alpha}^2 + z_{\alpha}^2) \hat{e}_1 + \omega_y (x_{\alpha}^2 + y_{\alpha}^2 + z_{\alpha}^2) \hat{e}_2 + \omega_z (x_{\alpha}^2 + y_{\alpha}^2 + z_{\alpha}^2) \hat{e}_3$$

$$- x_{\alpha}^2 \omega_x \hat{e}_1 - x_{\alpha} y_{\alpha} \omega_y \hat{e}_1 - x_{\alpha} z_{\alpha} \omega_z \hat{e}_1 - y_{\alpha} x_{\alpha} \omega_x \hat{e}_2 - y_{\alpha}^2 \omega_y \hat{e}_2$$

$$- y_{\alpha} z_{\alpha} \omega_z \hat{e}_2 - z_{\alpha} x_{\alpha} \omega_x \hat{e}_3 - z_{\alpha} y_{\alpha} \omega_y \hat{e}_3 - z_{\alpha}^2 \omega_z \hat{e}_3)$$

cuya forma matricial es la siguiente:

$$\begin{pmatrix} L_x \\ L_y \\ L_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum_{\alpha} m_{\alpha} (y_{\alpha}^2 + z_{\alpha}^2) & -\sum_{\alpha} m_{\alpha} x_{\alpha} y_{\alpha} & -\sum_{\alpha} m_{\alpha} x_{\alpha} z_{\alpha} \\ -\sum_{\alpha} m_{\alpha} y_{\alpha} x_{\alpha} & \sum_{\alpha} m_{\alpha} (x_{\alpha}^2 + z_{\alpha}^2) & -\sum_{\alpha} m_{\alpha} y_{\alpha} z_{\alpha} \\ -\sum_{\alpha} m_{\alpha} z_{\alpha} x_{\alpha} & -\sum_{\alpha} m_{\alpha} z_{\alpha} y_{\alpha} & \sum_{\alpha} m_{\alpha} (x_{\alpha}^2 + y_{\alpha}^2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \end{pmatrix}$$

donde los elementos de la diagonal de la matriz son conocidos como momentos de inercia y los que no pertenecen a la diagonal son conocidos como productos de inercia:

$$I_{xx} = \sum_{\alpha} m_{\alpha} (y_{\alpha}^2 + z_{\alpha}^2) = \sum_{\alpha} m_{\alpha} r_{x,perpendicular}^2$$

$$I_{yy} = \sum_{\alpha} m_{\alpha} (x_{\alpha}^2 + z_{\alpha}^2) = \sum_{\alpha} m_{\alpha} r_{y,perpendicular}^2$$

$$I_{zz} = \sum_{\alpha} m_{\alpha} (x_{\alpha}^2 + y_{\alpha}^2) = \sum_{\alpha} m_{\alpha} r_{z,perpendicular}^2$$

$$I_{xy} = - \sum_{\alpha} m_{\alpha} x_{\alpha} y_{\alpha}$$

$$I_{xz} = - \sum_{\alpha} m_{\alpha} x_{\alpha} z_{\alpha}$$

$$I_{yz} = - \sum_{\alpha} m_{\alpha} y_{\alpha} z_{\alpha}$$

El origen natural de un sistema de coordenadas molecular es el centro de masas de la molécula, el cual viene dado por el vector  $R$ :

$$R = \sum_{\alpha} m_{\alpha} r_{\alpha}$$

Si el origen del sistema de coordenadas está situado en el centro de masas,  $R = 0$  y  $\sum_{\alpha} m_{\alpha} r_{\alpha} = 0$ .

Como el tensor del momento de inercia es una matriz simétrica real, existe una matriz ortogonal  $X$  que es capaz de transformar dicho tensor en su forma diagonal y que representa una rotación del sistema de coordenadas:

$$r' = X^{-1}r \quad \text{ó} \quad r = Xr'$$

Las columnas de la matriz  $X$  las constituyen los vectores propios normalizados de la matriz  $I$ .

La matriz diagonal  $I'$  se obtiene a partir de la matriz  $I$ :

$$IX = XI' \quad \text{ó} \quad X^{-1}IX = I'$$

$$I' = \begin{pmatrix} I_{x'x'} & 0 & 0 \\ 0 & I_{y'y'} & 0 \\ 0 & 0 & I_{z'z'} \end{pmatrix}$$

la cual es un nuevo sistema de coordenadas denominado sistema de ejes principal.

Como siempre se trabaja con el sistema de ejes principal,  $I_x = I_{x'x'}$ ,  $I_y = I_{y'y'}$  y  $I_z = I_{z'z'}$ . Por lo tanto:

$$\begin{pmatrix} L_x \\ L_y \\ L_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_x & 0 & 0 \\ 0 & I_y & 0 \\ 0 & 0 & I_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \end{pmatrix}$$

La expresión de la energía cinética es la siguiente:

$$\begin{aligned} E_k = T &= \frac{1}{2} \omega^t I \omega = \frac{1}{2} (\omega_x \omega_y \omega_z) \begin{pmatrix} I_x \omega_x \\ I_y \omega_y \\ I_z \omega_z \end{pmatrix} = \frac{1}{2} I_x \omega_x^2 + \frac{1}{2} I_y \omega_y^2 + \frac{1}{2} I_z \omega_z^2 \\ &= \frac{L_x^2}{2I_x} + \frac{L_y^2}{2I_y} + \frac{L_z^2}{2I_z} \end{aligned}$$

La posición de los ejes se establece siguiendo unos convenios geométricos. Por ejemplo, el eje z siempre es el eje de simetría de rotación de mayor orden y el eje x es el que apunta hacia fuera del plano si se trata de una molécula plana.

Para cualquier molécula plana, el momento de inercia que apunta hacia fuera del plano es igual a la suma de los dos momentos de inercia que se encuentran en el plano.

Hay otro método de nombramiento de ejes, el cual está basado en la magnitud de sus respectivos momentos de inercia. En este caso, los ejes se denominan  $a$ ,  $b$  y  $c$  y siempre  $I_A \leq I_B \leq I_C$ , por lo tanto, los ejes se establecen haciendo que se cumpla este criterio.

Según los valores de los tres momentos de inercia, hay cinco tipos de moléculas:

- Lineales:  $I_B = I_C$  y  $I_A = 0$ .
- Trompos esféricos:  $I_A = I_B = I_C$ .
- Trompos simétricos prolata:  $I_A < I_B = I_C$ .
- Trompos simétricos oblate:  $I_A = I_B < I_C$ .
- Trompos asimétricos:  $I_A < I_B < I_C$ .

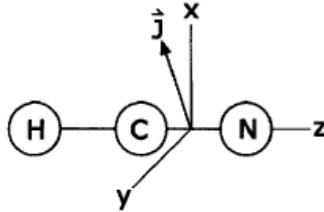
La teoría de grupos es útil para clasificar las propiedades rotacionales de las moléculas. Las moléculas lineales y los trompos esféricos son fácilmente reconocibles. Todos los trompos simétricos tienen un eje  $C_n$ , siendo n mayor que 2, o un eje  $S_4$  [7].

### 3.1.1. Moléculas diatómicas y lineales

La expresión clásica de la energía cinética de rotación de una molécula lineal rígida es la siguiente:

$$E_k = T = \frac{1}{2}I_x\omega_x^2 + \frac{1}{2}I_y\omega_y^2 = \frac{J_x^2}{2I_x} + \frac{J_y^2}{2I_y} = \frac{J^2}{2I}$$

siendo  $I_x = I_y = I$ ,  $I_z = 0$  y  $J$  el momento angular total.



**Figura 3.1.1.1.** Momento angular total de una molécula lineal [7].

El operador Hamiltoniano de rotación para una molécula lineal es:

$$\hat{H} = \frac{\hat{J}^2}{2I}$$

La ecuación de Schrödinger puede resolverse directamente, siempre y cuando  $\psi$  sea uno de los armónicos esféricos de la función de onda. En este caso, la ecuación de Schrödinger es:

$$\frac{\hat{J}^2}{2I}\psi = E\psi$$

$$\frac{\hat{J}^2}{2I}\psi = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I}\psi = BJ(J+1)\psi$$

Por lo tanto, el valor propio de la energía,  $F(J)$ , es:

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

siendo  $B = \frac{\hbar^2}{2I} = \frac{h^2}{8\pi^2I}$ .

El momento de inercia de una molécula diatómica  $A - B$  es:

$$I = \mu r^2$$

siendo  $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$ .

### 3.1.1.1. Reglas de selección

La intensidad de una transición de rotación pura viene determinada por el momento dipolar de transición. Si la molécula no tiene momento dipolar permanente, no tiene transiciones de rotación permitidas. Por lo tanto, las moléculas simétricas no tienen transiciones de rotación puras, aunque el oxígeno es una excepción. Moléculas como el hidrógeno deuterado, por ejemplo, cuyo centro de masas está desplazado ligeramente del centro de carga cuando la molécula está vibrando, presentan un pequeño momento dipolar, lo que implica que tienen transiciones de rotación permitidas, pero muy débiles.

La regla de selección  $\Delta J = \pm 1$  para una molécula lineal resulta en transiciones con frecuencias  $\nu_{J+1 \leftarrow J} = F(J') - F(J'') = B(J+1)(J+2) - BJ(J+1) = 2B(J+1)$ . Las transiciones de rotación suelen denotarse con el estado superior ( $J'$ ) al principio, con el estado inferior ( $J''$ ) al final y con una flecha entre ambos, cuyo sentido indica si se trata de una absorción o de una emisión.

La intensidad de una transición de rotación pura también viene determinada por la diferencia de población entre ambos niveles. La población rotacional de cada nivel puede ser calculada con la termodinámica estadística.

### 3.1.1.2. Distorsión centrífuga

Las moléculas no son realmente rotores rígidos. Cuando una molécula rota, sus átomos experimentan una fuerza centrífuga que distorsiona las posiciones internucleares. Dicha distorsión está recogida en el Hamiltoniano de rotación:

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{rotor rígido}} + \hat{H}_{\text{distorsión centrífuga}}$$

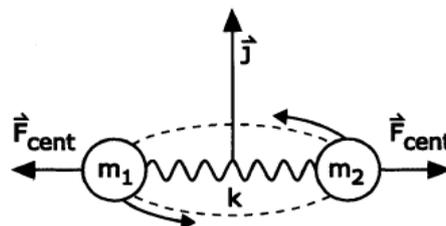


Figura 3.1.1.2.1. Rotor no rígido [7].

### 3.1.2. Trompos simétricos

La expresión clásica de la energía cinética de rotación de un trompo simétrico rígido es la siguiente:

$$E = \frac{J_a^2}{2I_A} + \frac{J_b^2}{2I_B} + \frac{J_c^2}{2I_C} = \frac{J_a^2}{2I_A} + \frac{1}{2I_B} (J_b^2 + J_c^2) \quad (\text{prolate})$$

$$E = \frac{1}{2I_B} (J_a^2 + J_b^2) + \frac{J_c^2}{2I_C} \quad (\text{oblate})$$

Como  $J_a^2 + J_b^2 + J_c^2 = J^2$ ,  $J_b^2 + J_c^2 = J^2 - J_a^2$  y  $J_a^2 + J_b^2 = J^2 - J_c^2$ . Por lo tanto,

$$E = \frac{1}{2I_B} J^2 + \left( \frac{1}{2I_A} - \frac{1}{2I_B} \right) J_a^2$$

$$E = \frac{1}{2I_B} J^2 + \left( \frac{1}{2I_C} - \frac{1}{2I_B} \right) J_c^2$$

Por lo tanto, el operador Hamiltoniano mecanocuántico es:

$$\hat{H} = \frac{1}{2I_B} \hat{J}^2 + \left( \frac{1}{2I_A} - \frac{1}{2I_B} \right) \hat{J}_a^2$$

$$\hat{H} = \frac{1}{2I_B} \hat{J}^2 + \left( \frac{1}{2I_C} - \frac{1}{2I_B} \right) \hat{J}_c^2$$

La solución de la ecuación de Schrödinger para un trompo simétrico es:

$$E_{J,K_a} = BJ(J+1) + (A-B)K_a^2 \quad (\text{prolate})$$

$$E_{J,K_c} = BJ(J+1) + (C-B)K_c^2 \quad (\text{oblate})$$

Las constantes de rotación se definen así:

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

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

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

### 3.1.2.1. Reglas de selección

Las reglas de selección de las transiciones de rotación de los trompos simétricos son las siguientes:

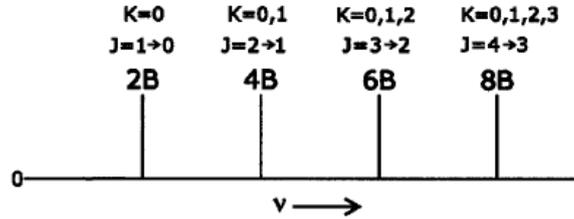
$$\Delta J = \pm 1$$

$$\Delta M = 0, \pm 1 \quad (M \text{ es la proyección de } J \text{ sobre el eje } Z \text{ del laboratorio})$$

$$\Delta K = 0 \quad (K \text{ es la proyección de } J \text{ sobre el eje } z \text{ de la molécula})$$

Las frecuencias de las transiciones de rotación de los trompos simétricos vienen dadas por la siguiente expresión:

$$\nu_{J+1,K \leftarrow J,K} = 2B(J + 1)$$



**Figura 3.1.2.1.1.** Espectro de rotación de un trompo simétrico [7].

### 3.1.2.2. Distorsión centrífuga

Al igual que las moléculas lineales, los trompos simétricos también sufren una distorsión centrífuga.

La expresión de la energía de cada nivel, corregida con las constantes de distorsión centrífuga, que en este caso son tres, es la siguiente:

$$F(J, K) = BJ(J + 1) - D_J(J(J + 1))^2 + (A - B)K^2 - D_K K^4 - D_{JK} J(J + 1)K^2$$

Por lo tanto, las frecuencias de las transiciones de rotación vienen dadas por la siguiente expresión:

$$\nu_{J+1,K \leftarrow J,K} = F(J + 1, K) - F(J, K) = 2B(J + 1) - 4D_J(J + 1)^3 - 2D_{JK} J(J + 1)K^2$$

### 3.1.3. Trompos asimétricos

Como en un trompo asimétrico  $I_A \neq I_B \neq I_C$ , la energía clásica para un rotor rígido es:

$$E = \frac{J_a^2}{2I_A} + \frac{J_b^2}{2I_B} + \frac{J_c^2}{2I_C}$$

cuyo operador Hamiltoniano es:

$$\hat{H} = \frac{\hat{J}_a^2}{2I_A} + \frac{\hat{J}_b^2}{2I_B} + \frac{\hat{J}_c^2}{2I_C}$$

La ecuación de Schrödinger para un trompo asimétrico no tiene solución exacta; debe resolverse numéricamente con la ayuda de un ordenador, aunque, para determinados valores de  $J$ , es posible resolverla por combinación lineal de las ecuaciones de Schrödinger de los trompos simétricos prolata y oblate, cuyas soluciones son:

$$E_{J,K_a} = BJ(J + 1) + (A - B)K_a^2 \quad (\text{prolate})$$

$$E_{J,K_c} = BJ(J + 1) + (C - B)K_c^2 \quad (\text{oblate})$$

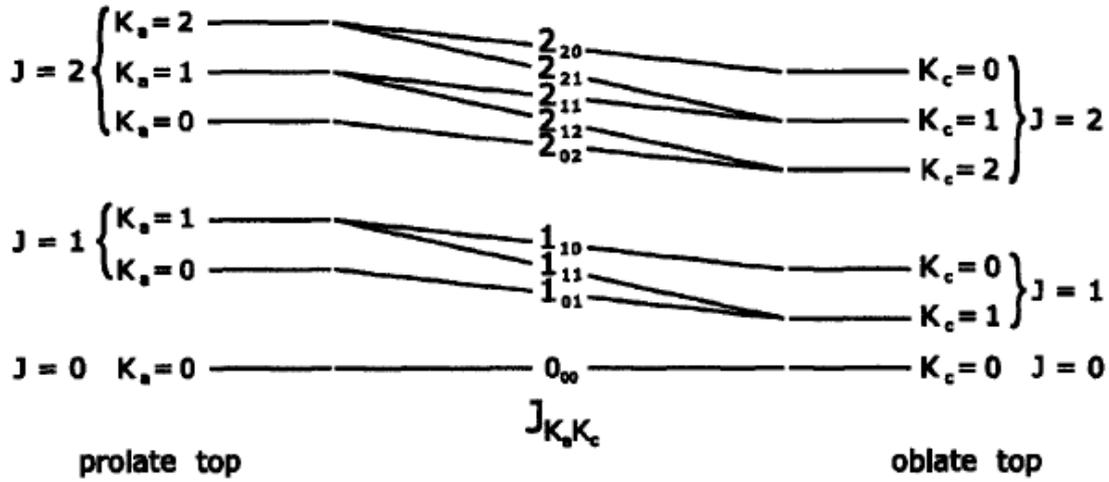


Figura 3.1.3.1. Diagrama de correlación prolate-oblate [7].

Si establecemos que  $(A - B) > 0$  y que  $(C - B) < 0$ , para un valor determinado de  $J$ , los niveles  $K_a$  aumentan en energía a medida que  $K_a$  aumenta para un trompo simétrico prolate, mientras que los niveles  $K_c$  disminuyen en energía a medida que  $K_c$  aumenta para un trompo simétrico oblate.

En los trompos asimétricos,  $J$  es un buen número cuántico, pero  $K_a$  y  $K_c$  no lo son.

Es importante mencionar que la suma de  $K_a$  y  $K_c$  es  $J$  o  $J + 1$ .

#### 3.1.3.1. Reglas de selección

Las reglas de selección comunes de las transiciones de rotación de los trompos asimétricos son las siguientes:

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

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

Dependiendo de qué componente del momento dipolar sea distinta de cero, hay tres tipos de transiciones de rotación:

- Tipo a:  $\mu_a \neq 0$ :

$$\Delta K_a = 0, \pm 2, \pm 4 \dots$$

$$\Delta K_c = \pm 1, \pm 3, \pm 5 \dots$$

- Tipo b:  $\mu_b \neq 0$ :

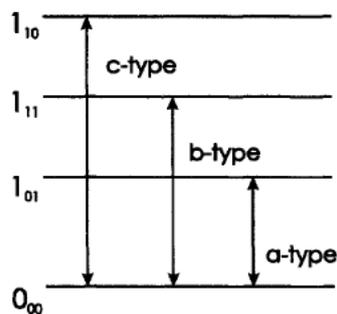
$$\Delta K_a = \pm 1, \pm 3, \pm 5 \dots$$

$$\Delta K_c = \pm 1, \pm 3, \pm 5 \dots$$

- Tipo c:  $\mu_c \neq 0$ :

$$\Delta K_a = \pm 1, \pm 3, \pm 5 \dots$$

$$\Delta K_c = 0, \pm 2, \pm 4 \dots$$



**Figura 3.1.3.1.1.** Tipos de transiciones de rotación de los trompos asimétricos [7].

La intensidad de las transiciones de rotación es directamente proporcional al valor de la componente del momento dipolar específica de cada tipo de transición.

### 3.2. Acoplamiento debido al cuadrupolo

Las estructuras nucleares hiperfinas en los espectros de rotación surgen de la interacción entre los momentos cuadrupolares eléctricos de los núcleos atómicos y el gradiente de campo eléctrico. Cuando el número cuántico de spin  $I$  de un núcleo es mayor que  $\frac{1}{2}$ , éste tiene un momento cuadrupolar. El acoplamiento del momento angular de spin nuclear  $I$  con el momento angular de rotación  $J$  provoca un desdoblamiento de los niveles de energía de rotación, los cuales serán descritos por un nuevo número cuántico de momento angular total ( $F$ ). Las energías de estos nuevos niveles son proporcionales al momento cuadrupolar nuclear y dependen de  $F$  y de  $J$ . Los valores que puede tomar  $F$  son los siguientes:

$$F = J + I, J + I - 1, \dots, 0, \dots, |J - I|$$

Si en un nivel de rotación  $J$  es mayor que  $I$ , dicho nivel se desdoblará en  $2I + 1$  niveles. Sin embargo, si  $J$  es menor que  $I$ , lo hará en  $2J + 1$ . A este efecto se le conoce como desdoblamiento hiperfino y surge de la interacción eléctrica entre un núcleo atómico

cuadrupolar y el gradiente de campo eléctrico en la posición atómica. Por lo tanto, en el Hamiltoniano de rotación debe incluirse otro término más:

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{rotor r\u00edgido}} + \hat{H}_{\text{distors\u00edon centr\u00edfuga}} + \hat{H}_{\text{cuadrupolo}}$$

Los is\u00f3topos cuyos spines nucleares sean 0 o  $\frac{1}{2}$  no sufrir\u00e1n ninguna interacci\u00f3n porque son n\u00facleos sim\u00e9tricos esf\u00e9ricamente, por lo que no tienen momento cuadrupolar. Esto es lo que les ocurre a los is\u00f3topos  $^{12}\text{C}$  y  $^1\text{H}$ . Sin embargo, como el is\u00f3topo  $^{14}\text{N}$  tiene un spin nuclear cuyo valor es 1, puede observarse la estructura nuclear hiperfina de cualquier mol\u00e9cula que contenga un n\u00facleo  $^{14}\text{N}$  [8].

Las reglas de selecci\u00f3n comunes de las transiciones de rotaci\u00f3n de los trompos asim\u00e9tricos con acoplamiento debido al cuadrupolo se convierten en las siguientes:

$$\Delta J = \pm 1$$

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

## 4. Métodos de cálculo computacional

La química computacional es la rama de la química que se encarga de estudiar cuantitativamente los sistemas químicos, haciendo uso de teorías y modelos de la química teórica, los cuales describen el comportamiento de dichos sistemas, y sin necesidad de realizar ningún experimento.

Su objetivo no es sustituir a la experimentación, sino complementarla, hasta tal punto que resulta muy útil disponer de datos teóricos antes de realizar un experimento.

Sin embargo, a veces es la única opción. Por ejemplo, y coincidiendo con el tema que nos ocupa, en química interestelar, las modelizaciones teóricas tienen un gran valor predictivo.

Los métodos de cálculo pueden estar basados en la mecánica molecular o en la mecánica cuántica.

El método de cálculo basado en la mecánica molecular más conocido es el método del campo de fuerzas. Dicho método no tiene en cuenta la energía electrónica, sino que estudia las moléculas haciendo uso de un modelo de bolas y muelles, los cuales representan, respectivamente, los átomos y los enlaces de la molécula objeto de estudio. Por lo tanto, es una aproximación muy simplificada que no considera ningún efecto cuántico, sino que solo aplica la mecánica clásica. Sirve como una buena aproximación a la hora de estudiar moléculas de gran tamaño y de realizar análisis conformacionales en los que no haya ruptura de enlaces.

Las limitaciones de este método de cálculo son que tiene una precisión y una fiabilidad limitadas y que no permite obtener información sobre las propiedades electrónicas de la molécula objeto de estudio. Sin embargo, permite obtener información sobre la geometría, la energía, las frecuencias de vibración y algunas propiedades termodinámicas.

El Maestro, perteneciente al pack de programas Schrödinger, es un programa que emplea métodos de cálculo basados en la mecánica molecular. Nosotros, antes de emplear el método B3LYP para realizar la optimización de las geometrías de los

confórmeros del complejo indol-prolinamida, hemos empleado un método basado en la mecánica molecular para realizar la búsqueda de dichos confórmeros.

Dependiendo de cómo abordan el planteamiento del Hamiltoniano, hay tres tipos de métodos basados en la mecánica cuántica:

- **Métodos semiempíricos:** Desprecian algunos términos del Hamiltoniano o simplifican algunas de sus integrales, despreciándolas u obteniéndolas a partir de datos experimentales. El método Hückel, que sirve para estudiar moléculas con un sistema de electrones  $\pi$  conjugados, y el método Hückel extendido, que sirve para estudiar moléculas generales, son métodos monoelectrónicos, es decir, desprecian la repulsión interelectrónica del Hamiltoniano y obtienen sus integrales a partir de datos experimentales. AM1 y PM3 son los dos métodos semiempíricos que hemos empleado para realizar la búsqueda de los confórmeros de la prolinamida con ayuda del programa HyperChem, aunque, como se verá más adelante, no es muy relevante.
- **Métodos *ab initio* (a partir de primeros principios):** Plantean un Hamiltoniano efectivo y evalúan sus integrales haciendo uso solo de constantes universales. El método Hartree-Fock o método del campo autoconsistente considera la repulsión interelectrónica como un promedio y los métodos post-Hartree-Fock incorporan la correlación interelectrónica a través de procedimientos variacionales, perturbativos o de agregados acoplados. Sin embargo, estos métodos conllevan un coste computacional muy elevado. Hartree-Fock es el método *ab initio* que hemos empleado para realizar la optimización de las geometrías de los confórmeros de la prolinamida con ayuda del programa Gaussian, aunque, como se verá más adelante, no es muy relevante.
- **Teoría del Funcional de la Densidad (DFT):** Se centra en la densidad electrónica ( $\rho$ ) de la molécula objeto de estudio, sustituyendo la función de onda ( $\Psi$ ), que depende de  $3N$  coordenadas, por la densidad electrónica ( $\rho$ ), que solo depende de 3. Se basa en el Teorema de Hohenberg-Kohn, el cual establece que la energía del estado fundamental de un sistema es un funcional, es decir, una función de funciones, de su densidad electrónica. El problema es que no se conoce la forma de dicho funcional. Uno de los funcionales más populares es el B3LYP, que

permite mejorar los resultados obtenidos con el método Hartree-Fock. B3LYP es el método basado en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) que hemos empleado para realizar la optimización de las geometrías de los conformeros del complejo indol-prolinamida y del indol con ayuda del programa Gaussian.

Cualquier método de cálculo debe ir acompañado de una base de cálculo, también conocida como función de base. Los orbitales moleculares se expresan como una combinación lineal de funciones de base, las cuales representan los orbitales atómicos, que, a su vez, se expresan como el producto de una constante de normalización, de una parte angular y de una parte radial. Hay dos posibles funciones de base para la parte radial:

- De tipo Slater (STO, Slater-type orbitals): Describen mejor el comportamiento de los orbitales atómicos que las de tipo gaussiana (ya que se necesitan menos funciones), pero el cálculo numérico de sus integrales es muy costoso. Además, solo valen para moléculas pequeñas y acompañan a métodos semiempíricos.
- De tipo gaussiana (GTO, Gaussian-type orbitals): El cálculo analítico de sus integrales es muy sencillo, pero describen peor el comportamiento de los orbitales atómicos que las de tipo Slater (ya que se necesitan más funciones). Sin embargo, su uso es muy generalizado.

Para reducir el número de funciones de base se hace uso de la contracción de funciones, es decir, algunas de las funciones originarias (primitivas) se combinan linealmente entre sí originando unas nuevas funciones (contraídas).

Otro factor a tener en cuenta es el tamaño de la base:

- Base mínima: Se utiliza una función por cada orbital atómico ocupado en el estado fundamental del átomo.
- Base doble-zeta: Se utilizan dos funciones por cada orbital atómico ocupado.
- Base triple-zeta: Se utilizan tres funciones por cada orbital atómico ocupado.

Las bases de Pople son muy utilizadas en la práctica:

- STO-3G: Son conjuntos de bases mínimas que se construyen como una combinación lineal de tres funciones, intentando así simular el comportamiento de un orbital de tipo Slater (STO).
- Split-valence (de valencia desdoblada): Consideran que, en los enlaces químicos, los orbitales de valencia son más importantes que los orbitales internos. Por lo tanto, describen mejor los orbitales de valencia (con bases doble-zeta o triple-zeta) que los orbitales internos (con bases mínimas). A continuación, se muestran dos ejemplos de bases de valencia desdoblada:
  - 6-31G: Cada orbital interno se describe con una única función (contracción de seis funciones gaussianas) y cada orbital de valencia se describe con dos funciones (con una base doble-zeta).
  - 6-311G: Cada orbital interno se describe con una única función (contracción de seis funciones gaussianas) y cada orbital de valencia se describe con tres funciones (con una base triple-zeta) [9].

## 5. Instrumentación

En este trabajo se ha hecho uso de un espectrómetro de microondas de banda ancha con transformada de Fourier y pulso 'chirped' para estudiar las transiciones de rotación del complejo indol-prolinamida, es decir, para detectar dicho complejo, como objetivo principal. Una vez detectado un complejo, si éste tiene más de un conformero, podemos saber de cuál se trata comparando sus constantes de rotación experimentales con las teóricas de cada conformero. Al no haber podido ser posible detectarlo, se han estudiado las transiciones de rotación del indol y del complejo que éste forma con una molécula de agua.

Además, para conseguir un estudio más completo de las transiciones de rotación del indol, se ha hecho uso de un espectrómetro de rotación de ondas milimétricas (75-110 GHz) para estudiar más transiciones de rotación del mismo, cuyas frecuencias pertenecen a la región de frecuencias que son capaces de detectar los radiotelescopios, que son los encargados de registrar las señales de emisión de las moléculas presentes en el espacio, lo cual es muy útil ya que, comparando el espectro de rotación teórico de una molécula con el espectro de rotación registrado por un radiotelescopio, el cual recoge las transiciones de rotación de todas las moléculas presentes en el espacio, podemos determinar si dicha molécula está o no presente en el espacio, aunque realmente no es tan sencillo ya que, al haber tantas transiciones, muchas estarán solapadas. Por lo tanto, habrá que ir midiendo constantes de rotación e ir comparándolas con las de la molécula.

### 5.1. Espectrómetro de microondas de banda ancha con transformada de Fourier y pulso 'chirped'

El espectrómetro CP-FTMW (chirped pulse Fourier transform broadband microwave spectrometer) de la Universidad de Valladolid es el que hemos utilizado para estudiar las transiciones de rotación del indol, de la prolinamida y de sus complejos. Al operar en un intervalo de frecuencias no muy amplio (de 2 a 8 GHz), el registro del espectro de rotación no requiere demasiado tiempo (medio millón de acumulaciones). Además, este espectrómetro no mide punto a punto, sino que hace un barrido de frecuencias en un corto período de tiempo gracias a un generador de ondas arbitrario (AWG, arbitrary wave generator). La excitación de las moléculas tiene lugar gracias a un corto pulso de

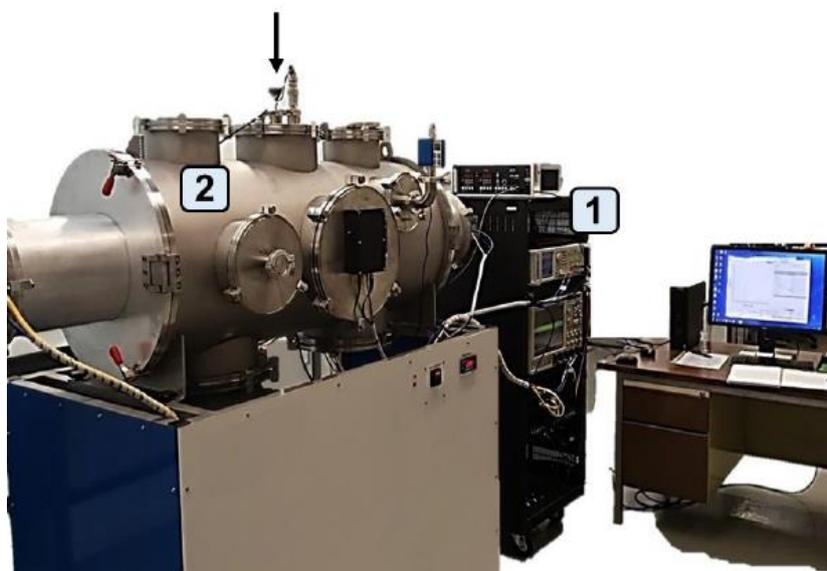
microondas y a un barrido lineal de frecuencias muy rápido, conocido como pulso 'chirped', el cual induce todas las transiciones de rotación cuyas frecuencias están dentro del intervalo de frecuencias del barrido. Dichas transiciones tienen lugar en una cámara de alto vacío, en donde se genera una expansión supersónica, la cual se explica más adelante. La cámara de alto vacío tiene una antena en cada uno de sus extremos: una sirve para emitir la radiación polarizada y la otra para recoger las señales de emisión de las moléculas previamente excitadas. Es importante destacar que la radiación, cuando penetra en la cámara de alto vacío, no viaja de un extremo a otro continuamente ya que no hay espejos en los extremos de la cavidad, los cuales permitirían que la radiación rebotara sin perderse prácticamente nada en cada cambio de sentido. Por lo tanto, la cavidad no es resonante. El sistema de introducción de la muestra consta de un pequeño recipiente donde se coloca la muestra, el cual tiene un pequeño agujero, denominado tobera ('nozzle'), que es por donde la muestra pasa a la cámara de alto vacío, y de una válvula, que es la que se encarga de abrir la tobera para que la muestra pueda pasar a la cavidad, arrastrada por un gas portador. La muestra puede ser sólida o líquida, pero, como debe pasar a la cavidad en fase gas, debe ser vaporizada previamente en el propio recipiente donde ha sido colocada. Debido a que la disposición entre el sistema de introducción de la muestra y las dos antenas es perpendicular, ya que el sistema de introducción de la muestra está situado en la parte superior de la cavidad y no en uno de sus extremos, las transiciones de rotación no presentarán desdoblamiento Doppler, pero aumentará ligeramente su anchura de línea (en comparación con una disposición lineal).

La expansión supersónica se genera con ayuda de un gas portador, que es el encargado de arrastrar a la muestra a la cámara de alto vacío. Como la muestra pasa de un pequeño recipiente a presión atmosférica a la cámara de alto vacío ( $P \approx 10^{-5}$  bar) a través de un agujero muy pequeño (de aproximadamente 1 mm de diámetro), la enorme diferencia de presiones entre ambos compartimentos hace que las moléculas, arrastradas por el gas portador, se aceleren al pasar por la tobera, mediante la transformación de sus energías internas en energía cinética, lo que provoca un gran enfriamiento molecular. Este descenso de la temperatura hace que solo estén poblados los niveles rotacionales

más bajos en energía del estado fundamental de vibración, lo que simplifica el espectro ya que disminuye el número de posibles transiciones.

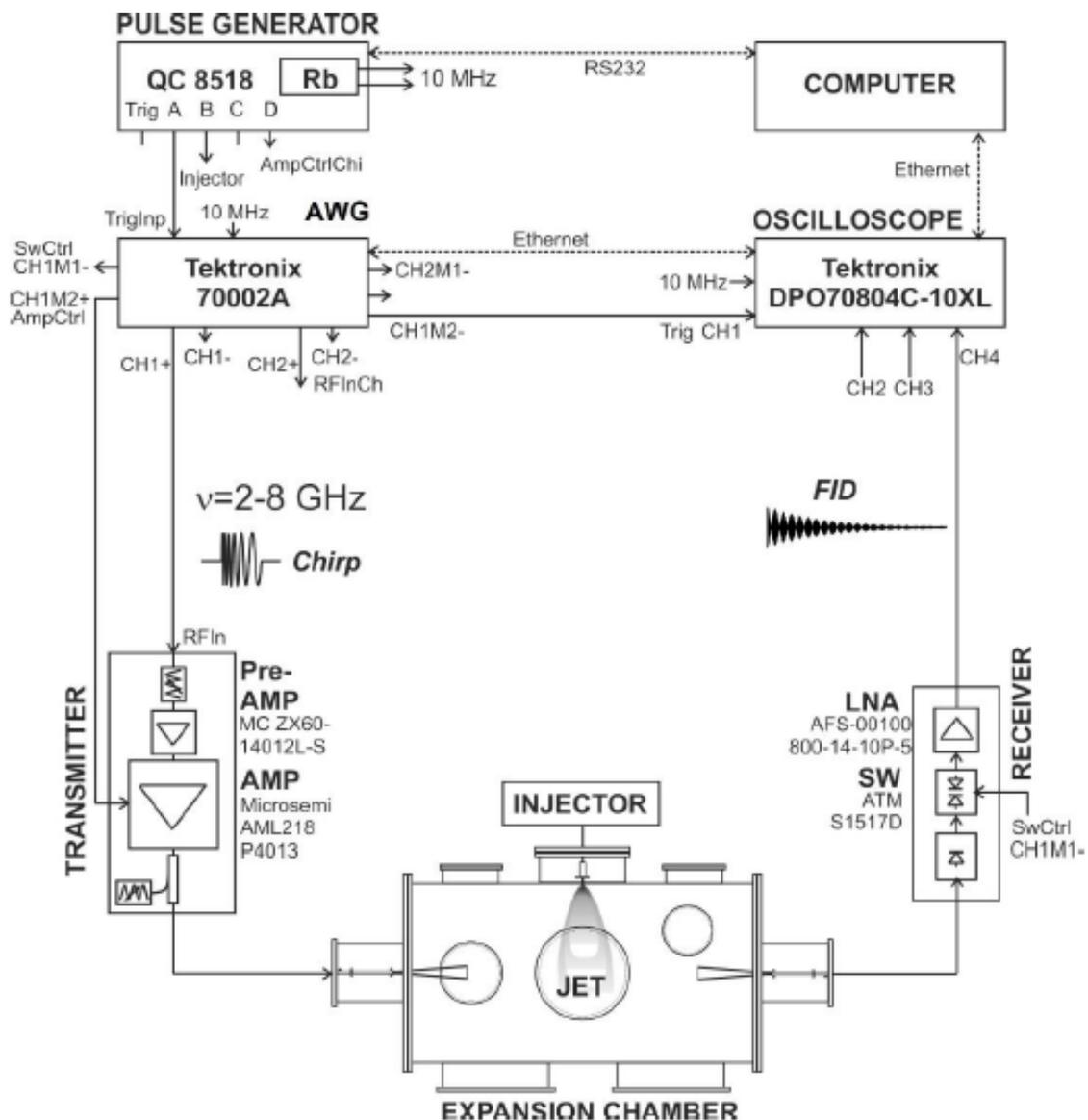
Además, las expansiones supersónicas también disminuyen el número de colisiones intermoleculares, evitando así reacciones químicas. Por este motivo, son utilizadas para el estudio de complejos, porque, una vez formados, no se destruyen ya que prácticamente no hay colisiones. Otra ventaja de que disminuya el número de colisiones intermoleculares es que disminuye la anchura de línea espectral, aumentando así la resolución espectral (10 kHz).

Estas ventajas hacen que la expansión supersónica sea una buena herramienta para caracterizar estructuras de complejos moleculares en fase gas.



**Figura 5.1.1.** Espectrómetro CP-FTMW de la Universidad de Valladolid: El número 1 indica el generador de ondas arbitrario (AWG), el amplificador y el osciloscopio digital, el número 2 indica la cámara de alto vacío y la flecha indica el sistema de introducción de la muestra [10].

El pulso 'chirped', creado por el generador de ondas, es amplificado y transmitido a la zona de excitación, es decir, a la cámara de alto vacío, a través de una de las dos antenas. La otra recoge las señales de emisión de las moléculas previamente excitadas, que son transmitidas a un diodo y amplificadas. Finalmente, las señales recogidas son registradas en el dominio del tiempo por un osciloscopio digital y convertidas al dominio de la frecuencia mediante una transformada de Fourier rápida [10].



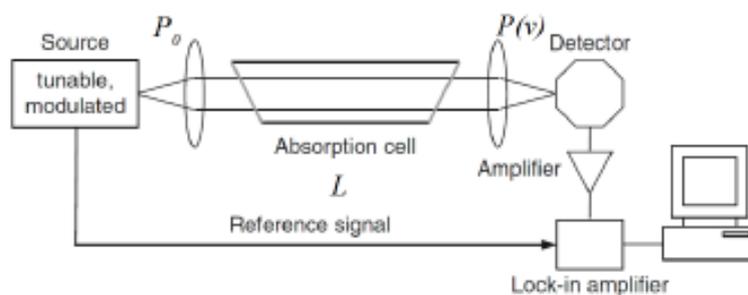
**Figura 5.1.2.** Diagrama de funcionamiento del espectrómetro CP-FTMW [10].

## 5.2. Espectrómetro de rotación de ondas milimétricas

Una vez generado el espectro de rotación teórico del indol, mediante el estudio de sus transiciones de rotación, debemos compararlo con su espectro de rotación experimental. Para ello, vamos a estudiar sus transiciones de rotación mediante el uso de un espectrómetro de rotación de ondas milimétricas (75-110 GHz). Dicho espectrómetro opera en emisión y sin necesidad de una cámara de alto vacío, con lo cual, no hay expansiones supersónicas. Consta de los siguientes componentes:

- Generador de ondas arbitrario (AWG): Genera un barrido de ondas, cuyas frecuencias son menores que la deseada en el experimento.

- Cadena de multiplicadores de frecuencia y amplificador de la señal: La primera multiplica la frecuencia del barrido de ondas generado por el generador de ondas arbitrario (AWG) hasta la deseada (75-110 GHz) y el segundo aumenta su intensidad.
- Sistema de introducción de muestra.
- Celda de muestra: Es alargada, debe estar a vacío ( $P \approx 10^{-3}$  bar) y es donde tienen lugar las transiciones rotacionales objeto de estudio, las cuales solo se producen si la molécula se encuentra en fase gas.
- Bomba de vacío: Está comunicada con la celda de muestra y con el resto del sistema y es la encargada de que todo el sistema esté a vacío. Consta, a su vez, de dos bombas distintas:
  - Rotativa: Es una bomba mecánica capaz de crear un bajo vacío gracias al movimiento de sus aspas, las cuales absorben el aire presente en el sistema.
  - Turbomolecular: Es una bomba capaz de crear un alto vacío. Es mucho más eficaz que la anterior, pero necesita que haya un bajo vacío previo para funcionar correctamente.
- Válvulas: Sirven para aislar todos los componentes del sistema.
- Detector: Es el encargado de registrar las transiciones de rotación de la molécula objeto de estudio.
- Ordenador: Procesa la información que le llega del detector en el dominio del tiempo y genera el espectro de rotación experimental en el dominio de las frecuencias aplicando la transformada de Fourier.



**Figura 5.2.1.** Esquema simplificado de un espectrómetro de rotación de ondas milimétricas [11].

El procedimiento a seguir para obtener el espectro experimental del indol es el siguiente:

- Introducimos una pequeña cantidad de indol en un matraz Schlenk (sin olvidarnos de poner el tapón).
- Colocamos dicho matraz en el sistema de introducción de muestra del espectrómetro.
- Hacemos vacío en todo el sistema menos en el recipiente.
- Como el indol es sólido a temperatura ambiente, debemos calentarlo hasta su temperatura de ebullición para que pueda ser introducido en la celda de muestra. Pero no podemos hacerlo hasta que no hayamos eliminado por completo el aire presente en el recipiente. Por lo tanto, para poder hacerlo sin que perdamos el indol, realizamos una destilación fría, que consiste en lo siguiente:
  - Calentamos el indol hasta que pase a estado líquido y lo congelamos con nitrógeno líquido o con una mezcla hielo-sal.
  - Abrimos poco a poco el tapón, dejando escapar el aire presente en el recipiente (no se pierde nada de indol porque está congelado).

Es importante realizar dicha destilación varias veces más, asegurándonos de que el tapón esté puesto antes de calentar el indol, ya que, al congelar el indol, queda aire atrapado, así nos aseguramos de eliminar todo el aire presente en el recipiente.

- Calentamos el indol hasta que pase a estado gaseoso y lo introducimos en la celda de muestra.

## 6. Programas utilizados

Los programas utilizados para llevar a cabo este trabajo han sido los siguientes:

- Gaussian/GaussView: Permite modelar moléculas y complejos, optimizar geometrías, realizar búsquedas conformacionales (en el caso de que el sistema químico objeto de estudio tenga más de un conformero), cálculos de energías, de frecuencias... Además, nos permite obtener las constantes de rotación, los momentos dipolares y los cuadrupolares del sistema químico objeto de estudio. En el caso de no disponer de este programa, el programa HyperChem es igual de válido.



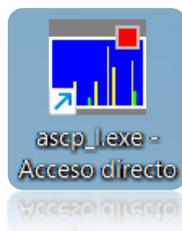
- Crimson Editor: Es un editor de texto capaz de leer los archivos que tienen las extensiones adecuadas.



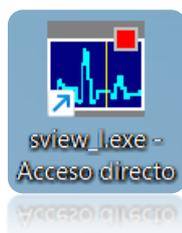
- SPFIT/SPCAT: Es el software de análisis de rotación que nos permite resolver el Hamiltoniano de los trompos asimétricos. Requiere archivos de input y output, cuyas extensiones son las siguientes:
  - .par: En este archivo se recogen las constantes de rotación, las de distorsión centrífuga y los momentos cuadrupolares.

- .int: En este archivo se recogen los momentos dipolares, la función de partición de rotación, la temperatura, el intervalo de frecuencias y la intensidad de las transiciones de rotación.
- .lin: En este archivo se recogen todas las transiciones de rotación, acompañadas de su frecuencia y de su error de medida.
- .fit: Este archivo se genera automáticamente al ejecutar en nuestro ordenador el comando 'spfit15' seguido del nombre del archivo cuya extensión es .lin y recoge el ajuste de las frecuencias de las transiciones de rotación recogidas en el archivo cuya extensión es .lin y el ajuste de las constantes de rotación, de las de distorsión centrífuga y de los momentos cuadrupolares.
- .cat: Este archivo se genera automáticamente al ejecutar en nuestro ordenador el comando 'spcat15' seguido del nombre del archivo cuya extensión es .lin y recoge las frecuencias predichas de las transiciones de rotación del sistema químico objeto de estudio comprendidas entre los límites del intervalo de frecuencias especificado en el archivo cuya extensión es .int.
- PISLIN/PIFORM: Son dos programas complementarios al SPFIT/SPCAT que nos permiten visualizar mejor las transiciones de rotación, ordenarlas y dar formato a los resultados obtenidos. Los archivos que generan son los siguientes:
  - pislín.out y pislín.res: Estos archivos se generan automáticamente al ejecutar en nuestro ordenador el comando 'pislín'. El primero recoge las transiciones de rotación cuyas frecuencias son iguales, es decir, las transiciones en las que solo cambia el número cuántico  $F$  de los niveles entre los que tiene lugar la transición y, el segundo, las transiciones de rotación ordenadas según el criterio elegido.
  - El archivo generado automáticamente al ejecutar en nuestro ordenador el comando 'piform', que no tiene ninguna extensión y que recoge todos los datos teóricos ajustados del sistema químico objeto de estudio, es decir, las transiciones de rotación con sus frecuencias, las constantes de rotación, las de distorsión centrífuga y los momentos cuadrupolares.

- ASCP\_L - Viewer of Predictions: Nos permite visualizar la predicción del espectro de rotación del sistema químico objeto de estudio, es decir, el archivo cuya extensión es .cat, el cual debe convertirse en un archivo .inp para que el programa pueda leerlo sin problemas.



- SVIEW\_L - Spectral VIEWer: Nos permite visualizar el espectro de rotación experimental del sistema químico objeto de estudio, que está recogido en un archivo cuya extensión es .fft, el cual debe convertirse en un archivo .spe, pasando por un archivo .fre, para que el programa pueda leerlo sin problemas.

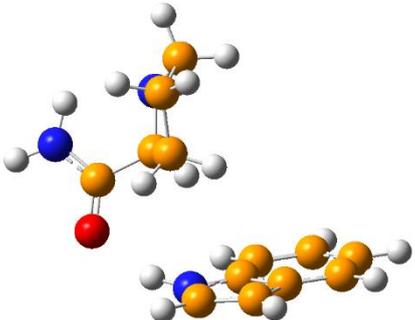
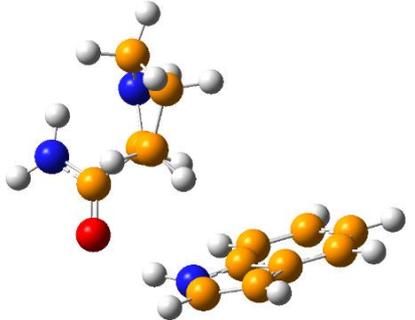


## 7. Resultados

### 7.1. Complejo indol-prolinamida

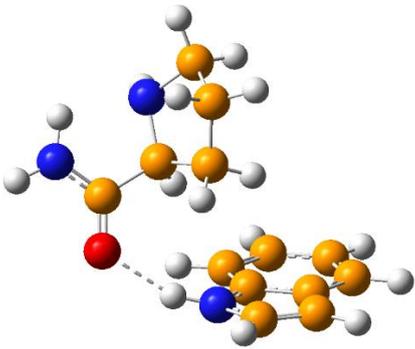
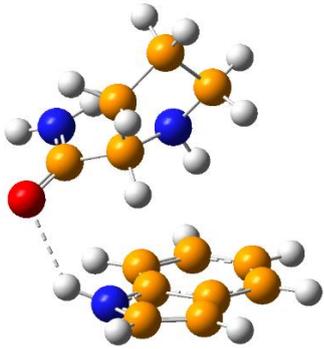
En primer lugar, llevamos a cabo una búsqueda de los conformeros de este complejo con ayuda del programa Maestro, perteneciente al pack de programas Schrödinger, para la cual hemos empleado un método basado en la mecánica molecular y, seguidamente, llevamos a cabo una optimización de las geometrías de dichos conformeros con ayuda del programa Gaussian, para la cual hemos empleado un método B3LYP, una base de cálculo def2TZVP y una dispersión empírica GD3BJ.

A continuación, se muestran los conformeros más estables encontrados con el programa Maestro y optimizados geoméricamente con el programa Gaussian, cuyas diferencias de energía solo dependen de la conformación de la prolinamida (y de cómo interacciona ésta con el indol), ya que el indol solo tiene una conformación posible:

Confórmero	1	2
Nombre	<b>up-cis-NHOC-NH2-out</b>	<b>up-cis-NHOC-NH2-out</b>
$E/\text{Hartree}$	-745.480752	-745.480591
$\Delta E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.0	0.4
$\Delta E/\text{cm}^{-1}$	0.0	35.4
$A/\text{MHz}$	716.1	707.9
$B/\text{MHz}$	301.2	297.6
$C/\text{MHz}$	282.5	283.8
$ \mu_a /D$	4.5	4.4
$ \mu_b /D$	2.0	2.0
$ \mu_c /D$	0.4	0.2
kappa	-0.91	-0.94
		

**Tabla 7.1.1.** Comparativa conformero más estable/segundo conformero más estable.

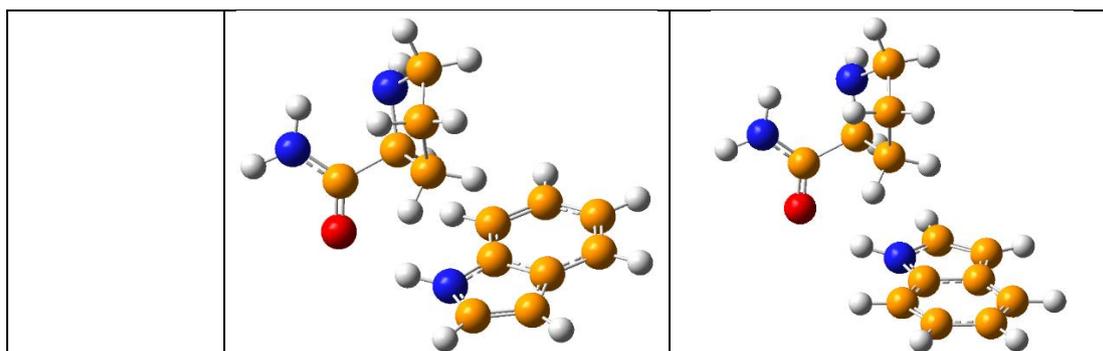
Una diferencia de energía tan pequeña solo puede justificarse con un cambio en la conformación del anillo de la prolinamida, que es justamente lo que ocurre. Lo más probable es que, empleando un método y una base mejores, el conformero 2 se convierta en el 1 ya que es más estable.

Confórmero	1	3
Nombre	<b>up-cis-NHOC-NH2-out</b>	<b>up-cis-NHOC-NH2-out-NH-in</b>
$E/\text{Hartree}$	-745.480752	-745.480257
$\Delta E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.0	1.3
$\Delta E/\text{cm}^{-1}$	0.0	108.9
$A/\text{MHz}$	716.1	646.7
$B/\text{MHz}$	301.2	380.9
$C/\text{MHz}$	282.5	356.5
$ \mu_a /D$	4.5	1.8
$ \mu_b /D$	2.0	1.9
$ \mu_c /D$	0.4	0.1
kappa	-0.91	-0.83
		

**Tabla 7.1.2.** Comparativa confórmero más estable/tercer confórmero más estable.

En este caso, la diferencia de energía es debida a la pérdida de eficacia del puente de hidrógeno, es decir, la distancia entre los átomos que constituyen dicho enlace ha aumentado (de 1.89 Å a 2.13 Å).

Confórmero	1	4
Nombre	<b>up-cis-NHOC-NH2-out</b>	<b>down-cis-NHOC-NH2-out</b>
$E/\text{Hartree}$	-745.480752	-745.479852
$\Delta E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.0	2.3
$\Delta E/\text{cm}^{-1}$	0.0	198.0
$A/\text{MHz}$	716.1	768.5
$B/\text{MHz}$	301.2	276.4
$C/\text{MHz}$	282.5	264.0
$ \mu_a /D$	4.5	5.4
$ \mu_b /D$	2.0	1.7
$ \mu_c /D$	0.4	0.8
kappa	-0.91	-0.95



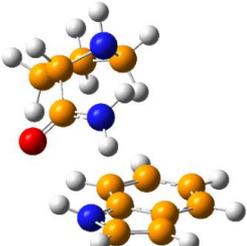
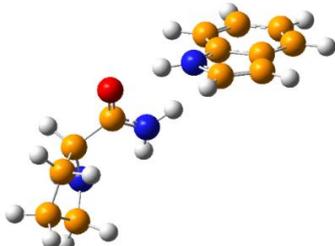
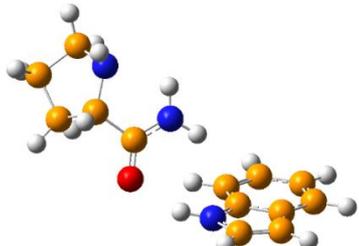
**Tabla 7.1.3.** Comparativa conformero más estable/cuarto conformero más estable.

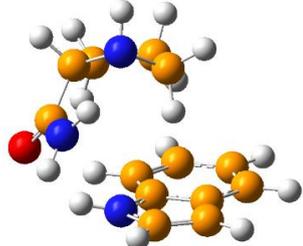
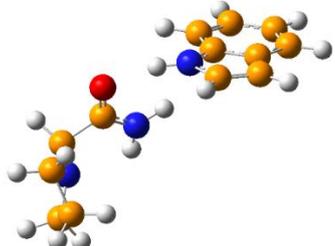
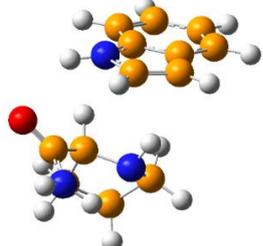
En este caso, se observa que, dependiendo de si la prolinamida interactúa con el indol por un lado o por el otro, cambia considerablemente la energía del complejo. Esto puede ser debido a una posible interacción estérica entre dos de los hidrógenos del anillo de la prolinamida y el sistema de electrones  $\pi$  conjugados del anillo de seis eslabones del indol, la cual no existe en el conformero 1 ya que, en este caso, dichos hidrógenos interactúan con el sistema de electrones  $\pi$  conjugados del anillo de cinco eslabones del indol.

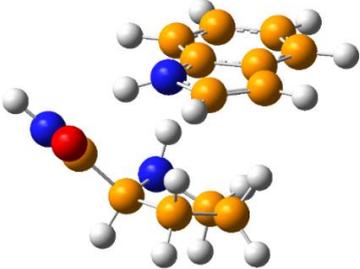
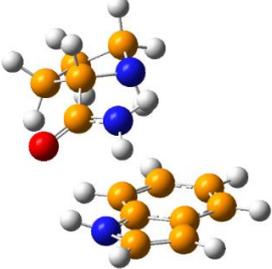
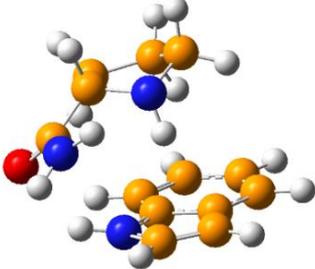
Las coordenadas cartesianas de los átomos del conformero más estable de este complejo pueden verse en el anexo 10.1.

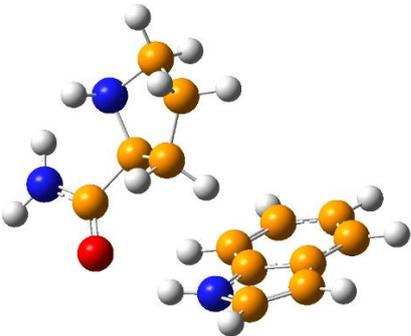
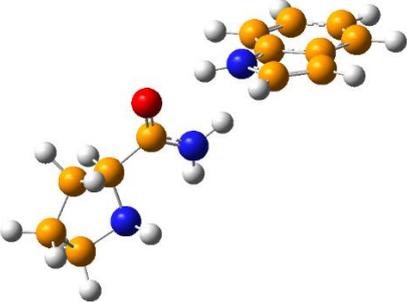
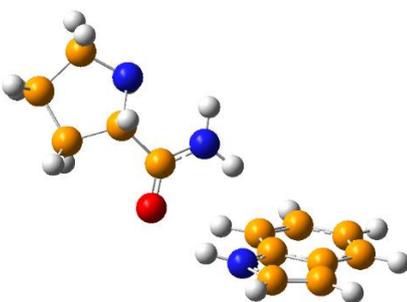
A continuación, se muestra el resto de los posibles conformeros:

Conformero	5	6	7
Nombre	<b>down-trans-NHOC-NH2-out</b>	<b>up-cis-NHOC-NH2-in</b>	<b>down-cis-NHOC-NH2-out</b>
$E/\text{Hartree}$	-745.479595	-745.47942	-745.479322
$\Delta E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	3.0	3.5	3.7
$\Delta E/\text{cm}^{-1}$	<b>254.5</b>	<b>293.0</b>	<b>314.6</b>
$A/\text{MHz}$	704.0	980.7	772.5
$B/\text{MHz}$	375.1	211.8	265.6
$C/\text{MHz}$	329.3	190.6	241.9
$ \mu_a /D$	3.3	5.2	5.5
$ \mu_b /D$	1.6	0.5	1.4
$ \mu_c /D$	0.7	2.1	1.5
kappa	-0.76	-0.95	-0.91

Confórmero	8	9	10
Nombre	<b>up-cis-NHOC-NH2-in</b>	<b>down-cis-NHOC-NH2-in</b>	<b>up-cis-NHOC-NH2-in</b>
$E/\text{Hartree}$	-745.479278	-745.478795	-745.478786
$\Delta E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	3.8	5.1	5.1
$\Delta E/\text{cm}^{-1}$	324.3	430.5	432.5
$A/\text{MHz}$	707.6	1029.3	1026.8
$B/\text{MHz}$	391.5	202.0	201.8
$C/\text{MHz}$	308.8	186.5	183.8
$ \mu_a /D$	2.3	5.4	5.3
$ \mu_b /D$	0.8	1.3	0.6
$ \mu_c /D$	2.0	1.5	2.0
kappa	-0.59	-0.96	-0.96
			

Confórmero	11	12	13
Nombre	<b>up-cis-NHOC-NH2-out</b>	<b>down-cis-NHOC-NH2-in</b>	<b>down-cis-NHOC-NH2-out-NH-in</b>
$E/\text{Hartree}$	-745.478567	-745.478407	-745.478131
$\Delta E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	5.7	6.1	6.8
$\Delta E/\text{cm}^{-1}$	480.7	515.9	576.6
$A/\text{MHz}$	753.3	988.0	658.4
$B/\text{MHz}$	365.6	209.9	396.8
$C/\text{MHz}$	330.4	193.7	321.2
$ \mu_a /D$	2.7	5.2	1.3
$ \mu_b /D$	0.9	1.3	0.8
$ \mu_c /D$	2.4	1.6	2.1
kappa	-0.83	-0.96	-0.55
			

Confórmero	14	15	16
Nombre	<b>down-trans-NHOC-NH2-out-NH-in</b>	<b>up-cis-NHOC-NH2-in-NH-in</b>	<b>up-cis-NHOC-NH2-out-NH-in</b>
$E/\text{Hartree}$	-745.476858	-745.476117	-745.475566
$\Delta E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	10.1	12.1	13.5
$\Delta E/\text{cm}^{-1}$	<b>856.7</b>	<b>1019.7</b>	<b>1140.9</b>
$A/\text{MHz}$	635.8	720.8	729.9
$B/\text{MHz}$	415.9	406.6	389.4
$C/\text{MHz}$	375.2	316.2	346.5
$ \mu_a /D$	1.5	0.3	1.5
$ \mu_b /D$	1.0	0.6	0.0
$ \mu_c /D$	0.4	1.2	1.7
$\kappa$	-0.69	-0.55	-0.78
			

Confórmero	17	18	19
Nombre	<b>up-cis-NHOC-NH2-out</b>	<b>down-cis-NHOC-NH2-in</b>	<b>up-cis-NHOC-NH2-in</b>
$E/\text{Hartree}$	-745.474199	-745.473525	-745.473487
$\Delta E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	17.0	18.8	18.9
$\Delta E/\text{cm}^{-1}$	<b>1441.7</b>	<b>1589.9</b>	<b>1598.3</b>
$A/\text{MHz}$	663.0	1105.4	1107.5
$B/\text{MHz}$	311.4	192.3	191.9
$C/\text{MHz}$	301.9	178.5	176.1
$ \mu_a /D$	4.3	4.0	4.1
$ \mu_b /D$	0.9	0.5	1.0
$ \mu_c /D$	0.1	1.7	1.2
$\kappa$	-0.95	-0.97	-0.97
			

**Tabla 7.1.4.** Confórmeros menos estables del complejo indol-prolinamida.

Los confórmers cuya energía aparece en naranja ( $< 600 \text{ cm}^{-1}$ ) podrían formarse, aunque es muy poco probable, y los confórmers cuya energía aparece en rojo ( $> 600 \text{ cm}^{-1}$ ) son muy inestables, por lo que no se formarán.

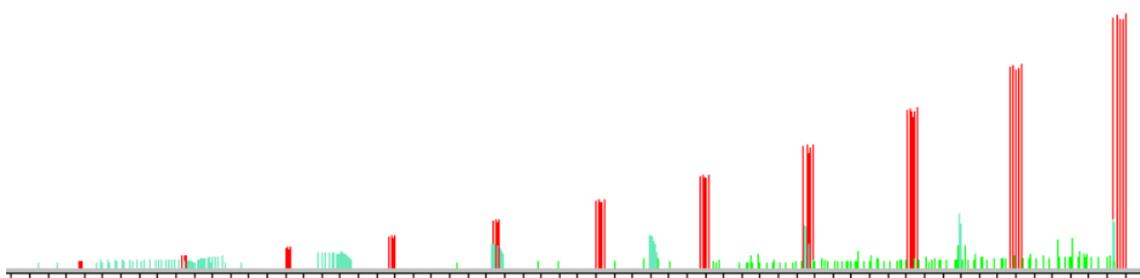
El parámetro kappa proporciona información acerca de cuán prolata u oblate es el complejo: cuánto más se aproxima a -1, más prolata es. Se calcula con la siguiente expresión:

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

donde  $A$ ,  $B$  y  $C$  son las constantes de rotación del complejo.

Cabe destacar que, en todos los confórmers, el puente de hidrógeno se forma entre los mismos átomos (el hidrógeno que acompaña al nitrógeno del indol y el oxígeno de la prolinamida).

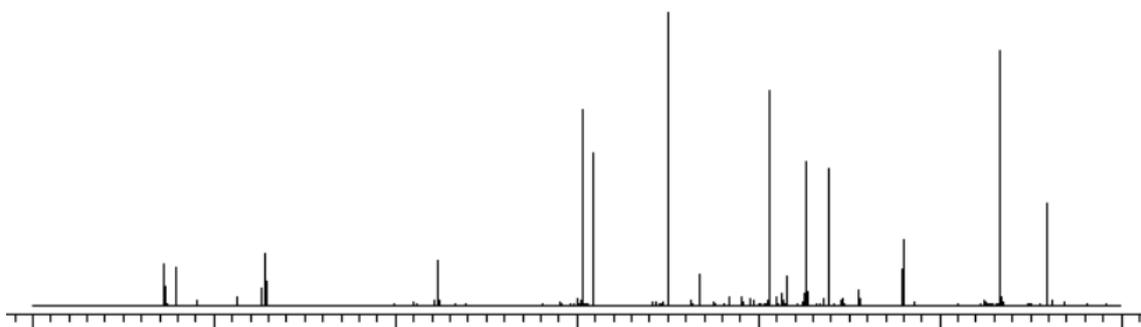
En segundo lugar, predecimos el espectro de rotación a 300 K del confórmer más estable:



**Figura 7.1.1.** Predicción del espectro de rotación a 300 K del confórmer más estable del complejo indol-prolinamida de 2 a 8 GHz.

Como se observa en la figura 7.1.1, las transiciones de rotación tipo a (las que aparecen en rojo) son las más intensas ya que la componente del momento dipolar  $|\mu_a|$  de este confórmer tiene un valor muy elevado (4.5 D) con respecto a las otras dos componentes ( $|\mu_b| = 2.0 \text{ D}$  y  $|\mu_c| = 0.4 \text{ D}$ ).

Una vez tenemos la predicción del espectro de rotación del confórmer más estable, llevamos a cabo el experimento en el espectrómetro CP-FTMW, obteniendo el siguiente espectro de rotación:



**Figura 7.1.2.** Espectro de rotación experimental de 2 a 8 GHz.

Si comparamos el espectro experimental (figura 7.1.2) con la predicción (figura 7.1.1), observamos que las transiciones predichas para el complejo indol-prolinamida no aparecen en el espectro experimental, lo que significa que el indol y la prolinamida no interactúan entre sí o que, si lo hacen, no se observan sus transiciones porque su intensidad es muy baja, lo cual es lo más probable. Esto no nos sorprende ya que sabíamos a priori que era muy difícil que se formara el complejo debido a la baja probabilidad de colisión entre ambas moléculas. Además, que el punto de fusión del indol sea de 52.3°C y el de la prolinamida sea de 150°C no ayuda ya que, al hacer que ambas moléculas entren a la vez en la cámara de alto vacío, entra mucho más indol que prolinamida porque su punto de fusión es más bajo, es decir, porque se vaporiza más fácilmente.

Al no detectar el complejo indol-prolinamida, decidimos estudiar el indol y la prolinamida por separado y sus respectivos complejos con una molécula de agua.

## 7.2. Indol

En primer lugar, llevamos a cabo una optimización de la geometría del indol con ayuda del programa Gaussian, para la cual hemos empleado un método B3LYP y una base de cálculo 6-311G(d), obteniendo así sus constantes de rotación:

A/MHz	B/MHz	C/MHz
3890.2852	1635.2219	1151.2933

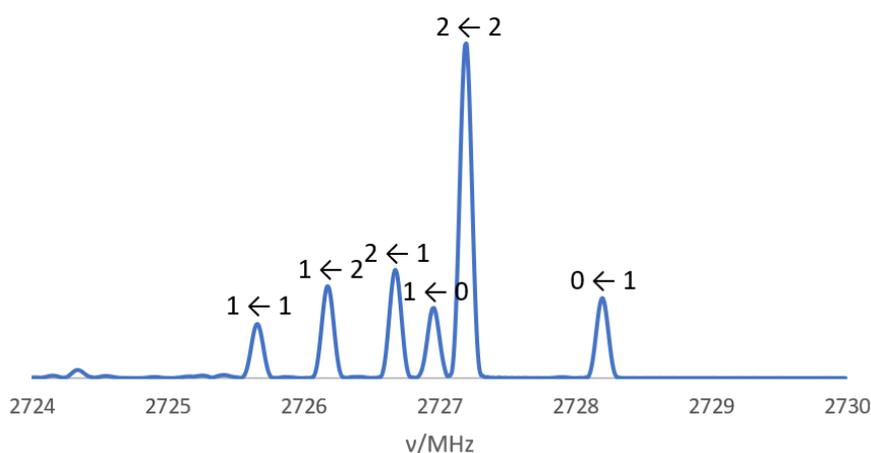
**Tabla 7.2.1.** Constantes de rotación del indol obtenidas empleando un método B3LYP y una base de cálculo 6-311G(d).

Además de sus constantes de rotación, también se han obtenido sus momentos cuadrupolares, los cuales aparecen recogidos en la tabla 7.2.2.

A continuación, realizamos un ajuste de dichas constantes mediante el estudio de las transiciones de rotación del indol recogidas en el artículo ‘Microwave Spectrum and  $^{14}\text{N}$  Quadrupole Coupling Constants of Indole’ [12] y con ayuda de las constantes de distorsión centrífuga del indol recogidas en el artículo ‘MICROWAVE SPECTRUM AND AMINO HYDROGEN LOCATION IN INDOLE’ [13]. Una vez hecho este ajuste, lo mejoramos añadiendo las transiciones recogidas en el artículo ‘MICROWAVE SPECTRUM AND AMINO HYDROGEN LOCATION IN INDOLE’, obteniendo así unas constantes de rotación bastante bien ajustadas. Finalmente, añadimos también las transiciones observadas experimentalmente entre 75 y 110 GHz.

Como para realizar este ajuste no hemos tenido en cuenta el acoplamiento debido al cuadrupolo, realizamos otro ajuste partiendo de las constantes de rotación obtenidas del ajuste anterior, manteniendo solo las transiciones observadas experimentalmente entre 75 y 110 GHz y añadiendo las transiciones observadas experimentalmente entre 2 y 8 GHz, en las cuales se ha tenido en cuenta el acoplamiento debido al cuadrupolo.

El siguiente gráfico (figura 7.2.1) muestra una transición del indol en la que se observa perfectamente el acoplamiento debido al cuadrupolo, el cual genera el desdoblamiento de la transición en varias componentes:



**Figura 7.2.1.** Transición  $1_{1,0} \leftarrow 1_{0,1}$  del indol, en la cual se observa el acoplamiento debido al cuadrupolo ( $F' \leftarrow F''$ ).

Finalmente, realizamos un último ajuste partiendo de las constantes de rotación obtenidas del ajuste anterior, manteniendo solo las transiciones observadas experimentalmente entre 2 y 8 GHz y añadiendo las transiciones observadas experimentalmente entre 75 y 110 GHz, en las cuales, ahora, se ha tenido en cuenta el acoplamiento debido al cuadrupolo. Este último ajuste puede verse en el anexo 10.2, en el cual se muestran todas las transiciones del indol observadas experimentalmente.

Los parámetros rotacionales obtenidos tras este último ajuste se muestran en la siguiente tabla:

Parámetros	Experimentales	Teóricos	Referencia [13]
$A/\text{MHz}$	3877.8419(6)	3890.2852	3877.828(6)
$B/\text{MHz}$	1636.0448(2)	1635.2219	1636.047(1)
$C/\text{MHz}$	1150.9002(2)	1151.2933	1150.8997(8)
$\Delta_J/\text{kHz}$	0.0131(1)	-	0.0352(12)
$\Delta_{J, \kappa}/\text{kHz}$	0.152(6)	-	0.042(4)
$\Delta_{\kappa}/\text{kHz}$	1.4(1)	-	0.16(6)
$\chi_{aa}/\text{MHz}$	1.728(9)	1.9117	-
$\chi_{bb} - \chi_{cc}/\text{MHz}$	5.044(4)	6.3159	-
Nº de transiciones	128	-	123
RMS/kHz	20.22	-	70
WRMS/adimensional	0.56	-	-

**Tabla 7.2.2.** Parámetros rotacionales del indol.

Como se observa en la tabla 7.2.2, las constantes de rotación obtenidas tras el último ajuste son comparables a las recogidas en la referencia [13]. Sin embargo, las constantes de distorsión centrífuga difieren un poco más, ya que varían su valor para que las constantes de rotación se ajusten mejor y porque hemos añadido muchas transiciones cuyas frecuencias pertenecen a la región de las milimétricas.

Además, también observamos que el RMS de nuestro ajuste es bastante mejor que el del ajuste de la referencia [13] ya que hemos añadido más transiciones y hemos tenido en cuenta el acoplamiento debido al cuadrupolo, el cual también afecta a los valores de las constantes de distorsión centrífuga.

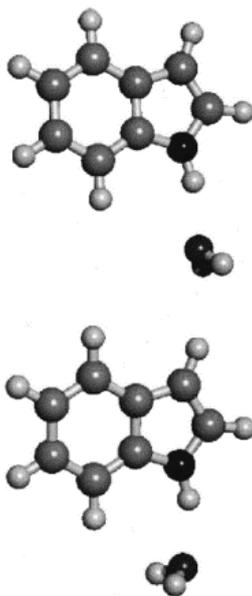
Por lo tanto, y como el WRMS es menor que 1, podemos afirmar que hemos hecho un buen ajuste de los parámetros rotacionales del indol.

Cabe destacar que los valores de las constantes de distorsión centrífuga se aproximaban mucho más a los recogidos en la referencia [13] antes de haber tenido en cuenta el

acoplamiento debido al cuadrupolo en el ajuste ( $\Delta_J = 0.038(1)$  kHz,  $\Delta_{J,K} = 0.043(4)$  kHz y  $\Delta_K = 0.13$  kHz).

### 7.3. Complejo indol-agua

Aunque introduzcamos solo indol y prolinamida en el espectrómetro CP-FTMW, es muy probable que también entre agua ya que en el aire hay vapor de agua. Entonces, podemos plantearnos que pueda formarse un complejo entre el indol y el agua.



**Figura 7.3.1.** Confórmeros del complejo indol-agua [14].

La diferencia entre ambos confórmeros está en la posición de la molécula de agua, que oscila de un lado a otro mediante un movimiento conocido como 'tunneling' y que interacciona con el hidrógeno que acompaña al nitrógeno del indol a través de un puente de hidrógeno.

Aunque el complejo tenga dos confórmeros, que realmente es un confórmero que tiene dos estados diferentes ( $\nu = 0$  y  $\nu = 1$ ), hemos realizado un ajuste conjunto de los parámetros rotacionales de ambos ya que, aunque cada confórmero tenga sus constantes de rotación, comparten las de distorsión centrífuga y los momentos cuadrupolares.

Para realizar el ajuste hemos partido de los parámetros rotacionales recogidos en el artículo 'Pure rotational spectrum and model calculations of indole-water' [14] y hemos

estudiado las transiciones de rotación de ambos estados, las cuales están recogidas en el mismo artículo.

Una vez hecho esto, añadimos las transiciones del complejo indol-agua observadas experimentalmente entre 2 y 8 GHz para completar el ajuste (que puede verse en el anexo 10.3, en el cual se muestran todas las transiciones del complejo indol-agua observadas experimentalmente), obteniendo los siguientes parámetros rotacionales:

Parámetros	Experimentales	Referencia [14]
$A/\text{MHz} (\nu = 0)$	2064.395(1)	2064.3954(12)
$B/\text{MHz} (\nu = 0)$	945.0918(2)	945.09179(15)
$C/\text{MHz} (\nu = 0)$	649.2154(1)	649.21543(9)
$A/\text{MHz} (\nu = 1)$	2062.455(1)	2062.4560(12)
$B/\text{MHz} (\nu = 1)$	945.0059(2)	945.00580(16)
$C/\text{MHz} (\nu = 1)$	649.2854(1)	649.28547(9)
$\Delta_J/\text{kHz}$	1.071(1)	1.0708(9)
$\Delta_{J,K}/\text{kHz}$	-5.76(3)	-5.736(22)
$\Delta_K/\text{kHz}$	14.0(3)	14.13(19)
$\delta_J/\text{kHz}$	0.4556(8)	0.4551(5)
$\delta_K/\text{kHz}$	-1.33(3)	-1.341(19)
$\chi_{aa}/\text{MHz}$	1.34(7)	1.330(9)
$\chi_{bb}-\chi_{cc}/\text{MHz}$	4.717(2)	4.706(9)
Nº de transiciones	175	-
RMS/kHz	5.08	-
WRMS/adimensional	0.63	-

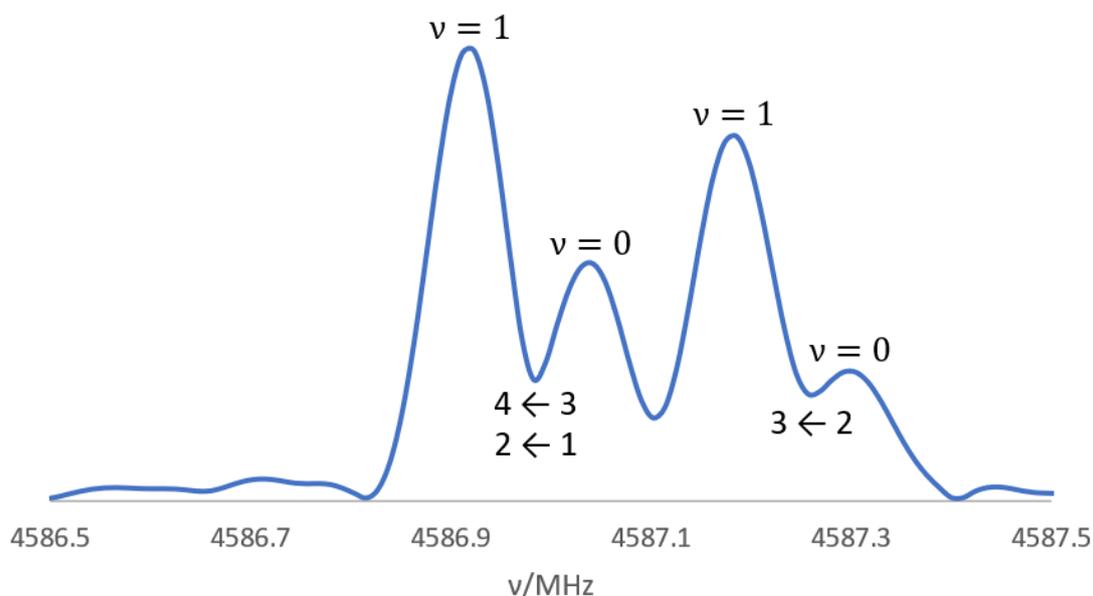
**Tabla 7.3.1.** Parámetros rotacionales del complejo indol-agua.

Como se observa en la tabla 7.3.1, las constantes de rotación de ambos estados obtenidas tras el ajuste son comparables a las recogidas en la referencia [14].

Además, también observamos que las constantes de distorsión centrífuga y los momentos cuadrupolares también lo son ya que esta vez hemos partido de unos parámetros rotacionales bastante bien ajustados. Además, las transiciones que hemos añadido tienen unas frecuencias muy cercanas a la región de frecuencias estudiada.

Por lo tanto, y como el WRMS es menor que 1, podemos afirmar que hemos hecho un buen ajuste de los parámetros rotacionales de los dos estados del complejo indol-agua.

El siguiente gráfico (figura 7.3.2) muestra una transición de los dos estados del complejo indol-agua en la que se observa perfectamente el acoplamiento debido al cuadrupolo y, además, el desdoblamiento debido al movimiento de la molécula de agua, el cual es el responsable de que existan los dos estados:



**Figura 7.3.2.** Transición  $3_{0,3} \leftarrow 2_{0,2}$  de los dos estados del complejo indol-agua, en la cual se observa el acoplamiento debido al cuadrupolo ( $F' \leftarrow F''$ ) y, además, el desdoblamiento debido al movimiento de la molécula de agua ( $\nu = 0$  y  $\nu = 1$ ).

#### 7.4. Prolinamida

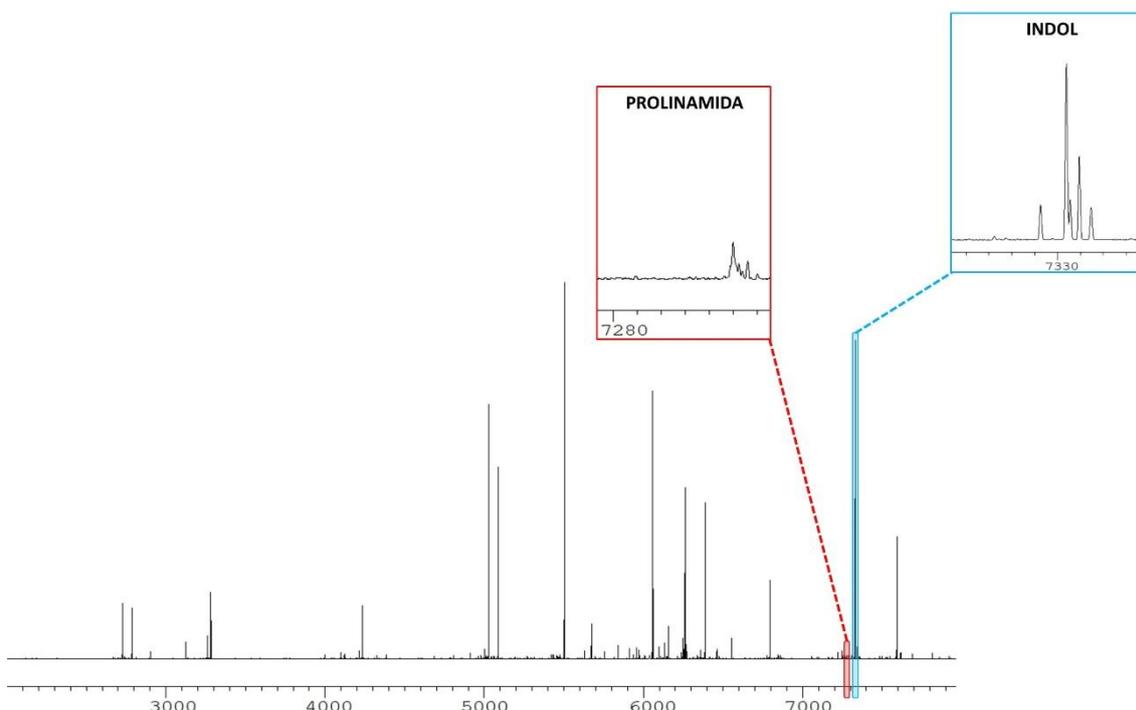
Al contrario que las transiciones de rotación del indol, las de la prolinamida tienen una intensidad muy baja, por lo que no hemos podido realizar un estudio de sus transiciones.

Aun así, hemos llevado a cabo una búsqueda de sus posibles conformeros con ayuda del programa Gaussian para comprobar que el conformero más estable coincide con el conformero de la prolinamida que forma parte del conformero más estable del complejo indol-prolinamida, lo cual es así.

Además, cabe destacar que el conformero de la prolinamida que forma parte del segundo conformero más estable del complejo indol-prolinamida, es decir, el que difiere del primero en la conformación del anillo, no ha sido encontrado, lo cual puede significar

que puede haber convergido en el conformero más estable ya que la diferencia de energía entre ambos es muy pequeña.

A continuación, se muestra la intensidad de una transición de la prolinamida frente a la intensidad de una transición del indol:



**Figura 7.4.1.** Comparación entre la intensidad de las transiciones de la prolinamida ( $S/R = 15$ ) y del indol ( $S/R = 4196$ ).

Para más información, el artículo 'Microwave Spectroscopy of the Twist  $C^\beta$ -Exo/ $C^\gamma$ -Endo Conformation of Prolinamide' [15] recoge las transiciones de rotación de la prolinamida, lo cual nos ha servido para identificar dichas transiciones en nuestro espectro de rotación experimental y comprobar que, efectivamente, tienen una intensidad muy baja.

### 7.5. Complejo prolinamida-agua

Al no haber podido realizar un estudio de las transiciones de rotación de la prolinamida, tampoco hemos podido hacerlo de las del complejo prolinamida-agua ya que la intensidad de sus transiciones es aún más baja.

La solución más lógica e inmediata a este problema es llevar a cabo el experimento introduciendo solo prolinamida en el espectrómetro CP-FTMW, así las transiciones de rotación de la prolinamida seguramente se observarían perfectamente y puede que las

del complejo prolinamida-agua también, aunque no lo hemos hecho ya que los estudios a realizar serían análogos al del indol y al del complejo indol-agua. Además, la falta de tiempo ha sido otra de las razones.

## 8. Conclusiones

El objetivo de este trabajo era estudiar la interacción entre el indol y la prolinamida. Sin embargo, al comparar el espectro de rotación experimental obtenido gracias al espectrómetro CP-FTMW con la predicción del espectro de rotación, observamos que las transiciones predichas para el complejo indol-prolinamida no aparecen en el espectro experimental, lo que significa que el indol y la prolinamida no interactúan entre sí o que, si lo hacen, no se observan sus transiciones porque su intensidad es muy baja, lo cual es lo más probable.

Con respecto al indol, las constantes de rotación obtenidas tras el último ajuste son comparables a las recogidas en la referencia [13]. Además, dichas constantes están expresadas con una mayor precisión ya que tienen una cifra significativa más. Esto es así porque el RMS de nuestro ajuste es bastante mejor que el del ajuste de la referencia [13]. Por lo tanto, y como el WRMS es menor que 1, podemos afirmar que hemos hecho un buen ajuste de los parámetros rotacionales del indol.

Con respecto al complejo indol-agua, las constantes de rotación de ambos estados obtenidas tras el ajuste son comparables a las recogidas en la referencia [14]. Además, las constantes de distorsión centrífuga y los momentos cuadrupolares también lo son ya que esta vez hemos partido de unos parámetros rotacionales bastante bien ajustados. Además, las transiciones que hemos añadido tienen unas frecuencias muy cercanas a la región de frecuencias estudiada. Por lo tanto, y como el WRMS es menor que 1, podemos afirmar que hemos hecho un buen ajuste de los parámetros rotacionales de los dos estados del complejo indol-agua ya que hemos añadido nuevas transiciones a un ajuste previo bastante bueno.

Al contrario que las transiciones de rotación del indol, las de la prolinamida tienen una intensidad muy baja, por lo que no hemos podido realizar un estudio de sus transiciones.

Al no haber podido realizar un estudio de las transiciones de rotación de la prolinamida, tampoco hemos podido hacerlo de las del complejo prolinamida-agua ya que la intensidad de sus transiciones es aún más baja. La solución más lógica e inmediata a este problema es llevar a cabo el experimento introduciendo solo prolinamida en el espectrómetro CP-FTMW, así las transiciones de rotación de la prolinamida seguramente

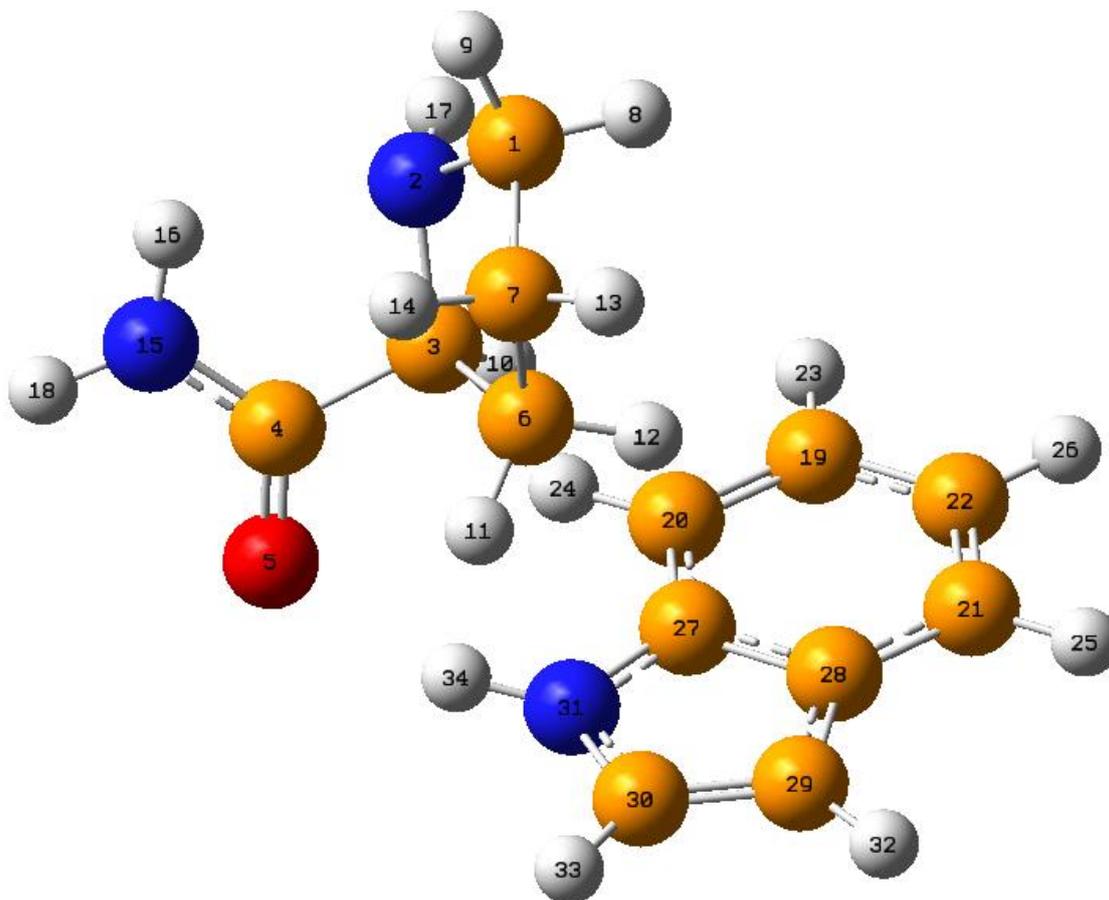
se observarían perfectamente y puede que las del complejo prolinamida-agua también, aunque no lo hemos hecho ya que los estudios a realizar serían análogos al del indol y al del complejo indol-agua. Además, la falta de tiempo y la disponibilidad de la instrumentación necesaria para el registro del espectro de rotación han sido otras de las razones.

## 9. Bibliografía

- [1] 'Detección de nuevas especies químicas en el espacio', Jesús Fernández Sancho.
- [2] 'Perspective: The first ten years of broadband chirped pulse Fourier transform microwave spectroscopy', G. B. Park and R. W. Field.
- [3] 'Efectos conformacionales en la longitud de la cadena alifática de los anestésicos locales: Un estudio rotacional del isobutamben', Maider Parra Santamaria.
- [4] 'Quantum-Chemical Calculation of Spectroscopic Parameters for Rotational Spectroscopy', Puzzarini, C.; Stanton, J. F. and Gauss, J.
- [5] 'Getting into Shape: Conformational and Supramolecular Landscapes in Small Biomolecules and Their Hydrated Clusters', Robertson, E. G. and Simons, J. P.
- [6] 'Non-Covalent Interactions in Thiol Aggregates and Nucleoside-Amino Acid Binding Models', Rizalina Tama Saragi.
- [7] 'Spectra of Atoms and Molecules', Peter F. Bernath.
- [8] 'THEORY OF ROTATIONAL SPECTROSCOPY', Camilla Calabrese.
- [9] Apuntes de la asignatura 'Simulaciones computacionales en química', Carmen Barrientos.
- [10] 'Non-Covalent Interactions in Thiol Aggregates and Nucleoside-Amino Acid Binding Models', Rizalina Tama Saragi.
- [11] 'Récepteur Hétérodyne pour la Spectroscopie de Molécules Interstellaires en Laboratoire', Anastasia PIENKINA.
- [12] 'Microwave Spectrum and  $^{14}\text{N}$  Quadrupole Coupling Constants of Indole', R. D. SUENRAM, F. J. LOVAS AND G. T. FRASER.
- [13] 'MICROWAVE SPECTRUM AND AMINO HYDROGEN LOCATION IN INDOLE', WALTHER CAMINATI and SALVATORE DI BERNARDO.
- [14] 'Pure rotational spectrum and model calculations of indole–water', Susana Blanco, Juan C. Lopez, José L. Alonso...
- [15] 'Microwave Spectroscopy of the Twist  $\text{C}^\beta\text{-Exo/C}^\gamma\text{-Endo}$  Conformation of Prolinamide', Kimberly A. Kuhls, Charla A. Centrone and Michael J. Tubergen.

## 10. Anexos

### 10.1. Coordenadas cartesianas de los átomos del conformero más estable del complejo indol-prolinamida



Átomo	Eje x (Å)	Eje y (Å)	Eje z (Å)
1	2.729218	2.194027	-0.854145
2	2.714491	1.439308	0.408974
3	1.74488	0.333409	0.298278
4	2.314338	-0.999794	0.783334
5	1.601411	-1.992459	0.91304
6	1.362202	0.272004	-1.202236
7	2.435759	1.118497	-1.891999
8	1.950543	2.967273	-0.885507
9	3.695362	2.680217	-0.997762
10	0.849611	0.510419	0.896234
11	1.312025	-0.749121	-1.571528
12	0.374893	0.712703	-1.339501
13	2.10155	1.530709	-2.843208
14	3.334155	0.525016	-2.075723
15	3.632843	-0.998895	1.03271
16	4.121862	-0.120809	0.93758
17	2.516746	2.029609	1.204938
18	4.081627	-1.835223	1.363948

19	-2.516126	1.279988	1.761914
20	-1.685726	0.18426	1.594013
21	-3.512667	0.966397	-0.431047
22	-3.421037	1.66702	0.758621
23	-2.476324	1.841841	2.6863
24	-1.005965	-0.130768	2.375583
25	-4.218109	1.270864	-1.194372
26	-4.060372	2.524168	0.926573
27	-1.771971	-0.516293	0.391324
28	-2.678891	-0.139824	-0.636811
29	-2.481303	-1.065738	-1.713098
30	-1.497404	-1.930663	-1.316968
31	-1.07927	-1.619067	-0.044222
32	-3.009209	-1.091748	-2.651681
33	-1.054957	-2.758752	-1.845459
34	-0.217129	-1.954107	0.382881

## 10.2. Transiciones del indol observadas experimentalmente

J'	k <sub>a</sub> '	k <sub>c</sub> '	F'	J''	k <sub>a</sub> ''	k <sub>c</sub> ''	F''	v/MHz	Δv/MHz
1	1	0	1	1	0	1	1	2725.659	-0.003
1	1	0	1	1	0	1	2	2726.177	-0.003
1	1	0	2	1	0	1	1	2726.675	-0.002
1	1	0	1	1	0	1	0	2726.956	-0.002
1	1	0	2	1	0	1	2	2727.194	-0.002
1	1	0	0	1	0	1	1	2728.199	-0.003
2	1	1	2	2	0	2	2	3281.673	-0.002
2	1	1	3	2	0	2	2	3282.207	-0.002
2	1	1	2	2	0	2	3	3282.379	0.000
2	1	1	1	2	0	2	2	3282.501	-0.004
2	1	1	2	2	0	2	1	3282.775	0.005
2	1	1	3	2	0	2	3	3282.911	-0.001
2	1	1	1	2	0	2	1	3283.598	-0.002
3	1	2	3	3	0	3	3	4234.436	-0.002
3	1	2	4	3	0	3	3	4234.791	-0.001
3	1	2	2	3	0	3	3	4234.913	-0.004
3	1	2	3	3	0	3	4	4235.376	-0.004
3	1	2	3	3	0	3	2	4235.732	0.024
3	1	2	4	3	0	3	4	4235.732	-0.001
3	1	2	2	3	0	3	2	4236.185	-0.002
4	1	3	4	4	0	4	4	5673.394	-0.002
4	1	3	5	4	0	4	4	5673.641	0.034
4	1	3	3	4	0	4	4	5673.641	-0.020
4	1	3	4	4	0	4	5	5674.591	-0.002
4	1	3	5	4	0	4	5	5674.801	-0.003
4	1	3	3	4	0	4	3	5675.162	-0.003
2	2	0	2	2	1	1	1	6794.964	0.005
2	2	0	2	2	1	1	3	6795.259	0.004
2	2	0	2	2	1	1	2	6795.792	0.004
2	2	0	3	2	1	1	3	6795.966	0.007
2	2	0	1	2	1	1	1	6795.966	-0.088
2	2	0	3	2	1	1	2	6796.498	0.006
2	2	0	1	2	1	1	2	6796.888	0.004
3	2	1	3	3	1	2	2	6388.361	0.002
3	2	1	3	3	1	2	4	6388.491	0.008
3	2	1	2	3	1	2	2	6388.852	0.000
3	2	1	4	3	1	2	4	6388.852	0.004
3	2	1	3	3	1	2	3	6388.852	0.015
3	2	1	4	3	1	2	3	6389.207	0.004
3	2	1	2	3	1	2	3	6389.338	0.007
4	2	2	3	4	1	3	3	6155.909	-0.037
4	2	2	5	4	1	3	5	6155.909	-0.005
4	2	2	4	4	1	3	4	6155.796	0.006

J'	k <sub>a</sub> '	k <sub>c</sub> '	F'	J''	k <sub>a</sub> ''	k <sub>c</sub> ''	F''	v/MHz	Δv/MHz
5	2	3	4	5	1	4	4	6270.062	-0.035
5	2	3	6	5	1	4	6	6270.062	0.029
5	2	3	5	5	1	4	5	6269.721	0.006
2	0	2	2	1	1	1	2	3262.175	0.003
2	0	2	1	1	1	1	1	3260.584	0.005
2	0	2	1	1	1	1	2	3261.079	0.003
2	0	2	3	1	1	1	2	3261.472	0.005
2	0	2	2	1	1	1	1	3261.681	0.007
2	0	2	1	1	1	1	0	3261.825	0.003
3	0	3	3	2	1	2	2	6260.643	0.003
3	0	3	4	2	1	2	3	6260.790	0.003
3	0	3	2	2	1	2	1	6261.064	0.003
3	0	3	3	2	1	2	3	6261.731	0.003
3	0	3	2	2	1	2	2	6259.372	0.003
33	0	33	34	32	1	32	33	77107.891	-0.007
33	0	33	33	32	0	32	32	77107.891	-0.013
33	0	33	32	32	0	32	31	77107.891	-0.009
33	0	33	34	32	0	32	33	77107.891	-0.007
33	1	33	33	32	1	32	32	77107.891	-0.013
33	1	33	34	32	1	32	33	77107.891	-0.007
33	1	33	32	32	1	32	31	77107.891	-0.009
33	1	33	33	32	0	32	32	77107.891	-0.013
33	1	33	32	32	0	32	31	77107.891	-0.009
33	1	33	34	32	0	32	33	77107.891	-0.007
33	0	33	32	32	1	32	31	77107.891	-0.009
33	0	33	33	32	1	32	32	77107.891	-0.013
33	0	33	33	32	1	32	32	77107.891	-0.013
34	0	34	35	33	1	33	34	79409.459	-0.039
34	0	34	35	33	0	33	34	79409.459	-0.039
34	0	34	34	33	0	33	33	79409.459	-0.044
34	0	34	33	33	0	33	32	79409.459	-0.041
34	1	34	33	33	1	33	32	79409.459	-0.041
34	1	34	34	33	1	33	33	79409.459	-0.044
34	1	34	35	33	1	33	34	79409.459	-0.039
34	1	34	33	33	0	33	32	79409.459	-0.041
34	1	34	35	33	0	33	34	79409.459	-0.039
34	1	34	34	33	0	33	33	79409.459	-0.044
34	0	34	33	33	1	33	32	79409.459	-0.041
34	0	34	34	33	1	33	33	79409.459	-0.044
35	0	35	36	34	1	34	35	81711.061	-0.026
35	0	35	36	34	0	34	35	81711.061	-0.026
35	0	35	35	34	0	34	34	81711.061	-0.031
35	0	35	34	34	0	34	33	81711.061	-0.028
35	1	35	35	34	1	34	34	81711.061	-0.031
35	1	35	34	34	1	34	33	81711.061	-0.028
35	1	35	36	34	1	34	35	81711.061	-0.026
35	1	35	35	34	0	34	34	81711.061	-0.031

J'	k <sub>a</sub> '	k <sub>c</sub> '	F'	J''	k <sub>a</sub> ''	k <sub>c</sub> ''	F''	v/MHz	Δv/MHz
35	1	35	36	34	0	34	35	81711.061	-0.026
35	1	35	34	34	0	34	33	81711.061	-0.028
35	0	35	34	34	1	34	33	81711.061	-0.028
35	0	35	35	34	1	34	34	81711.061	-0.031
36	0	36	37	35	1	35	36	84012.622	-0.046
36	0	36	35	35	0	35	34	84012.622	-0.048
36	0	36	36	35	0	35	35	84012.622	-0.051
36	0	36	37	35	0	35	36	84012.622	-0.046
36	1	36	37	35	1	35	36	84012.622	-0.046
36	1	36	36	35	1	35	35	84012.622	-0.051
36	1	36	35	35	1	35	34	84012.622	-0.048
36	1	36	37	35	0	35	36	84012.622	-0.046
36	1	36	35	35	0	35	34	84012.622	-0.048
36	1	36	36	35	0	35	35	84012.622	-0.051
36	0	36	35	35	1	35	34	84012.622	-0.048
36	0	36	36	35	1	35	35	84012.622	-0.051
37	0	37	38	36	1	36	37	86314.174	-0.064
37	0	37	36	36	0	36	35	86314.174	-0.066
37	0	37	38	36	0	36	37	86314.174	-0.064
37	0	37	37	36	0	36	36	86314.174	-0.069
37	1	37	36	36	1	36	35	86314.174	-0.066
37	1	37	37	36	1	36	36	86314.174	-0.069
37	1	37	38	36	1	36	37	86314.174	-0.064
37	1	37	38	36	0	36	37	86314.174	-0.064
37	1	37	36	36	0	36	35	86314.174	-0.066
37	1	37	37	36	0	36	36	86314.174	-0.069
37	0	37	36	36	1	36	35	86314.174	-0.066
37	0	37	37	36	1	36	36	86314.174	-0.069
38	0	38	39	37	1	37	38	88615.828	0.030
38	0	38	37	37	0	37	36	88615.828	0.029
38	0	38	38	37	0	37	37	88615.828	0.026
38	0	38	39	37	0	37	38	88615.828	0.030
38	1	38	37	37	1	37	36	88615.828	0.029
38	1	38	39	37	1	37	38	88615.828	0.030
38	1	38	38	37	1	37	37	88615.828	0.026
38	1	38	38	37	0	37	37	88615.828	0.026
38	1	38	39	37	0	37	38	88615.828	0.030
38	1	38	37	37	0	37	36	88615.828	0.029
38	0	38	37	37	1	37	36	88615.828	0.029
38	0	38	38	37	1	37	37	88615.828	0.026
39	0	39	40	38	1	38	39	90917.474	0.128
39	0	39	39	38	0	38	38	90917.474	0.124
39	0	39	38	38	0	38	37	90917.474	0.127
39	0	39	40	38	0	38	39	90917.474	0.128
39	1	39	38	38	1	38	37	90917.474	0.127
39	1	39	39	38	1	38	38	90917.474	0.124

J'	k <sub>a</sub> '	k <sub>c</sub> '	F'	J''	k <sub>a</sub> ''	k <sub>c</sub> ''	F''	v/MHz	Δv/MHz
39	1	39	40	38	1	38	39	90917.474	0.128
39	1	39	40	38	0	38	39	90917.474	0.128
39	1	39	38	38	0	38	37	90917.474	0.127
39	1	39	39	38	0	38	38	90917.474	0.124
39	0	39	38	38	1	38	37	90917.474	0.127
39	0	39	39	38	1	38	38	90917.474	0.124
40	0	40	39	39	1	39	38	93218.908	0.025
40	0	40	39	39	0	39	38	93218.908	0.025
40	0	40	40	39	0	39	39	93218.908	0.022
40	1	40	40	39	1	39	39	93218.908	0.022
40	1	40	39	39	1	39	38	93218.908	0.025
40	1	40	40	39	0	39	39	93218.908	0.022
40	1	40	39	39	0	39	38	93218.908	0.025
40	0	40	40	39	1	39	39	93218.908	0.022
32	1	31	33	31	2	30	32	77109.214	0.008
32	1	31	31	31	1	30	30	77109.214	0.006
32	1	31	32	31	1	30	31	77109.214	-0.008
32	1	31	33	31	1	30	32	77109.214	0.008
32	2	31	33	31	2	30	32	77109.214	0.008
32	2	31	31	31	2	30	30	77109.214	0.006
32	2	31	32	31	2	30	31	77109.214	-0.008
32	2	31	31	31	1	30	30	77109.214	0.006
32	2	31	33	31	1	30	32	77109.214	0.008
32	1	31	31	31	2	30	30	77109.214	0.006
32	1	31	32	31	2	30	31	77109.214	-0.008
33	1	32	34	32	2	31	33	79410.598	-0.017
33	1	32	33	32	1	31	32	79410.598	-0.032
33	1	32	34	32	1	31	33	79410.598	-0.017
33	2	32	32	32	2	31	31	79410.598	-0.018
33	2	32	34	32	2	31	33	79410.598	-0.017
33	2	32	33	32	2	31	32	79410.598	-0.032
33	2	32	34	32	1	31	33	79410.598	-0.017
33	2	32	32	32	1	31	31	79410.598	-0.018
33	2	32	33	32	1	31	32	79410.598	-0.032
33	1	32	32	32	2	31	31	79410.598	-0.018
33	1	32	33	32	2	31	32	79410.598	-0.032
34	1	33	35	33	2	32	34	81712.023	-0.010
34	1	33	34	33	1	32	33	81712.023	-0.024
34	1	33	33	33	1	32	32	81712.023	-0.011
34	1	33	35	33	1	32	34	81712.023	-0.010
34	2	33	34	33	2	32	33	81712.023	-0.024
34	2	33	33	33	2	32	32	81712.023	-0.011
34	2	33	35	33	2	32	34	81712.023	-0.010
34	2	33	33	33	1	32	32	81712.023	-0.011
34	2	33	35	33	1	32	34	81712.023	-0.010

J'	k <sub>a</sub> '	k <sub>c</sub> '	F'	J''	k <sub>a</sub> ''	k <sub>c</sub> ''	F''	v/MHz	Δv/MHz
34	2	33	34	33	1	32	33	81712.023	-0.024
34	1	33	33	33	2	32	32	81712.023	-0.011
34	1	33	34	33	2	32	33	81712.023	-0.024
35	1	34	35	34	2	33	34	84013.459	-0.011
35	1	34	35	34	1	33	34	84013.459	-0.011
35	1	34	34	34	1	33	33	84013.459	0.001
35	1	34	36	34	1	33	35	84013.459	0.003
35	2	34	36	34	2	33	35	84013.459	0.003
35	2	34	34	34	2	33	33	84013.459	0.001
35	2	34	35	34	2	33	34	84013.459	-0.011
35	2	34	35	34	1	33	34	84013.459	-0.011
35	2	34	34	34	1	33	33	84013.459	0.001
35	2	34	36	34	1	33	35	84013.459	0.003
35	1	34	36	34	2	33	35	84013.459	0.003
35	1	34	34	34	2	33	33	84013.459	0.001
36	1	35	36	35	2	34	35	86314.873	-0.024
36	1	35	36	35	1	34	35	86314.873	-0.024
36	1	35	35	35	1	34	34	86314.873	-0.013
36	1	35	37	35	1	34	36	86314.873	-0.012
36	2	35	36	35	2	34	35	86314.873	-0.024
36	2	35	35	35	2	34	34	86314.873	-0.013
36	2	35	37	35	2	34	36	86314.873	-0.012
36	2	35	35	35	1	34	34	86314.873	-0.013
36	2	35	36	35	1	34	35	86314.873	-0.024
36	2	35	37	35	1	34	36	86314.873	-0.012
36	1	35	37	35	2	34	36	86314.873	-0.012
36	1	35	35	35	2	34	34	86314.873	-0.013
40	1	39	39	39	2	38	38	95520.719	0.123
40	1	39	40	39	1	38	39	95520.719	0.114
40	1	39	39	39	1	38	38	95520.719	0.123
40	2	39	39	39	2	38	38	95520.719	0.123
40	2	39	40	39	2	38	39	95520.719	0.114
40	2	39	40	39	1	38	39	95520.719	0.114
40	2	39	39	39	1	38	38	95520.719	0.123
40	1	39	40	39	2	38	39	95520.719	0.114
31	2	29	30	30	3	28	29	77119.117	0.014
31	2	29	32	30	2	28	31	77119.117	0.007
31	2	29	30	30	2	28	29	77119.117	0.006
31	2	29	31	30	2	28	30	77119.117	-0.020
31	3	29	31	30	3	28	30	77119.117	-0.015
31	3	29	32	30	3	28	31	77119.117	0.011
31	3	29	30	30	3	28	29	77119.117	0.010
31	3	29	30	30	2	28	29	77119.117	0.002
31	3	29	31	30	2	28	30	77119.117	-0.023
31	3	29	32	30	2	28	31	77119.117	0.003
31	2	29	31	30	3	28	30	77119.117	-0.011

J'	k <sub>a</sub> '	k <sub>c</sub> '	F'	J''	k <sub>a</sub> ''	k <sub>c</sub> ''	F''	v/MHz	Δv/MHz
31	2	29	32	30	3	28	31	77119.117	0.015
32	2	30	31	31	3	29	30	79419.666	0.021
32	2	30	32	31	2	29	31	79419.666	-0.007
32	2	30	31	31	2	29	30	79419.666	0.018
32	2	30	33	31	2	29	32	79419.666	0.018
32	3	30	31	31	3	29	30	79419.666	0.020
32	3	30	32	31	3	29	31	79419.666	-0.004
32	3	30	33	31	3	29	32	79419.666	0.021
32	3	30	32	31	2	29	31	79419.666	-0.008
32	3	30	31	31	2	29	30	79419.666	0.016
32	3	30	33	31	2	29	32	79419.666	0.017
32	2	30	32	31	3	29	31	79419.666	-0.003
32	2	30	33	31	3	29	32	79419.666	0.022
33	2	31	32	32	3	30	31	81720.284	-0.006
33	2	31	34	32	2	30	33	81720.284	-0.007
33	2	31	32	32	2	30	31	81720.284	-0.008
33	2	31	33	32	2	30	32	81720.284	-0.031
33	3	31	33	32	3	30	32	81720.284	-0.030
33	3	31	32	32	3	30	31	81720.284	-0.007
33	3	31	34	32	3	30	33	81720.284	-0.006
33	3	31	34	32	2	30	33	81720.284	-0.008
33	3	31	33	32	2	30	32	81720.284	-0.031
33	3	31	32	32	2	30	31	81720.284	-0.009
33	2	31	33	32	3	30	32	81720.284	-0.029
33	2	31	34	32	3	30	33	81720.284	-0.005
34	2	32	33	33	3	31	32	84021.060	0.037
34	2	32	35	33	2	31	34	84021.060	0.037
34	2	32	34	33	2	31	33	84021.060	0.015
34	2	32	33	33	2	31	32	84021.060	0.037
34	3	32	34	33	3	31	33	84021.060	0.016
34	3	32	33	33	3	31	32	84021.060	0.037
34	3	32	35	33	3	31	34	84021.060	0.038
34	3	32	33	33	2	31	32	84021.060	0.036
34	3	32	35	33	2	31	34	84021.060	0.037
34	3	32	34	33	2	31	33	84021.060	0.015
34	2	32	34	33	3	31	33	84021.060	0.016
34	2	32	35	33	3	31	34	84021.060	0.038
35	2	33	34	34	3	32	33	86321.827	-0.003
35	2	33	34	34	2	32	33	86321.827	-0.003
35	2	33	36	34	2	32	35	86321.827	-0.003
35	2	33	35	34	2	32	34	86321.827	-0.024
35	3	33	36	34	3	32	35	86321.827	-0.002
35	3	33	34	34	3	32	33	86321.827	-0.003
35	3	33	35	34	3	32	34	86321.827	-0.023
35	3	33	35	34	2	32	34	86321.827	-0.024
35	3	33	34	34	2	32	33	86321.827	-0.004

J'	k <sub>a</sub> '	k <sub>c</sub> '	F'	J''	k <sub>a</sub> ''	k <sub>c</sub> ''	F''	v/MHz	Δv/MHz
35	3	33	36	34	2	32	35	86321.827	-0.003
35	2	33	35	34	3	32	34	86321.827	-0.023
35	2	33	36	34	3	32	35	86321.827	-0.002
36	2	34	35	35	3	33	34	88622.697	-0.003
36	2	34	37	35	2	33	36	88622.697	-0.003
36	2	34	36	35	2	33	35	88622.697	-0.022
36	2	34	35	35	2	33	34	88622.697	-0.003
36	3	34	37	35	3	33	36	88622.697	-0.002
36	3	34	35	35	3	33	34	88622.697	-0.003
36	3	34	36	35	3	33	35	88622.697	-0.022
36	3	34	37	35	2	33	36	88622.697	-0.003
36	3	34	35	35	2	33	34	88622.697	-0.003
36	3	34	36	35	2	33	35	88622.697	-0.023
36	2	34	36	35	3	33	35	88622.697	-0.022
36	2	34	37	35	3	33	36	88622.697	-0.002
37	2	35	36	36	3	34	35	90923.623	0.000
37	2	35	38	36	2	34	37	90923.623	0.001
37	2	35	37	36	2	34	36	90923.623	-0.018
37	2	35	36	36	2	34	35	90923.623	0.000
37	3	35	36	36	3	34	35	90923.623	0.000
37	3	35	37	36	3	34	36	90923.623	-0.018
37	3	35	38	36	3	34	37	90923.623	0.001
37	3	35	37	36	2	34	36	90923.623	-0.018
37	3	35	36	36	2	34	35	90923.623	0.000
37	3	35	38	36	2	34	37	90923.623	0.001
37	2	35	37	36	3	34	36	90923.623	-0.018
37	2	35	38	36	3	34	37	90923.623	0.001
38	2	36	38	37	3	35	37	93224.593	-0.015
38	2	36	39	37	2	35	38	93224.593	0.003
38	2	36	37	37	2	35	36	93224.593	0.002
38	2	36	38	37	2	35	37	93224.593	-0.015
38	3	36	37	37	3	35	36	93224.593	0.002
38	3	36	39	37	3	35	38	93224.593	0.003
38	3	36	38	37	3	35	37	93224.593	-0.015
38	3	36	38	37	2	35	37	93224.593	-0.015
38	3	36	37	37	2	35	36	93224.593	0.002
38	3	36	39	37	2	35	38	93224.593	0.003
38	2	36	39	37	3	35	38	93224.593	0.003
38	2	36	37	37	3	35	36	93224.593	0.002
39	2	37	39	38	3	36	38	95525.602	-0.011
39	2	37	39	38	2	36	38	95525.602	-0.011
39	3	37	39	38	3	36	38	95525.602	-0.011
39	3	37	39	38	2	36	38	95525.602	-0.011
40	2	38	39	39	3	37	38	97826.649	0.015
40	2	38	39	39	2	37	38	97826.649	0.015
40	2	38	40	39	2	37	39	97826.649	0.000

J'	k <sub>a</sub> '	k <sub>c</sub> '	F'	J''	k <sub>a</sub> ''	k <sub>c</sub> ''	F''	v/MHz	Δv/MHz
40	3	38	40	39	3	37	39	97826.649	0.000
40	3	38	39	39	3	37	38	97826.649	0.015
40	3	38	39	39	2	37	38	97826.649	0.015
40	3	38	40	39	2	37	39	97826.649	0.000
40	2	38	40	39	3	37	39	97826.649	0.000
32	3	29	32	31	4	28	31	81746.332	0.052
32	3	29	31	31	3	28	30	81746.332	-0.036
32	4	29	32	31	4	28	31	81746.332	-0.007
32	4	29	33	31	4	28	32	81746.332	0.027
32	4	29	33	31	3	28	32	81746.332	-0.094
32	4	29	32	31	3	28	31	81746.332	-0.128
32	3	29	33	31	4	28	32	81746.332	0.086
33	3	30	33	32	4	29	32	84044.852	0.026
33	3	30	32	32	3	29	31	84044.852	-0.001
33	3	30	33	32	3	29	32	84044.852	-0.033
33	3	30	34	32	3	29	33	84044.852	0.000
33	4	30	32	32	4	29	31	84044.852	0.030
33	4	30	33	32	4	29	32	84044.852	-0.002
33	4	30	34	32	4	29	33	84044.852	0.030
33	4	30	34	32	3	29	33	84044.852	-0.028
33	4	30	33	32	3	29	32	84044.852	-0.060
33	4	30	32	32	3	29	31	84044.852	-0.029
33	3	30	34	32	4	29	33	84044.852	0.058
33	3	30	32	32	4	29	31	84044.852	0.057
34	3	31	35	33	4	30	34	86343.683	0.028
34	3	31	34	33	3	30	33	86343.683	-0.030
34	3	31	33	33	3	30	32	86343.683	0.000
34	3	31	35	33	3	30	34	86343.683	0.000
34	4	31	33	33	4	30	32	86343.683	0.015
34	4	31	34	33	4	30	33	86343.683	-0.015
34	4	31	35	33	4	30	34	86343.683	0.015
34	4	31	34	33	3	30	33	86343.683	-0.043
34	4	31	35	33	3	30	34	86343.683	-0.013
34	4	31	33	33	3	30	32	86343.683	-0.013
34	3	31	33	33	4	30	32	86343.683	0.028
34	3	31	34	33	4	30	33	86343.683	-0.002
35	3	32	35	34	4	31	34	88642.810	-0.008
35	3	32	34	34	3	31	33	88642.810	0.007
35	3	32	36	34	3	31	35	88642.810	0.007
35	3	32	35	34	3	31	34	88642.810	-0.021
35	4	32	36	34	4	31	35	88642.810	0.014
35	4	32	35	34	4	31	34	88642.810	-0.014
35	4	32	34	34	4	31	33	88642.810	0.014
35	4	32	35	34	3	31	34	88642.810	-0.027
35	4	32	34	34	3	31	33	88642.810	0.001
35	4	32	36	34	3	31	35	88642.810	0.001

J'	k <sub>a</sub> '	k <sub>c</sub> '	F'	J''	k <sub>a</sub> ''	k <sub>c</sub> ''	F''	v/MHz	Δv/MHz
35	3	32	36	34	4	31	35	88642.810	0.021
35	3	32	34	34	4	31	33	88642.810	0.020
36	3	33	35	35	4	32	34	90942.197	0.037
36	3	33	37	35	3	32	36	90942.197	0.031
36	3	33	36	35	3	32	35	90942.197	0.004
36	3	33	35	35	3	32	34	90942.197	0.031
36	4	33	35	35	4	32	34	90942.197	0.034
36	4	33	36	35	4	32	35	90942.197	0.007
36	4	33	37	35	4	32	36	90942.197	0.034
36	4	33	36	35	3	32	35	90942.197	0.001
36	4	33	35	35	3	32	34	90942.197	0.028
36	4	33	37	35	3	32	36	90942.197	0.028
36	3	33	36	35	4	32	35	90942.197	0.010
36	3	33	37	35	4	32	36	90942.197	0.037
37	3	34	37	36	4	33	36	93241.740	-0.022
37	3	34	36	36	3	33	35	93241.740	0.000
37	3	34	38	36	3	33	37	93241.740	0.001
37	3	34	37	36	3	33	36	93241.740	-0.025
37	4	34	37	36	4	33	36	93241.740	-0.023
37	4	34	36	36	4	33	35	93241.740	0.002
37	4	34	38	36	4	33	37	93241.740	0.002
37	4	34	37	36	3	33	36	93241.740	-0.026
37	4	34	36	36	3	33	35	93241.740	-0.001
37	4	34	38	36	3	33	37	93241.740	-0.001
37	3	34	38	36	4	33	37	93241.740	0.004
37	3	34	36	36	4	33	35	93241.740	0.003
38	3	35	38	37	4	34	37	95541.502	-0.011
38	3	35	38	37	3	34	37	95541.502	-0.012
38	3	35	39	37	3	34	38	95541.502	0.012
38	3	35	37	37	3	34	36	95541.502	0.012
38	4	35	38	37	4	34	37	95541.502	-0.012
38	4	35	39	37	4	34	38	95541.502	0.013
38	4	35	37	37	4	34	36	95541.502	0.012
38	4	35	38	37	3	34	37	95541.502	-0.013
38	4	35	37	37	3	34	36	95541.502	0.011
38	4	35	39	37	3	34	38	95541.502	0.011
38	3	35	39	37	4	34	38	95541.502	0.013
38	3	35	37	37	4	34	36	95541.502	0.013
39	3	36	40	38	4	35	39	97841.424	0.029
39	3	36	40	38	3	35	39	97841.424	0.029
39	3	36	39	38	3	35	38	97841.424	0.005
39	3	36	38	38	3	35	37	97841.424	0.028
39	4	36	39	38	4	35	38	97841.424	0.006
39	4	36	40	38	4	35	39	97841.424	0.029
39	4	36	38	38	4	35	37	97841.424	0.029
39	4	36	39	38	3	35	38	97841.424	0.005

J'	k <sub>a</sub> '	k <sub>c</sub> '	F'	J''	k <sub>a</sub> ''	k <sub>c</sub> ''	F''	v/MHz	Δv/MHz
39	4	36	40	38	3	35	39	97841.424	0.028
39	4	36	38	38	3	35	37	97841.424	0.028
39	3	36	38	38	4	35	37	97841.424	0.029
39	3	36	39	38	4	35	38	97841.424	0.006
40	3	37	39	39	4	36	38	100141.465	0.031
40	3	37	40	39	3	36	39	100141.465	0.010
40	3	37	39	39	3	36	38	100141.465	0.031
40	4	37	39	39	4	36	38	100141.465	0.031
40	4	37	40	39	4	36	39	100141.465	0.010
40	4	37	40	39	3	36	39	100141.465	0.009
40	4	37	39	39	3	36	38	100141.465	0.031
40	3	37	40	39	4	36	39	100141.465	0.010
32	4	28	32	31	5	27	31	84102.356	-0.022
32	4	28	31	31	5	27	30	84102.356	0.022
32	4	28	33	31	5	27	32	84102.356	0.021
33	4	29	33	32	5	28	32	86396.617	-0.007
33	4	29	32	32	5	28	31	86396.617	0.034
33	4	29	34	32	5	28	33	86396.617	0.034
37	4	33	38	36	5	32	37	95579.381	0.073
37	4	33	37	36	4	32	36	95579.381	-0.038
37	4	33	36	36	4	32	35	95579.381	-0.005
37	4	33	38	36	4	32	37	95579.381	-0.005
37	5	33	37	36	5	32	36	95579.381	0.003
37	5	33	36	36	5	32	35	95579.381	0.035
37	5	33	38	36	5	32	37	95579.381	0.035
37	5	33	37	36	4	32	36	95579.381	-0.076
37	5	33	38	36	4	32	37	95579.381	-0.043
37	5	33	36	36	4	32	35	95579.381	-0.043
37	4	33	37	36	5	32	36	95579.381	0.040
37	4	33	36	36	5	32	35	95579.381	0.073
38	4	34	38	37	5	33	37	97876.390	0.022
38	4	34	39	37	4	33	38	97876.390	0.015
38	4	34	37	37	4	33	36	97876.390	0.015
38	4	34	38	37	4	33	37	97876.390	-0.016
38	5	34	39	37	5	33	38	97876.390	0.035
38	5	34	37	37	5	33	36	97876.390	0.035
38	5	34	38	37	5	33	37	97876.390	0.004
38	5	34	39	37	4	33	38	97876.390	-0.003
38	5	34	37	37	4	33	36	97876.390	-0.003
38	5	34	38	37	4	33	37	97876.390	-0.034
38	4	34	39	37	5	33	38	97876.390	0.053
38	4	34	37	37	5	33	36	97876.390	0.053
39	4	35	40	38	5	34	39	100173.782	-0.015
39	4	35	39	38	4	34	38	100173.782	-0.063
39	4	35	38	38	4	34	37	100173.782	-0.033
39	4	35	40	38	4	34	39	100173.782	-0.033

J'	k <sub>a</sub> '	k <sub>c</sub> '	F'	J''	k <sub>a</sub> ''	k <sub>c</sub> ''	F''	v/MHz	Δv/MHz	J'	k <sub>a</sub> '	k <sub>c</sub> '	F'	J''	k <sub>a</sub> ''	k <sub>c</sub> ''	F''	v/MHz	Δv/MHz
39	5	35	39	38	5	34	38	100173.782	-0.053	33	4	29	34	32	4	28	33	86397.900	-0.009
39	5	35	38	38	5	34	37	100173.782	-0.024	33	4	29	33	32	4	28	32	86397.900	-0.050
39	5	35	40	38	5	34	39	100173.782	-0.024	33	4	29	32	32	4	28	31	86397.900	-0.009
39	5	35	38	38	4	34	37	100173.782	-0.042	2	1	2	3	1	1	1	2	5088.585	0.000
39	5	35	40	38	4	34	39	100173.782	-0.042	2	1	2	1	1	1	1	0	5088.726	-0.001
39	5	35	39	38	4	34	38	100173.782	-0.071	2	1	2	2	1	1	1	1	5089.178	0.001
39	4	35	38	38	5	34	37	100173.782	-0.015	2	1	2	2	1	1	1	2	5089.674	0.000
39	4	35	39	38	5	34	38	100173.782	-0.044	2	1	2	1	1	1	1	1	5087.484	0.000
40	4	36	39	39	5	35	38	102471.643	0.011	2	1	2	1	1	1	1	2	5087.982	0.001
40	4	36	39	39	4	35	38	102471.643	0.002	3	1	3	2	2	1	2	1	7591.942	0.068
40	4	36	40	39	4	35	39	102471.643	-0.026	3	1	3	3	2	1	2	2	7591.942	-0.016
40	5	36	40	39	5	35	39	102471.643	-0.021	3	1	3	3	2	1	2	3	7593.049	0.002
40	5	36	39	39	5	35	38	102471.643	0.006	3	1	3	4	2	1	2	3	7591.732	0.002
40	5	36	39	39	4	35	38	102471.643	-0.002	32	5	28	31	31	5	27	30	84103.694	0.034
40	5	36	40	39	4	35	39	102471.643	-0.030	32	5	28	33	31	5	27	32	84103.694	0.033
40	4	36	40	39	5	35	39	102471.643	-0.017	32	5	28	32	31	5	27	31	84103.694	-0.010
1	0	1	1	0	0	0	1	2787.379	0.002	33	5	29	32	32	5	28	31	86397.249	0.005
1	0	1	0	0	0	0	1	2786.081	0.001	33	5	29	34	32	5	28	33	86397.249	0.005
1	0	1	2	0	0	0	1	2786.860	0.002	33	5	29	33	32	5	28	32	86397.249	-0.036
2	0	2	2	1	0	1	1	5503.453	0.001	1	1	1	2	0	0	0	1	5028.655	-0.002
2	0	2	1	1	0	1	0	5503.655	0.002	1	1	1	1	0	0	0	1	5029.151	-0.003
2	0	2	2	1	0	1	2	5503.972	0.001	1	1	1	0	0	0	0	1	5027.909	-0.002
2	0	2	1	1	0	1	1	5502.357	0.000	2	1	2	1	1	0	1	0	7330.558	0.001
2	0	2	1	1	0	1	2	5502.863	-0.013	2	1	2	2	1	0	1	1	7330.952	-0.002
2	0	2	3	1	0	1	2	5503.268	0.001	2	1	2	2	1	0	1	2	7331.471	-0.002
2	1	1	2	1	1	0	1	6059.468	0.002	2	1	2	1	1	0	1	1	7329.259	-0.003
2	1	1	3	1	1	0	2	6058.984	0.001	2	1	2	1	1	0	1	2	7329.785	0.006
2	1	1	1	1	1	0	0	6057.756	0.001	2	1	2	3	1	0	1	2	7330.383	-0.001
2	1	1	1	1	1	0	1	6060.296	0.001	32	5	28	33	31	4	27	32	84106.332	0.031
2	1	1	1	1	1	0	2	6059.274	-0.005	32	5	28	32	31	4	27	31	84106.332	-0.012
2	1	1	2	1	1	0	2	6058.451	0.002	32	5	28	31	31	4	27	30	84106.332	0.031
32	4	28	31	31	4	27	30	84104.969	-0.006	33	5	29	32	32	4	28	31	86398.538	-0.032
32	4	28	33	31	4	27	32	84104.969	-0.006	33	5	29	33	32	4	28	32	86398.538	-0.073
32	4	28	32	31	4	27	31	84104.969	-0.049	33	5	29	34	32	4	28	33	86398.538	-0.032

### 10.3. Transiciones del complejo indol-agua observadas experimentalmente

J'	k <sub>a</sub> '	k <sub>c</sub> '	v	F'	J''	k <sub>a</sub> ''	k <sub>c</sub> ''	v	F''	v/MHz	Δv/MHz
5	0	5	0	4	4	1	4	0	3	6864.036	0.001
5	0	5	0	5	4	1	4	0	4	6863.967	0.000
5	0	5	0	6	4	1	4	0	5	6863.967	0.002
5	0	5	1	4	4	1	4	1	3	6864.959	0.000
5	0	5	1	5	4	1	4	1	4	6864.891	0.000
5	0	5	1	6	4	1	4	1	5	6864.891	0.002
6	0	6	0	5	5	1	5	0	4	8297.459	-0.001
6	0	6	0	6	5	1	5	0	5	8297.459	-0.001

J'	k <sub>a</sub> '	k <sub>c</sub> '	v	F'	J''	k <sub>a</sub> ''	k <sub>c</sub> ''	v	F''	v/MHz	Δv/MHz
6	0	6	0	7	5	1	5	0	6	8297.418	0.001
6	0	6	1	5	5	1	5	1	4	8298.179	0.000
6	0	6	1	6	5	1	5	1	5	8298.179	0.000
6	0	6	1	7	5	1	5	1	6	8298.138	0.001
7	0	7	0	6	6	1	6	0	5	9668.737	-0.001
7	0	7	0	7	6	1	6	0	6	9668.765	-0.001
7	0	7	0	8	6	1	6	0	7	9668.709	0.000
7	0	7	1	6	6	1	6	1	5	9669.367	-0.003
7	0	7	1	7	6	1	6	1	6	9669.398	-0.001
7	0	7	1	8	6	1	6	1	7	9669.342	0.001
2	0	2	0	3	1	0	1	0	2	3137.209	-0.020
2	0	2	1	3	1	0	1	1	2	3137.209	0.035
2	0	2	0	2	1	0	1	0	1	3137.384	-0.039
2	0	2	1	2	1	0	1	1	1	3137.384	0.016
3	0	3	0	4	2	0	2	0	3	4587.037	-0.012
3	0	3	0	2	2	0	2	0	1	4587.037	-0.047
3	0	3	0	3	2	0	2	0	2	4587.296	-0.002
3	0	3	1	4	2	0	2	1	3	4586.918	-0.012
3	0	3	1	2	2	0	2	1	1	4586.918	-0.047
3	0	3	1	3	2	0	2	1	2	4587.182	0.003
4	0	4	0	5	3	0	3	0	4	5936.255	0.001
4	0	4	0	3	3	0	3	0	2	5936.255	-0.013
4	0	4	0	4	3	0	3	0	3	5936.508	0.000
4	0	4	1	5	3	0	3	1	4	5936.106	0.004
4	0	4	1	3	3	0	3	1	2	5936.106	-0.010
4	0	4	1	4	3	0	3	1	3	5936.358	0.002
7	0	7	0	7	6	0	6	0	6	9766.202	0.000
7	0	7	0	8	6	0	6	0	7	9766.093	0.000
7	0	7	0	6	6	0	6	0	5	9766.114	0.001
7	0	7	1	6	6	0	6	1	5	9766.368	0.001
7	0	7	1	7	6	0	6	1	6	9766.455	-0.001
7	0	7	1	8	6	0	6	1	7	9766.347	0.001
8	0	8	0	8	7	0	7	0	7	11050.298	0.000
8	0	8	0	9	7	0	7	0	8	11050.216	-0.001
8	0	8	0	7	7	0	7	0	6	11050.237	0.001
8	0	8	1	7	7	0	7	1	6	11050.668	0.001
8	0	8	1	8	7	0	7	1	7	11050.731	0.000
8	0	8	1	9	7	0	7	1	8	11050.648	-0.001
9	0	9	0	9	8	0	8	0	8	12340.960	0.001
9	0	9	0	10	8	0	8	0	9	12340.897	0.000
9	0	9	0	8	8	0	8	0	7	12340.915	0.002
9	0	9	1	8	8	0	8	1	7	12341.511	0.001
9	0	9	1	9	8	0	8	1	8	12341.555	-0.001
9	0	9	1	10	8	0	8	1	9	12341.493	-0.001
3	1	2	0	2	2	1	1	0	1	5191.080	0.015
3	1	2	1	3	2	1	1	1	2	5191.080	-0.003

J'	k <sub>a</sub> '	k <sub>c</sub> '	v	F'	J''	k <sub>a</sub> ''	k <sub>c</sub> ''	v	F''	v/MHz	Δv/MHz
3	1	2	0	3	2	1	1	0	2	5191.383	-0.001
3	1	2	0	4	2	1	1	0	3	5191.232	0.002
3	1	2	1	2	2	1	1	1	1	5190.778	0.015
3	1	2	1	4	2	1	1	1	3	5190.921	-0.008
4	1	3	0	4	3	1	2	0	3	6847.734	0.001
4	1	3	0	5	3	1	2	0	4	6847.590	0.002
4	1	3	1	5	3	1	2	1	4	6847.140	0.002
4	1	3	0	3	3	1	2	0	2	6847.518	0.003
4	1	3	1	3	3	1	2	1	2	6847.059	-0.006
4	1	3	1	4	3	1	2	1	3	6847.285	0.001
6	1	5	1	7	5	1	4	1	6	9896.175	0.000
6	1	5	0	5	5	1	4	0	4	9897.045	0.001
6	1	5	0	6	5	1	4	0	5	9897.299	0.000
6	1	5	0	7	5	1	4	0	6	9897.082	0.000
6	1	5	1	5	5	1	4	1	4	9896.138	0.002
6	1	5	1	6	5	1	4	1	5	9896.392	0.000
7	1	6	1	7	6	1	5	1	6	11253.816	-0.001
7	1	6	1	8	6	1	5	1	7	11253.579	-0.001
7	1	6	0	7	6	1	5	0	6	11254.940	-0.001
7	1	6	0	8	6	1	5	0	7	11254.703	-0.001
7	1	6	0	6	6	1	5	0	5	11254.674	0.000
7	1	6	1	6	6	1	5	1	5	11253.552	0.002
8	1	7	1	8	7	1	6	1	7	12527.554	0.001
8	1	7	1	9	7	1	6	1	8	12527.330	0.001
8	1	7	0	9	7	1	6	0	8	12528.507	0.000
8	1	7	0	7	7	1	6	0	6	12528.485	-0.001
8	1	7	0	8	7	1	6	0	7	12528.728	-0.002
8	1	7	1	7	7	1	6	1	6	12527.308	0.000
9	1	8	0	10	8	1	7	0	9	13769.961	0.003
9	1	8	1	8	8	1	7	1	7	13768.902	-0.002
9	1	8	1	9	8	1	7	1	8	13769.102	-0.001
9	1	8	1	10	8	1	7	1	9	13768.919	0.003
9	1	8	0	8	8	1	7	0	7	13769.944	-0.002
9	1	8	0	9	8	1	7	0	8	13770.143	-0.002
3	2	1	0	2	2	2	0	0	1	4978.416	0.020
3	2	1	0	4	2	2	0	0	3	4978.615	0.026
4	2	2	0	4	3	2	1	0	3	6777.059	-0.005
4	2	2	1	3	3	2	1	1	2	6777.059	0.007
4	2	2	0	3	3	2	1	0	2	6777.047	-0.001
4	2	2	1	4	3	2	1	1	3	6777.047	-0.022
4	2	2	0	5	3	2	1	0	4	6777.090	0.009
4	2	2	1	5	3	2	1	1	4	6777.090	0.005
6	2	4	1	6	5	2	3	1	5	10394.668	-0.003
6	2	4	1	7	5	2	3	1	6	10394.668	0.004
6	2	4	0	6	5	2	3	0	5	10395.070	0.003
6	2	4	0	7	5	2	3	0	6	10395.062	0.001

J'	k <sub>a</sub> '	k <sub>c</sub> '	v	F'	J''	k <sub>a</sub> ''	k <sub>c</sub> ''	v	F''	v/MHz	Δv/MHz
6	2	4	0	5	5	2	3	0	4	10395.039	-0.005
6	2	4	1	5	5	2	3	1	4	10394.637	-0.011
7	2	5	1	6	6	2	4	1	5	12114.227	0.002
7	2	5	0	7	6	2	4	0	6	12115.047	0.000
7	2	5	0	8	6	2	4	0	7	12114.989	0.000
7	2	5	1	7	6	2	4	1	6	12114.306	0.003
7	2	5	1	8	6	2	4	1	7	12114.248	0.004
7	2	5	0	6	6	2	4	0	5	12114.968	-0.002
8	2	6	0	9	7	2	5	0	8	13735.242	0.000
8	2	6	1	7	7	2	5	1	6	13734.047	-0.002
8	2	6	1	8	7	2	5	1	7	13734.181	0.001
8	2	6	1	9	7	2	5	1	8	13734.071	0.001
8	2	6	0	8	7	2	5	0	7	13735.351	0.000
8	2	6	0	7	7	2	5	0	6	13735.220	0.000
9	2	7	0	10	8	2	6	0	9	15234.027	-0.001
9	2	7	1	8	8	2	6	1	7	15232.348	0.002
9	2	7	1	9	8	2	6	1	8	15232.525	0.001
9	2	7	1	10	8	2	6	1	9	15232.369	0.001
9	2	7	0	8	8	2	6	0	7	15234.004	-0.002
9	2	7	0	9	8	2	6	0	8	15234.183	-0.002
3	1	3	0	4	2	1	2	0	3	4309.314	-0.006
3	1	3	0	2	2	1	2	0	1	4309.496	0.044
3	1	3	1	4	2	1	2	1	3	4309.496	0.001
3	1	3	0	3	2	1	2	0	2	4309.496	-0.021
3	1	3	1	2	2	1	2	1	1	4309.668	0.041
3	1	3	1	3	2	1	2	1	2	4309.668	-0.024
4	1	4	0	5	3	1	3	0	4	5697.576	0.021
4	1	4	0	3	3	1	3	0	2	5697.576	-0.053
4	1	4	1	5	3	1	3	1	4	5697.789	0.012
4	1	4	1	3	3	1	3	1	2	5697.789	-0.061
5	1	5	0	4	4	1	4	0	3	7057.832	0.001
5	1	5	1	5	4	1	4	1	4	7058.170	0.001
5	1	5	1	6	4	1	4	1	5	7058.061	0.004
5	1	5	1	4	4	1	4	1	3	7058.106	0.002
5	1	5	0	5	4	1	4	0	4	7057.894	-0.002
5	1	5	0	6	4	1	4	0	5	7057.787	0.003
6	1	6	0	7	5	1	5	0	6	8394.797	-0.006
6	1	6	1	5	5	1	5	1	4	8395.174	-0.002
6	1	6	0	5	5	1	5	0	4	8394.834	-0.002
6	1	6	1	6	5	1	5	1	5	8395.244	0.007
6	1	6	1	7	5	1	5	1	6	8395.137	-0.005
6	1	6	0	6	5	1	5	0	5	8394.903	0.006
7	1	7	0	7	6	1	6	0	6	9715.294	0.000
7	1	7	0	8	6	1	6	0	7	9715.213	-0.001
7	1	7	0	6	6	1	6	0	5	9715.239	-0.001
7	1	7	1	6	6	1	6	1	5	9715.665	-0.001

J'	k <sub>a</sub> '	k <sub>c</sub> '	v	F'	J''	k <sub>a</sub> ''	k <sub>c</sub> ''	v	F''	v/MHz	Δv/MHz
7	1	7	1	7	6	1	6	1	6	9715.721	0.001
7	1	7	1	8	6	1	6	1	7	9715.640	0.000
8	1	8	1	8	7	1	7	1	7	11025.735	-0.002
8	1	8	1	9	7	1	7	1	8	11025.668	-0.001
8	1	8	0	7	7	1	7	0	6	11025.160	0.002
8	1	8	0	8	7	1	7	0	7	11025.204	-0.001
8	1	8	0	9	7	1	7	0	8	11025.137	0.000
8	1	8	1	7	7	1	7	1	6	11025.691	0.002
9	1	9	1	9	8	1	8	1	8	12329.791	-0.001
9	1	9	0	9	8	1	8	0	8	12329.140	-0.001
9	1	9	0	10	8	1	8	0	9	12329.083	-0.002
9	1	9	1	10	8	1	8	1	9	12329.734	-0.001
9	1	9	0	8	8	1	8	0	7	12329.102	0.001
9	1	9	1	8	8	1	8	1	7	12329.754	0.002
3	2	2	0	2	2	2	1	0	1	4782.565	-0.042
3	2	2	1	2	2	2	1	1	1	4782.565	0.006
3	2	2	0	4	2	2	1	0	3	4782.805	-0.043
3	2	2	1	3	2	2	1	1	3	4782.805	0.005
3	2	2	1	4	2	2	1	1	3	4782.805	0.005
3	2	2	0	2	2	2	1	0	3	4782.805	-0.043
3	2	2	0	2	2	2	1	0	2	4783.238	-0.043
3	2	2	1	3	2	2	1	1	2	4783.238	0.005
3	2	2	1	2	2	2	1	1	2	4783.238	0.005
6	2	5	1	6	5	2	4	1	5	9339.224	0.000
6	2	5	1	7	5	2	4	1	6	9339.087	0.002
6	2	5	1	5	5	2	4	1	4	9339.074	-0.001
6	2	5	0	6	5	2	4	0	5	9339.413	0.001
6	2	5	0	7	5	2	4	0	6	9339.276	0.002
6	2	5	0	5	5	2	4	0	4	9339.262	-0.002
7	2	6	0	7	6	2	5	0	6	10779.753	0.006
7	2	6	0	6	6	2	5	0	5	10779.615	0.001
7	2	6	0	8	6	2	5	0	7	10779.615	-0.004
7	2	6	1	6	6	2	5	1	5	10779.369	0.003
7	2	6	1	8	6	2	5	1	7	10779.369	-0.003
7	2	6	1	7	6	2	5	1	6	10779.501	0.001
8	2	7	0	8	7	2	6	0	7	12180.417	-0.001
8	2	7	1	7	7	2	6	1	6	12180.002	0.003
8	2	7	1	9	7	2	6	1	8	12180.002	0.000
8	2	7	1	8	7	2	6	1	7	12180.119	-0.004
8	2	7	0	9	7	2	6	0	8	12180.297	0.000
8	2	7	0	7	7	2	6	0	6	12180.297	0.003
9	2	8	0	10	8	2	7	0	9	13546.779	-0.002
9	2	8	0	8	8	2	7	0	7	13546.779	-0.001
9	2	8	0	9	8	2	7	0	8	13546.897	0.003
9	2	8	1	9	8	2	7	1	8	13546.579	0.000
9	2	8	1	8	8	2	7	1	7	13546.463	-0.001

J'	k <sub>a</sub> '	k <sub>c</sub> '	v	F'	J''	k <sub>a</sub> ''	k <sub>c</sub> ''	v	F''	v/MHz	Δv/MHz
9	2	8	1	10	8	2	7	1	9	13546.463	-0.003
5	1	5	0	6	4	0	4	0	5	7416.028	-0.001
5	1	5	0	4	4	0	4	0	3	7416.022	-0.001
5	1	5	0	5	4	0	4	0	4	7416.347	-0.001
6	1	6	0	7	5	0	5	0	6	8588.621	0.001
6	1	6	0	5	5	0	5	0	4	8588.637	0.006
6	1	6	0	6	5	0	5	0	5	8588.825	-0.001
6	1	6	1	5	5	0	5	1	4	8588.324	0.002
6	1	6	1	6	5	0	5	1	5	8588.516	0.000
6	1	6	1	7	5	0	5	1	6	8588.310	-0.001
4	2	3	1	5	3	1	2	1	4	9280.935	-0.002
4	2	3	0	5	3	1	2	0	4	9286.327	0.000
4	2	3	0	4	3	1	2	0	3	9286.941	0.002
4	2	3	1	3	3	1	2	1	2	9280.747	0.003
4	2	3	1	4	3	1	2	1	3	9281.546	-0.003