



Universidad de Valladolid

FACULTAD DE CIENCIAS

TRABAJO FIN DE MÁSTER

Máster en Técnicas Avanzadas en Química.

Análisis y Control de Calidad Químicos.

**Elucidación de la estructura molecular del
octafluorotolueno mediante
espectroscopia de rotación y química
computacional**

Autor/a: Henar Domínguez Suárez

Tutor/es/as:

Susana Blanco Rodríguez

Juan Carlos López Alonso

Año: 2024

Índice

1. Introducción.....	4
2. Plan de trabajo y objetivos.....	6
3. Metodología.....	7
3.1 CP-FTMW.....	10
4. Fundamento teórico.....	13
4.1 Métodos computacionales.....	13
4.2 Espectroscopía de rotación.....	16
4.2.1 Hamiltoniano de rotación molecular.....	16
4.2.2 Rotor asimétrico.....	19
4.2.3 Reglas de selección.....	20
4.2.4 Rotación interna.....	21
4.2.5 Estructura molecular.....	22
5. Resultados.....	24
5.1 Resultados computacionales.....	24
5.2 Resultados experimentales.....	26
5.2.1 Espectro de rotación.....	26
5.2.2 Estructura molecular del octafluorotolueno.....	32
6. DISCUSIÓN.....	37
7. Conclusiones.....	40
8. Bibliografía.....	43

Resumen/Abstract

El espectro de rotación del octafluorotolueno se ha registrado con un espectrómetro de microondas de pulso multifrecuencias con transformada de Fourier (CP-FTMW) en la región de 2 a 8 GHz. Se ha detectado un único conformero cuya estructura se encuentra estática debido al valor alto de su barrera de rotación interna. La espectroscopía de microondas es una técnica con una alta precisión y sensibilidad, lo que ha permitido detectar y analizar los 7 isotopólogos de ^{13}C en abundancia natural. Se han obtenido las estructuras de sustitución (r_s), la estructura efectiva (r_0) y la estructura efectiva en masa (r_m) y se han comparado con la estructura predicha mediante métodos computacionales, demostrando su validez en el análisis estructural.

The rotational spectrum of octafluorotoluene has been recorded using a chirped-pulse Fourier transform microwave (CP-FTMW) spectrometer in the 2-8 GHz region. A single conformer has been detected, whose structure remains static due to the high value of its internal rotation barrier. Microwave spectroscopy is a technique with high precision and sensitivity, which has allowed the detection and analysis of the ^{13}C isotopologues in natural abundance. The substitution structures (r_s), the effective structure (r_0) and the mass-effective structure (r_m) have been obtained and compared with the structure predicted by computational methods, demonstrating their validity in structural analysis.

1. Introducción.

El **octafluorotolueno** o perfluorotolueno (pentafluoro(trifluorometil)benzeno) es un derivado fluorado del tolueno en el que todos sus sustituyentes, tanto del anillo aromático como del metilo, son átomos de flúor. Pertenece al grupo de los fluorocarbonos, los cuáles son útiles en la síntesis de fluoropolímeros, refrigerantes, etc.

Este compuesto fluorado puede obtenerse mediante la fluoración del tolueno utilizando CoF_3 como agente fluorante. Posteriormente se lleva a cabo la aromatización del compuesto utilizando catalizadores de hierro a una elevada temperatura (400°C-600°C) [1]. Otra ruta de síntesis es la desfluoración del perfluorometilciclohexano a 500°C utilizando un catalizador de níquel [2].

Los fluorocarbonos y, en consecuencia, el octafluorotolueno, presenta una estabilidad excepcional dada por los numerosos enlaces C-F en su estructura. En comparación con los otros enlaces C-X (X= Cl, Br, I), los enlaces C-F son más energéticos y, por tanto, más fuertes. La alta energía de enlace es el resultado de la elevada electronegatividad del flúor, que confiere carácter iónico parcial a través de cargas parciales en los átomos de carbono y flúor, lo que acorta y fortalece el enlace (en comparación con los enlaces C-H) mediante interacciones covalentes favorables [3]. Asimismo, los múltiples enlaces C-F en una molécula, refuerzan los enlaces C-C del esqueleto molecular debido a los efectos inductivos (-I) y mesómero (+M), por lo que se puede predecir que los valores de las energías de enlace, y, por tanto, la estabilidad de la molécula, incrementarán con la sustitución creciente con átomos de flúor [4].

La activación y la ruptura de los enlaces C-F presenta un desafío importante en la química orgánica, ya que algunos compuestos como los polifluoroarenos han sido considerados como sintones clave para la síntesis de nuevos compuestos polifluoroarilados [5]. En un experimento realizado por Cuibo Liu *et al*, se ha demostrado que la alquilación del octafluorotolueno da rendimientos más altos con sustratos cuya estructura contiene grupos dadores de carga [5]. El octafluorotolueno es una estructura deficiente en electrones, por lo que formará compuestos más estables con sustratos que otorguen densidad electrónica al esqueleto molecular.

Hoy en día, el análisis estructural de los fluorocarbonos es de vital importancia debido a la presencia de éstos en la atmósfera terrestre, ya que están dentro de los denominados clorofluorocarbonos (CFC). En las capas más bajas de la atmósfera, los CFC pueden ser degradados por la radiación ultravioleta una vez que se desplazan hacia la estratosfera, dando lugar a una reacción en cadena que daña de forma potencial la atmósfera. Sin embargo, se ha demostrado que los fluorocarbonos son menos nocivos para la atmósfera que los CFC formados por cloro y bromo [6], ya que los radicales fluorados formados son muy estables, de forma que no participan en reacciones radicalarias como el bromo y el cloro. De esta forma, la sustitución de los CFC por compuestos hidrofluorocarbonados toma cada vez más relevancia en el panorama de la química sostenible.

Debido al número de ejemplos que destacan la relevancia de este compuesto, es de interés químico conocer la **estructura molecular** del octafluorotolueno, ya que está estrechamente relacionada con sus propiedades y funciones. A pesar de que las moléculas en el medio natural se encuentran generalmente en fases condensadas, la fase gas es el medio óptimo para un estudio estructural ya que las moléculas se encuentran aisladas, siendo así posible el estudio de sus propiedades intrínsecas.

La estructura molecular es fundamental en la química y en la bioquímica, ya que determina las propiedades y el comportamiento de las moléculas. Las conformaciones de una molécula, que son las distintas disposiciones espaciales de sus átomos debido a la rotación alrededor de sus enlaces simples, pueden afectar significativamente su estabilidad energética, interacciones intermoleculares y propiedades físicas. Por ejemplo, las conformaciones más estables suelen ser las más predominantes y determinan la interacción entre fármacos y sus objetivos moleculares, ya que dependen de la conformación específica de las moléculas involucradas [7].

Gracias a la relación entre la estructura molecular y los parámetros de rotación, la **espectroscopía de microondas** es una de las técnicas más precisas para la determinación estructural de muestras en fase gaseosa. Actualmente, esta técnica se emplea en combinación con chorros supersónicos, que brindan un entorno libre de colisiones, garantizando así la consideración de la molécula como un sistema individual. La espectroscopía de microondas se basa en la obtención del espectro de rotación y en el posterior análisis de las transiciones de rotación. Su análisis da lugar a la obtención de las constantes de rotación, que se relacionan de forma directa con el momento de inercia, y, este a su vez con los parámetros estructurales necesarios, como distancias de enlace o ángulos moleculares. Asimismo, la gran sensibilidad de esta técnica permite, en algunos casos, la detección de los isotopólogos, lo cual permite determinar las estructuras moleculares experimentales.

Por otro lado, la química computacional es una herramienta que permite obtener toda la información necesaria para analizar los espectros experimentales y para extraer ciertas propiedades de interés en las especies encontradas. Utilizando métodos de química cuántica, es posible predecir los espectros de rotación antes de llevar a cabo los experimentos, de forma que nos permite predecir qué estructuras podemos analizar.

En el presente trabajo, se ha empleado una combinación de espectroscopía de microondas con métodos computacionales para el estudio del octafluorotolueno. Los resultados estructurales obtenidos se comparan con sistemas moleculares similares, como el tolueno o el pentafluorotolueno. Asimismo, se discuten las consecuencias de tener un grupo trifluorometilo en su estructura molecular.

2. Plan de trabajo y objetivos

La presente memoria constituye el estudio estructural del octafluorotolueno mediante espectroscopía de microondas con transformada de Fourier de banda ancha cuyo **plan de trabajo** consta de las siguientes partes:

- Realizar una búsqueda bibliográfica sobre el octafluorotolueno.
- Entender el funcionamiento del espectrómetro CP-FTMW y su utilidad en el análisis estructural.
- Predecir los parámetros rotacionales mediante los métodos computacionales.
- Obtener el espectro de rotación.
- Calcular la estructura efectiva, la estructura de sustitución y la estructura de equilibrio de la molécula.

Los **objetivos** del presente trabajo son dos:

- Asignar el espectro de rotación para obtener los parámetros rotacionales experimentales de la especie padre y las especies monosustituidas isotópicamente.
- Determinar la estructura molecular y comparación de ésta con moléculas similares.

3. Metodología.

La espectroscopía de microondas con transformada de Fourier (FTMW) se basa en técnicas de excitación pulsada que aportan una gran mejora de resolución y de sensibilidad respecto a las técnicas de absorción. Se realiza sobre muestras en fase gas para garantizar que las moléculas puedan ser analizadas de forma individual. De forma general, un pulso de microondas muy corto a una frecuencia próxima a una transición de rotación es aplicado sobre la muestra. Este pulso ocasiona una polarización macroscópica de la muestra, de forma que la población entre niveles de rotación se desequilibra. Cuando el pulso cesa, el sistema vuelve al estado de equilibrio inicial y emite espontáneamente una señal FID (free induction decay) que es captada en el dominio del tiempo. Posteriormente, esta señal es transformada al dominio de frecuencias mediante la transformación de Fourier [8].

Sin embargo, no fue hasta la década de los 70 en la que dicha técnica revolucionó la espectroscopía de microondas. Balle y Flygare aplicaron a la espectroscopía de microondas con transformada de Fourier en combinación con los *jets* supersónicos [9], [10]. Esta combinación ofrece notables mejoras de la resolución y la sensibilidad, ya que combina las ventajas de ambos métodos.

En la última década, se han realizado numerosos avances en la espectroscopía de microondas cuyo objetivo es optimizar las prestaciones de esta técnica. La mayor innovación ha sido el desarrollo de la técnica **CP-FTMW (Chirped-pulse Fourier Transform microwave spectroscopy)** [11], [12], que, a diferencia de otras técnicas, nos permite obtener un espectro de banda ancha que cubre un amplio rango de frecuencias en una sola adquisición, lo que acelera significativamente el proceso de obtención de los espectros. Además, presenta otros aspectos positivos frente a la espectroscopía de microondas tradicional [11], tales como la reducción del consumo de muestra y la mayor amplitud de banda.

En el presente trabajo, se ha utilizado un espectrómetro CP-FTMW combinado con jets supersónicos. A continuación, se explican las características esenciales del jet supersónico y su formación, esenciales para entender el funcionamiento de la técnica empleada.

JETS SUPERSÓNICOS.

El chorro supersónico es generado por la diferencia de presión entre dos cámaras unidas por un pequeño orificio denominado tobera o *nozzle* cuyo diámetro es de aproximadamente de 0.5 a 1.5 mm.

La primera cámara es la cámara de estancamiento y en ella se encuentra un gas monoatómico (He, Ne, Ar) a una presión moderadamente alta ($P_0 \approx 1 - 15 \text{ bar}$). La muestra a analizar es diluida en este gas portador y se encuentra en baja proporción ($\ll 5\%$) respecto a la presión total. En el experimento, el gas utilizado ha sido el helio. La segunda cámara recibe el nombre de cámara de expansión o cámara de vacío, la cual

conserva unas condiciones de alto vacío ($P_r \approx 10^{-4} - 10^{-7} \text{ mbar}$). La gran diferencia de presión entre las cámaras y el pequeño diámetro de la tobera son factores cruciales para que se produzca la **expansión supersónica** (Figura 1) [13], [14].

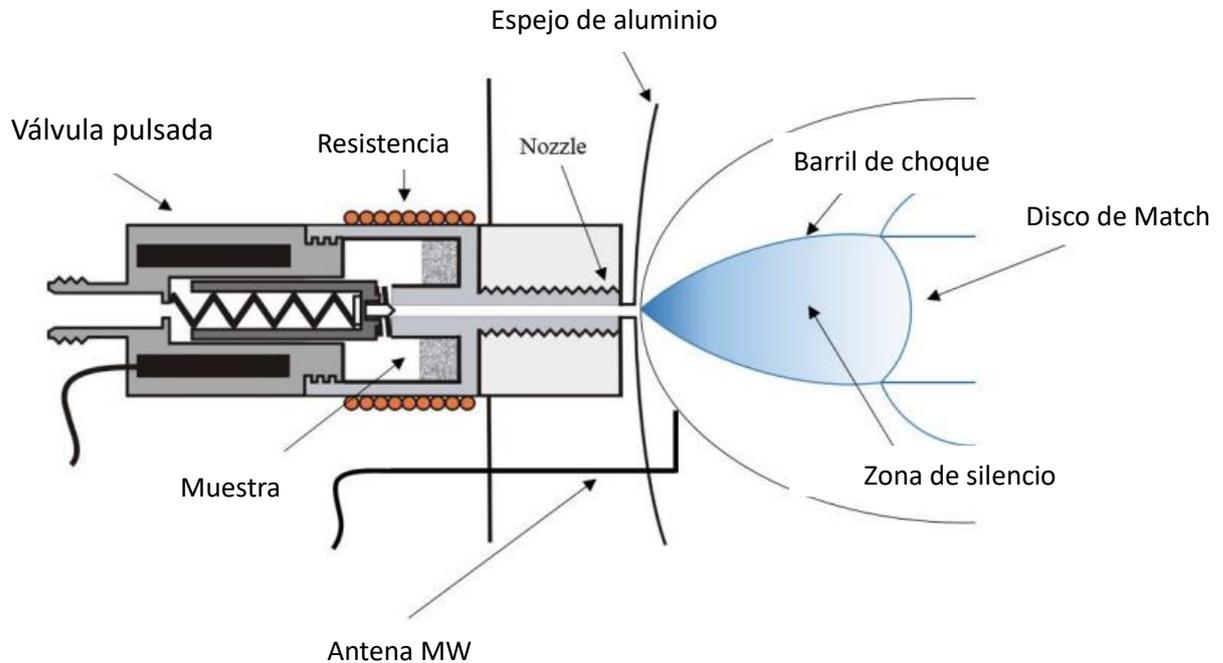


Figura 1: esquema de la formación del jet supersónico y el sistema de inyección de muestra [15].

Para poder mantener la diferencia de presiones, es necesario un sistema de bombas de vacío que conserve uniformemente la presión de la cámara de expansión. Este sistema lo constituyen una bomba rotativa y otra bomba difusora.

La expansión supersónica se provocará cuando la relación P_0/P_r supere un valor crítico G , el cual variará en función del gas portador utilizado. Este parámetro viene dado por la expresión:

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

En la que γ se corresponde con el coeficiente adiabático del gas. En el caso de un gas monoatómico, este coeficiente toma el valor de $G = 1.667$ [16]. Además, otro factor a tener en cuenta es la velocidad a la que se desplazan las moléculas en la expansión, que viene dada por el número de Mach (M) y se describe como la relación entre la velocidad de flujo y la velocidad de sonido en el medio. El valor de M es 1 en la tobera, mientras que, tras la expansión, este valor es de $M \gg 1$. En la Figura 2 se representa de forma esquematizada la expansión supersónica [13].

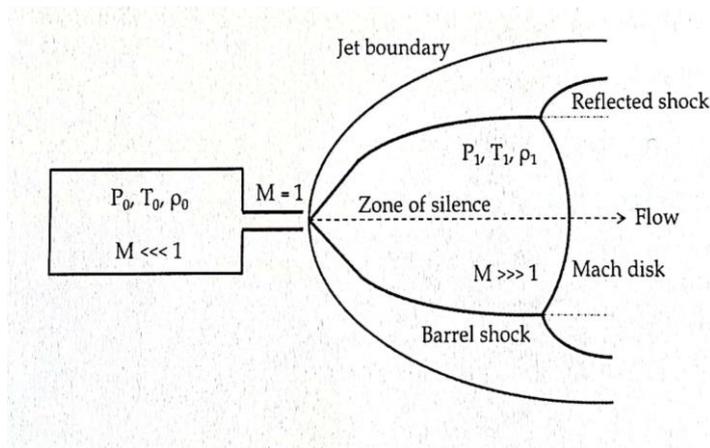


Figura 2: representación de la estructura de un chorro supersónico.

En la Figura 2, se pueden distinguir dos partes esenciales en la expansión supersónica: la zona de silencio y el disco de Mach. La región más importante desde el punto de vista espectroscópico es la **zona de silencio**, conocida de esta manera porque en su interior, las partículas viajan a una velocidad superior a la del sonido, proporcionando así un entorno libre de colisiones. Por otra parte, el disco de Mach delimita esta zona de silencio y dependerá del diámetro de la tobera y la relación P_0/P_r . El barril de choque y el disco de Mach marcan el retorno al equilibrio termodinámico.

En la zona de silencio, se puede considerar el flujo de gas en expansión como isentrópico. La **aproximación isentrópica** se basa en las siguientes evidencias:

- Se considera el gas en expansión como ideal.
- Se desprecian los efectos de la viscosidad.
- Se desprecian los efectos de la conducción del calor.
- Se considera un flujo continuo isentrópico y compresible.
- El coeficiente adiabático y la capacidad calorífica a presión constante son constantes.

Por tanto, si se tienen en cuenta las anteriores premisas en el primer principio de la termodinámica, se obtiene la ecuación principal del chorro libre supersónico:

$$h + \frac{v^2}{2} = h_0$$

donde h se corresponde con la entalpía por unidad de masa, h_0 es la entalpía del gas en la cámara de estancamiento por unidad de masa (considerada constante a lo largo de la expansión) y v es la velocidad de flujo.

La zona de silencio presenta unas propiedades excepcionales que nos permiten analizar los sistemas moleculares en un entorno libre de colisiones. Estas propiedades a destacar son:

1. **Ausencia de colisiones:** cuando el gas pasa la tobera, en la zona de silencio, el número de colisiones disminuye significativamente, pudiéndose considerar los sistemas moleculares como aislados. Esto implica que se eliminará gran parte del ensanchamiento por presión en las líneas espectrales, favoreciendo así la interpretación del espectro de rotación.
2. **Baja temperatura de traslación:** esto se debe a que todas las partículas durante la expansión tienen la misma velocidad. Estas condiciones sub-Doppler disminuyen aún más el ancho de línea.

Al no haber colisiones entre partículas, se puede afirmar que la formación del chorro supersónico desencadena una situación que se encuentra lejos del equilibrio termodinámico. En consecuencia, no se puede definir una única temperatura característica, lo que conlleva a que las distintas actividades moleculares se caracterizan por sus temperaturas correspondientes siguiendo la secuencia $T_{tras} < T_{rot} < T_{vibr} < T_0$. En las condiciones usadas en este trabajo, las temperaturas de rotación alcanzan valores cerca de 1 K, por lo que se poblarán de forma mayoritaria los estados de rotación más bajos en energía, mientras que, en la vibración, solo se poblará el estado fundamental, lo que lleva a una simplificación de los espectros significativa [13].

3.1 CP-FTMW.

El equipo utilizado para obtener el espectro del octafluorotolueno es el espectrómetro de pulso multifrecuencia (Chirp) con transformada de Fourier y haces moleculares (**Chirped-Pulse Fourier Transform Microwave Spectrometer, CP-FTMW**). Su resolución es superior a los 10 kHz con una precisión en la medida superior a los 15 kHz.

En la Figura 3 viene representado un esquema del diagrama electrónico del CP-FTMW. La expansión supersónica y la interacción entre el pulso de microondas y la muestra ocurren en la cámara de alto vacío (8), la cual mantiene la presión adecuada gracias a una bomba difusora (9), sustentada a su vez por una bomba rotativa (10). La presión de la cámara de vacío se controla por un manómetro (11). La muestra se introduce en la cámara mediante un sistema de inyección (Figura 1) (12) equipado con un sistema de calentamiento controlado por una válvula solenoide pulsada (18).

La radiación de microondas es introducida y detectada mediante dos antenas de microondas (7), una de ellas emite la radiación de polarización y la otra recoge la señal FID molecular. El pulso multifrecuencia (chirp) de excitación es generado por un Generador de Ondas Arbitrarias (AWG) (3) y realiza un barrido de 2 a 8 GHz. Este pulso

tiene una duración de 1 a 10 μs y es amplificado hasta 200 W por un TWT (4-6). Una vez amplificado, se emite dentro de la cámara de vacío e interacciona con el pulso molecular. Esto ocasiona la polarización macroscópica de la muestra y cuando cesa, se produce la relajación de la muestra, produciéndose la emisión de la señal FID.

Esta señal que contiene las frecuencias naturales del sistema es muy débil y también requiere ser amplificada por un amplificador de ruido bajo (15). Antes del amplificador, hay un conmutador y un diodo de estado sólido cuya función es proteger el sistema de detección durante la polarización. La señal amplificada es recogida por un osciloscopio (16) en el dominio del tiempo y transformada al dominio de frecuencias por un procedimiento de transformación rápida de Fourier.

Los diferentes equipos están conectados a un reloj de Rubidio (2) que los mantiene sincronizados en fase y frecuencia. Las secuencias de pulsos se controlan con un ordenador (1), controlado a su vez por el generador de pulsos (2) programable desde el ordenador. Mediante este ordenador, también se pueden controlar simultáneamente el AWG y el osciloscopio digital vía Ethernet (17).

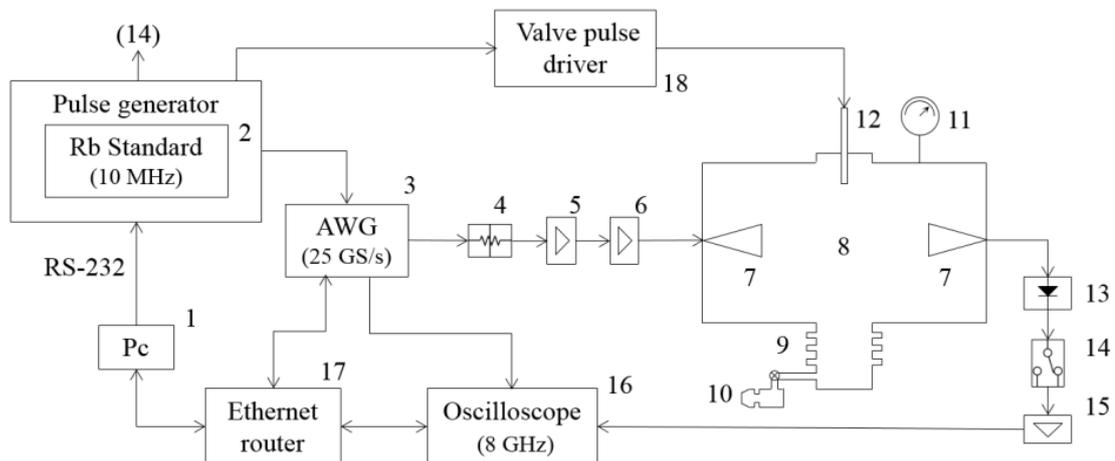


Figura 3: diagrama del CP-FTMW [17]

Por tanto, la secuencia de operación del equipo sigue los siguientes pasos:

1. **Generación del chorro supersónico:** la apertura de la válvula de inyección durante un tiempo aproximado de 900 μs permite la expansión del gas desde la cámara de estancamiento hasta la cámara de vacío, ocasionada por el gradiente de presiones existente. Para asegurar una expansión óptima, se deja un tiempo de expansión (200 μs) en el que se forma el haz molecular.
2. **Polarización molecular:** se aplica la radiación de microondas que excita a la muestra mediante un pulso *chirped* de 1 a 10 μs . Esto provoca un momento

dipolar macroscópico (polarización) y conlleva una alteración en la población de los niveles con separaciones energéticas que coincidan con el rango de frecuencias de excitación.

- 3. Detección:** cuando el pulso *chirped* cesa, el sistema molecular se relaja, emitiendo una señal FID que es recogida en el dominio del tiempo, amplificada y transformada al dominio de frecuencias mediante una transformación de Fourier en el osciloscopio digital.

Para conseguir una mejor relación señal/ruido en los espectros, se recogen alrededor de un millón de espectros a 5 Hz de velocidad de proceso. Además, por cada pulso molecular se repiten los procesos de polarización y detección 8 veces. El resumen de esta secuencia se representa en la Figura 4.

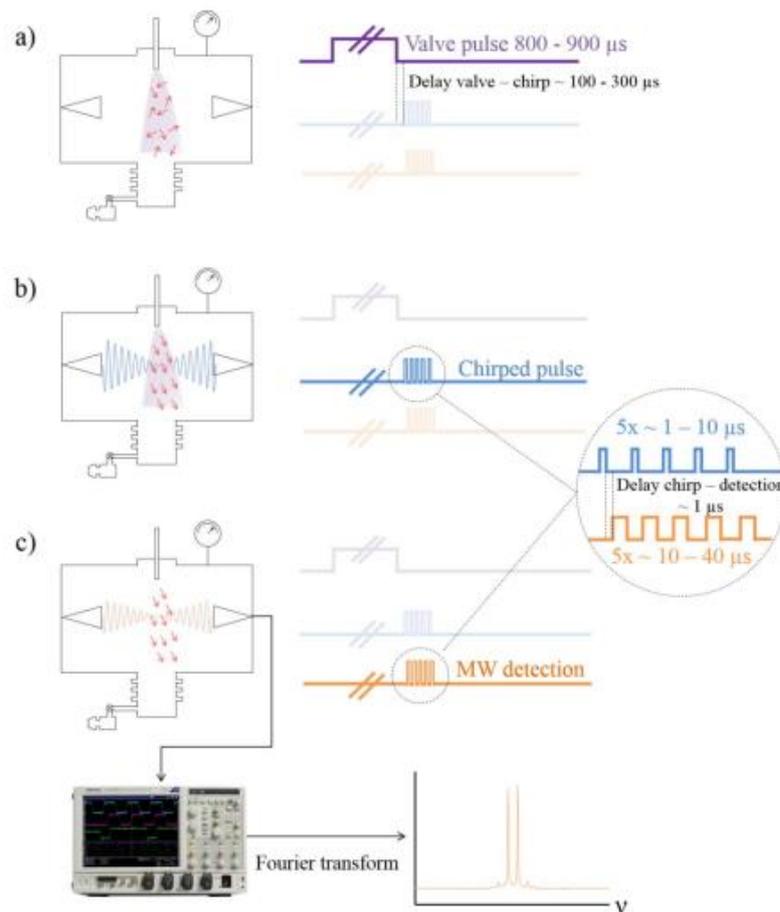


Figura 4: secuencia de operación del espectrómetro CP-FTMW [17]

4. Fundamento teórico

4.1 Métodos computacionales.

La química computacional es una rama de la química que estudia las propiedades moleculares a través de la aplicación de modelos haciendo uso de la potencia y la rapidez de los ordenadores. Es por esto por lo que en los últimos años su uso ha crecido notablemente. Utiliza teorías y modelos de la química cuántica, de la física clásica y de la mecánica estadística principalmente [18].

El propósito principal es complementar la experimentación, no sustituirla. Se utiliza como paso previo a la experimentación para proporcionar información y hacer una interpretación precisa de los resultados. Un uso particularmente significativo es modelar reacciones químicas antes de llevarlas a cabo en el laboratorio, con el fin de conocer los posibles productos, caminos de reacción, etc.

En el caso del presente trabajo, la espectroscopía de rotación y la química computacional se emplean para predecir los posibles conformeros del sistema molecular bajo estudio, que se corresponden con mínimos en la curva de energía potencial. Posteriormente, se optimizan las estructuras moleculares para obtener parámetros espectroscópicos (constantes de rotación, energía y momentos dipolares) con el fin de comparar el espectro predicho con el espectro obtenido experimentalmente, para asignar e identificar las especies presentes. De esta forma se asume que siempre que exista una concordancia entre lo experimental y lo teórico, las estructuras predichas son cercanas a las reales. Las optimizaciones se han llevado a cabo con el programa GAUSSIAN 16 [19].

Los métodos computacionales se fundamentan en la aproximación de **Born-Oppenheimer** [20]. La resolución del Hamiltoniano total es difícil, siendo necesario simplificarla [18].

$$\hat{H}_{TOT} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{T}_N + \hat{V}_{NN}$$

Esta aproximación tiene en cuenta la gran diferencia de masa entre núcleos y electrones, de forma que se puede asumir que, durante el movimiento de los electrones, los núcleos permanecerán fijos en el espacio. Al fijar las coordenadas del núcleo, la energía cinética nuclear será nula ($\hat{T}_N = 0$) y la distancia entre dos núcleos consecutivos será una constante ($\hat{V}_{NN} = cte$). Aplicando esta aproximación, se operará y se tendrá únicamente el Hamiltoniano electrónico geométrico, obteniendo la ecuación de Schrödinger electrónica [21].

La ecuación de Schrödinger electrónica es irresoluble para sistemas polieletrónicos. Por consiguiente, es precisa la utilización de diferentes métodos aproximados que den soluciones lo más precisas posibles. La química computacional aplica estas diferentes metodologías a los sistemas moleculares [21].

Existen dos grandes grupos de métodos para su resolución: métodos basados en la mecánica molecular de tipo clásico y métodos basados en la mecánica cuántica, en los que se encuentran los métodos *ab initio* y los métodos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) [18].

En la actual memoria, se describen el método MP2 y el método B3LYP, un método *ab initio* y un método DFT, respectivamente.

El método *ab initio* por excelencia es el método Hartree-Fock. Una de las limitaciones de los cálculos HF es que estos métodos no tienen en cuenta la correlación electrónica. Para un cálculo y una optimización de la geometría más precisa, es necesario considerar este factor. Los métodos post-HF introducen esta correlación y entre ellos, se encuentra la **Teoría de Perturbaciones de Møller-Plesset** [22].

Este método post-HF utiliza la teoría de perturbaciones, basada en introducir pequeñas correcciones (perturbaciones) al conjunto de funciones y valores propios que nos brinda el método HF. De esta manera, el Hamiltoniano se puede escribir como una suma del Hamiltoniano del sistema sin perturbar (cuyos valores propios se conocen) y un Hamiltoniano de perturbación, multiplicado por un término λ que indica la magnitud de la perturbación. Este parámetro puede tomar cualquier valor, desde 0 hasta n . Habitualmente, toma un valor de $\lambda = 2$, dando lugar a la teoría de perturbaciones de segundo orden (**MP2**) [23].

Por otra parte, los métodos basados en la **Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)** se basan en que la energía de una molécula puede ser determinada con la densidad electrónica en vez de la función de onda. De esta forma, la energía es un funcional de la densidad electrónica que depende de 3 coordenadas, cuya expresión es:

$$E(\rho) = T(\rho) + E_{en}(\rho) + E_{ee}(\rho)$$

En la que el primer término se corresponde con la energía cinética, el segundo con la energía de interacción electrón-núcleo y el tercero, con la interacción electrón-electrón.

Kohn y Sham [24] descubrieron cómo aplicar este formalismo a la química cuántica y desarrollaron un método similar en estructura al método Hartree-Fock. En esta formulación, la densidad electrónica se expresa como una combinación lineal de funciones básicas similares en forma matemática a los orbitales HF. De esta forma, se resuelve de forma análoga al método HF: se busca el conjunto de orbitales que minimicen la energía del sistema con la condición de ortogonalidad. Después, se obtienen un conjunto de ecuaciones, que, en este caso son las denominadas ecuaciones de Kohn-Sham.

La dificultad de los métodos DFT reside en encontrar expresiones adecuadas para correlacionar la energía con la densidad electrónica, dado que no se conoce un funcional de densidad electrónica exacto. La parte de ese funcional irresoluble se agrupa en lo que se conoce como funcional de intercambio-correlación. Por ello, existen varias aproximaciones que difieren entre sí en la manera en la que abordan esta problemática. La aproximación más simple es la aproximación de densidad electrónica local (LDA), en

la que se asume que el funcional solo depende de la densidad electrónica de un gas uniforme de electrones.

Sin embargo, la aproximación LDA es muy simple para abordar sistemas moleculares más grandes. Por ello, se introducen los funcionales híbridos, en los que la función de la energía de intercambio incorpora la energía de intercambio obtenida del método HF. En el presente trabajo, se ha utilizado el funcional **B3LYP**, que combina elementos de la teoría funcional de la densidad con componentes de la teoría de intercambio de HF. En concreto, utiliza el funcional de correlación Becke's 3 [25], con tres parámetros para introducir la energía de correlación y el funcional LYP (Lee Yang y Parr) [26].

Otro parámetro a tener en cuenta a la hora de realizar cálculos computacionales es la elección de las funciones de base elegidas, ya que su mala elección puede llevar a que los cálculos no lleguen a la convergencia. Los orbitales moleculares se expresan como combinación lineal de los orbitales atómicos, y, estos a su vez, constan de una parte angular, una constante de normalización y una parte radial. Dependiendo de la naturaleza de los orbitales, existen dos tipos de funciones: las funciones tipo Slater (STO), que describen mejor los orbitales atómicos reales cerca del núcleo, y las funciones tipo gaussiana (GTO), que son matemáticamente más manejables que los anteriores, pero explican peor el comportamiento real de los orbitales cercanos al núcleo. Para compensar la inexactitud de éstos, los orbitales Gaussianos se combinan en conjuntos (conjuntos de bases) para proporcionar una mejor aproximación a los orbitales reales.

En el caso que nos atañe, se han tomado como funciones las bases de Pople [27] y la base utilizada es **6-311G++G(2d,p)**. Está constituida por 6 funciones tipo gaussianas para describir los orbitales más cercanos al núcleo (orbitales *core*) y cada orbital de valencia consta de 3 funciones (triple-zeta), una de ellas contracción de 3 GTO y las otras dos restantes, tienen una única gaussiana primitiva. El término “++” significa que se añaden funciones difusas s y p a los átomos pesados (como el carbono) y funciones difusas s a los átomos de hidrógeno. Por otra parte, el término “(2d,p)” hace referencia a que se añaden dos funciones de polarización d a los átomos pesados y una función de polarización p a los átomos de hidrógeno.

Además, en el método DFT utilizado se aplica la corrección empírica D3 (Grimme D3) [25], que hace que los cálculos sean más precisos ya que tiene en cuenta las fuerzas de dispersión no contempladas en el método B3LYP.

4.2 Espectroscopía de rotación.

Para la realización de este apartado se ha utilizado la bibliografía encontrada en las referencias [28], [29], [30].

4.2.1 Hamiltoniano de rotación molecular

La aproximación de Born-Oppenheimer permite separar los movimientos de los núcleos y los electrones, de modo que se puede dividir el Hamiltoniano en un término nuclear y un electrónico. De este modo, el Hamiltoniano y la función de onda molecular pueden escribirse como:

$$\hat{H} = \hat{H}_e(q_e, q_n) + \hat{H}_n(q_n)$$
$$\Psi(q_e, q_n) = \Psi_e(q_e, q_n) \Psi_n(q_n)$$

donde q_e y q_n son las coordenadas electrónicas y nucleares. El Hamiltoniano nuclear (\hat{H}_n) se relaciona con la energía cinética de los núcleos y es igual a la suma de las energías cinéticas de cada núcleo del sistema. A la energía cinética de cada núcleo contribuyen la energía de traslación, la energía de vibración, la energía de rotación y, por último, un término de interacción rotación-vibración.

Para representar el movimiento de una molécula como un cuerpo rígido es necesario utilizar dos sistemas de coordenadas: un sistema fijo en el espacio (el sistema de ejes del observador) cuyas coordenadas son X, Y, Z; y el sistema de ejes fijo en la molécula, cuyas coordenadas se representan como x, y, z. Desarrollando el Hamiltoniano nuclear teniendo en cuenta estos sistemas de ejes se llega a:

$$H_n = 2T = \sum_i m_i [\vec{R} + (\vec{\omega} \wedge \vec{r}_i) + \vec{v}_i] [\vec{R} + (\vec{\omega} \wedge \vec{r}_i) + \vec{v}_i]$$

donde \vec{R} es el vector de posición del centro de masas molecular en el sistema de ejes del observador, $\vec{\omega}$ se corresponde con la velocidad angular que define al movimiento de rotación, \vec{r}_i es el vector de posición de un átomo de la estructura en el sistema de ejes fijos de la molécula y \vec{v}_i representa al vector de velocidad que define el movimiento del núcleo i en el sistema de ejes fijos de la molécula.

Aplicando la condición del centro de masas la expresión anterior se simplifica. El término traslacional pasa a ser constante (se descarta el término \vec{R}) y es posible separar el resto de las contribuciones en una suma, obteniéndose:

$$2T = \sum_i m_i (\vec{\omega} \wedge \vec{r}_i) (\vec{\omega} \wedge \vec{r}_i) + \sum_i m_i v_i^2 + 2\vec{\omega} \sum_i m_i (\rho_i \wedge v_i)$$

en la que los sumandos corresponden a la rotación, la vibración y la interacción rotación-vibración respectivamente. Este último término puede excluirse usando el sistema de ejes de Eckart [31], cuya consecuencia es que se separarán de forma aproximada los términos de vibración y rotación. De esta manera, se obtiene el Hamiltoniano de rotación:

$$H_{rot} = T = \frac{1}{2} \sum_i m_i (\vec{\omega} \wedge \vec{r}_i) (\vec{\omega} \wedge \vec{r}_i)$$

Desarrollando el producto vectorial e introduciendo las definiciones de momento de inercia y de los productos de inercia, se reescribe el Hamiltoniano molecular:

$$T = \frac{1}{2} [I_{xx}\omega_x^2 + I_{yy}\omega_y^2 + I_{zz}\omega_z^2 + 2I_{xy}\omega_x\omega_y + 2I_{xz}\omega_x\omega_z + 2I_{yz}\omega_y\omega_z]$$

Y en forma matricial queda:

$$T = \frac{1}{2} (\omega_x \quad \omega_y \quad \omega_z) \begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{xy} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{xz} & I_{yz} & I_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \end{pmatrix}$$

Esta matriz es simétrica y hermítica, por lo que puede diagonalizarse y obtenerse el tensor principal de inercia. El sistema de ejes obtenido tras la diagonalización es el sistema de ejes principales de inercia de la molécula (a, b, c). Los momentos de inercia pasan a denominarse entonces I_a , I_b e I_c . Además, por convenio espectroscópico, I_a siempre toma el menor valor e I_c el valor mayor.

$$\begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{xy} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{xz} & I_{yz} & I_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_a & 0 & 0 \\ 0 & I_b & 0 \\ 0 & 0 & I_c \end{pmatrix}$$

Introduciendo la definición de momento angular ($L = I\omega$), la expresión para la energía cinética rotacional en términos del mismo se define el **Hamiltoniano de rotación molecular para el modelo del rotor rígido**:

$$H_{rot} = \frac{L_a^2}{2I_a} + \frac{L_b^2}{2I_b} + \frac{L_c^2}{2I_c}$$

Si se considera un sistema aislado en el que la energía es constante, la expresión anterior describirá la superficie de un elipsoide de inercia cuyo origen está en el centro de masas de la molécula. Este elipsoide se caracteriza por que la distancia entre cualquier punto de la superficie y el centro de masas es igual a $1/\sqrt{I_a}$. Dado que cada molécula tendrá un elipsoide de inercia característico, es posible clasificar las moléculas en distintos tipos atendiendo a los valores de los momentos de inercia.

Así pues, considerando el convenio espectroscópico, las moléculas se clasifican en:

- **Lineales**: un momento de inercia tiene un valor nulo y los otros dos tienen un valor igual. $I_a = 0; I_b = I_c$
- **Esféricas**: los tres momentos de inercia tienen el mismo valor. $I_a = I_b = I_c$
- **Trompos simétricos**: dos momentos de inercia son iguales y el otro tiene un valor mayor si es **oblate** ($I_a = I_b < I_c$) o menor si es **prolate** ($I_a > I_b = I_c$).

- Trompos **asimétricos**: los tres momentos de inercia son distintos. $I_a < I_b < I_c$

Una vez definido el Hamiltoniano clásico de rotación del modelo del rotor rígido, ecuación de Schrödinger para moléculas lineales se define como:

$$\left(\frac{\hat{L}_a^2}{2I_a} + \frac{\hat{L}_b^2}{2I_b} + \frac{\hat{L}_c^2}{2I_c} \right) \psi(J, M_J) = E\psi(J, M_J)$$

donde $\psi(J, M_J)$ se corresponde con a la función de onda de los niveles energéticos, que viene expresada en términos de los números cuánticos **J** y **M_J**, correspondientes al número cuántico del momento angular y a la proyección del momento angular sobre el eje Z del laboratorio.

Para calcular los niveles de energía accesibles, es necesario tener en cuenta la naturaleza del momento angular, de forma que la función de onda dependerá de los ángulos de Euler, que permiten expresar la función de onda ($\psi(\theta, \phi,)$) de la molécula en términos de coordenadas angulares. De esta forma, la ecuación de Schrödinger dependerá de las variables θ, ϕ :

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

en la que $Y_l^m(\theta, \phi)$ se corresponde con la parte angular. La solución de la parte angular representa los **armónicos esféricos**. Los armónicos esféricos son funciones propias del operador del momento angular \hat{L}^2 y del operador de su componente \hat{L}_z . Estos operadores conmutan entre sí y con el Hamiltoniano de rotación, por lo que comparten un conjunto de funciones propias. La ecuación de Schrödinger para rotores lineales tiene solución exacta y los niveles de energía están cuantizados:

$$E_J = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I} = J(J+1)B$$

en la que el término $\hbar^2/2I$ se corresponde a la **constante de rotación (B)**. Si se tienen tres coordenadas a, b y c, las constantes de rotación vendrán dadas como:

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

que pueden determinarse experimentalmente mediante espectroscopía de microondas y se relacionan directamente con el momento de inercia de la molécula.

En el caso de un rotor simétrico, la energía va a depender también de la proyección del momento angular sobre el eje z de la molécula, cuyo número cuántico representativo es **K**.

Además, otro parámetro a tener en cuenta es la **distorsión centrífuga**, que afecta tanto a trompos lineales, simétricos y asimétricos. Las moléculas no son cuerpos rígidos, a medida que aumenta la velocidad de rotación (es decir, a medida que aumenta J) los enlaces tienden a alargarse por las fuerzas centrífugas. Si la distancia de enlace aumenta, las constantes de rotación disminuyen.

En el espectro de un trompo lineal, las líneas correspondientes a las transiciones de rotación tienen una separación entre ellas de $2B$. Al aumentar de J, el efecto de la distorsión centrífuga se magnifica y esta separación ya no es constante, por lo que hay que tener en cuenta este efecto añadiendo un término correspondiente a este fenómeno.

$$v(J \rightarrow J + 1) = 2B(J + 1) - 4D(J + 1)^3$$

En un trompo simétrico, además de tener en cuenta el efecto de la distorsión centrífuga, es esencial tener en cuenta la degeneración del número cuántico K:

$$v(J \rightarrow J + 1, K) = 2B(J + 1) - 4D(J + 1)^3 - 2D_{JK}(J + 1)K^2$$

Debido a su complejidad, en los rotores asimétricos es necesario tener en cuenta más constantes de distorsión centrífuga.

4.2.2 Rotor asimétrico

La molécula de estudio, el octafluorotolueno, es un rotor asimétrico. En este tipo de moléculas no hay solución analítica para la ecuación de Schrödinger, ya que el Hamiltoniano molecular no conmuta con el operador \hat{P}_z , haciendo que K no tenga un significado claro como número cuántico. De esta forma, solo J y M_J serán “buenos” números cuánticos.

Para poder definir los niveles de energía de este tipo de moléculas, es necesario utilizar *pseudonúmeros* cuánticos que correlacionan el rotor asimétrico con los trompos simétricos, ya que para valores altos de J no es posible expresar de forma sencilla los niveles energéticos. Así, podemos deducir que un rotor asimétrico se puede considerar como una situación intermedia entre el límite *oblate* y *prolate* de un trompo simétrico. Por un lado, si $I_b \rightarrow I_c$ el sistema se aproximará al límite *prolate* del trompo simétrico; si $I_b \rightarrow I_a$ el sistema se aproximará al límite *oblate* de este. Para determinar el grado de asimetría del sistema, se utiliza el parámetro de asimetría de Ray:

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

Siendo A, B, C las constantes de rotación. El parámetro de Ray puede tomar dos valores límite, -1 y +1, que se corresponden con el límite *prolate* y el límite *oblate*, respectivamente. El esquema de correlación de un rotor asimétrico viene dado por el siguiente diagrama (Figura 5):

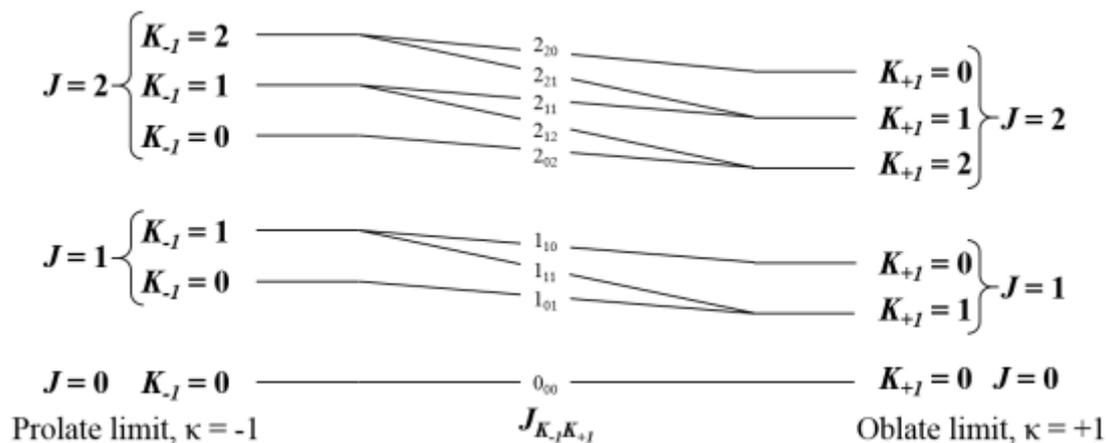


Figura. 5: relación entre los niveles energéticos de un rotor asimétrico con los niveles energéticos de los trompos prolate y oblate [30].

Los niveles energéticos vienen dados por el número cuántico J y por los pseudonúmeros cuánticos K_{-1} y K_{+1} , los cuales representan el valor de K en los límites *prolate* y *oblate* respectivamente.

4.2.3 Reglas de selección

Para que una transición esté permitida, la integral momento de transición debe ser distinta de cero respecto al momento dipolar. Para un rotor asimétrico se puede escribir como:

$$\left\langle J_{K-1, K+1} \left| \mu_x \right| J'_{(K'-1, K'+1)} \right\rangle \neq 0$$

Donde x representa la coordenada a , b o c de los ejes principales de inercia del sistema. En función del número cuántico J , las transiciones permitidas serán aquellas en las que se cumpla:

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

Dependiendo de la variación de J , tendremos tres tipos de transiciones:

- $\Delta J = +1$. Se corresponden con transiciones de la **rama R**.
- $\Delta J = -1$. Se corresponden con transiciones de la **rama P**.
- $\Delta J = 0$. Se corresponden con transiciones de la **rama Q**.

Las reglas de selección están ligadas con la orientación del momento dipolar y con las propiedades de simetría de la función de onda respecto a operaciones simétricas

espaciales. En el caso de los trompos asimétricos, es necesario tener en cuenta los cambios en los pseudonúmeros cuánticos K_{+1} y K_{-1} , que dan lugar a tres posibles transiciones: tipo a, tipo b y tipo c. Su naturaleza viene determinada en función de qué momento del componente dipolar sea nulo. Las reglas de selección vienen determinadas en la Tabla 1.

Tabla 1: Reglas de selección en términos de los cambios en la paridad de $K-1$ y $K+1$ para las transiciones de tipo a, b, c. e se corresponde con la representación impar y o con la par.

Tipo de transición	Cambio en la paridad de $K-1$ $K+1$
a	$ee \leftrightarrow eo$ $oe \leftrightarrow oo$
b	$ee \leftrightarrow oo$ $oe \leftrightarrow eo$
c	$ee \leftrightarrow oe$ $eo \leftrightarrow oo$

4.2.4 Rotación interna.

La rotación interna ha sido ampliamente estudiada en espectroscopía de microondas. Este modo normal es una vibración que implica movimiento alrededor de un enlace en una parte simétrica de la molécula (conocida como *top*) en relación con el resto de la molécula (conocida como *frame*). Esto da lugar a curvas de energía potencial en las que la energía molecular depende directamente de la posición geométrica del *top*, descrita con un ángulo de rotación interna α . La función de potencial es simétrica y periódica, de manera que esta se repite a los $2\pi/n$ radianes.

Este movimiento de torsión está limitado por una barrera energética. Si la barrera energética es baja, el sistema se moverá desde un mínimo de energía a otro por efecto túnel y se verá reflejado en el espectro con la presencia de dobletes. Sin embargo, si la barrera es lo suficientemente alta, la rotación interna da lugar a disposiciones espaciales de la molécula equivalentes, en las que la estructura molecular está fija, a diferencia de si la barrera fuese baja, ya que, en este caso, la estructura molecular sería un promedio de todas estas disposiciones espaciales posibles. Al tener un comportamiento periódico, la función potencial se puede expresar en una serie de cosenos:

$$V(\alpha) = \frac{1}{2}V_3(1 - \cos 3\alpha) + \frac{1}{2}V_6(1 - \cos 6\alpha) + \dots$$

en el que V_3 y V_6 son los términos que hacen referencia al número de barreras energéticas. Por ejemplo, el tolueno tiene una curva de potencial V_6 por su rotación interna, mientras que el grupo $-CH_3$ tiene una rotación interna V_3 [17].

4.2.5 Estructura molecular.

La espectroscopía de microondas es una técnica que nos permite conocer de forma precisa la estructura molecular. Los parámetros rotacionales derivados de los espectros de microondas se relacionan con la geometría molecular a través de los momentos de inercia y nos permiten hallar la posición de los átomos, longitudes de enlace, etc. De esta manera, los momentos de inercia en el sistema de ejes principales se pueden escribir:

$$I_a = \sum m_i(b_i^2 + c_i^2) ; I_b = \sum m_i(a_i^2 + c_i^2) ; I_c = \sum m_i(a_i^2 + b_i^2)$$

En los que a_i, b_i, c_i son sus coordenadas principales de inercia.

Por supuesto, antes de esto, se debe realizar la asignación del espectro de rotación, es decir, correlacionar las constantes de rotación y los números cuánticos con las líneas espectrales. Además, también se debe estudiar el espectro de especies moleculares sustituidas isotópicamente para proporcionar datos suficientes para la evaluación de los parámetros estructurales. La alta sensibilidad de la espectroscopía de microondas nos permite estudiar en abundancia natural especies isotópicas como el ^{13}C (1%).

No obstante, pese a la versatilidad de la técnica, es muy complicado determinar la estructura molecular debido a que las moléculas no son rígidas. Es por esto por lo que no hay una única definición de la estructura molecular. En espectroscopía de microondas se utilizan tres:

1. Estructura efectiva (r_0).

La estructura efectiva reproduce las constantes de rotación obtenidas experimentalmente, y, por lo tanto, los momentos de inercia en un cierto estado de vibración (Figura 6), generalmente el estado fundamental ($v=0$). Las constantes de rotación en un estado vibracional particular representan un promedio de los movimientos moleculares. Los parámetros efectivos de la estructura se obtienen mediante un ajuste de las constantes experimentales para la especie padre y todas las especies isotópicas disponibles.

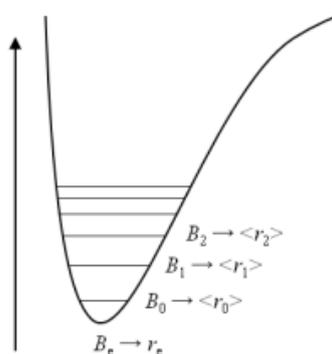


Figura 6: función de energía potencial con sus constantes de rotación y las estructuras derivadas de éstas [17].

2. Estructura de sustitución (r_s).

Esta estructura es obtenida mediante las ecuaciones de Kraitchman [32], que dan las coordenadas de un átomo que ha sido sustituido isotópicamente respecto a los ejes principales de inercia de la molécula.

Las ecuaciones de Kraitchman para un trompo asimétrico son las siguientes:

$$|a| = \left[\frac{\Delta P_a}{\mu} \left(1 + \frac{\Delta P_b}{I_a - I_b} \right) \left(1 + \frac{\Delta P_c}{I_a - I_c} \right) \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$|b| = \left[\frac{\Delta P_b}{\mu} \left(1 + \frac{\Delta P_a}{I_b - I_a} \right) \left(1 + \frac{\Delta P_c}{I_b - I_c} \right) \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$|c| = \left[\frac{\Delta P_c}{\mu} \left(1 + \frac{\Delta P_a}{I_c - I_a} \right) \left(1 + \frac{\Delta P_b}{I_c - I_b} \right) \right]^{\frac{1}{2}}$$

en las que $\Delta P_a, \Delta P_b, \Delta P_c$ se corresponden con los momentos planares:

$$\Delta P_a = \frac{1}{2}(-\Delta I_a + \Delta I_b + \Delta I_c)$$

$$\Delta P_b = \frac{1}{2}(-\Delta I_b + \Delta I_a + \Delta I_c)$$

$$\Delta P_c = \frac{1}{2}(-\Delta I_c + \Delta I_a + \Delta I_b)$$

siendo $\Delta I_a, \Delta I_b, \Delta I_c$ la variación entre el momento de inercia de la molécula de origen y el de la molécula sustituida isotópicamente. μ es la masa reducida y se define como:

$$\mu = \frac{M \Delta_m}{M + \Delta_m}$$

donde M es la masa de la molécula original y Δ_m la variación de la masa original del átomo y la masa del isótopo introducido.

Pese a la aparente sencillez de este método, presenta algunos inconvenientes, como por ejemplo la determinación de las coordenadas en valor absoluto, sin tener en cuenta los signos adecuados de estas. De la misma forma, cuando los valores de coordenadas son demasiado pequeños, el método de Kraitchmann produce valores imaginarios.

Además, todas ellas se pueden comparar con la **estructura de equilibrio (r_e)**, que se corresponde con la disposición espacial de la molécula que tendrá en el mínimo de la curva de energía potencial. Su determinación se lleva a cabo mediante cálculos computacionales o teóricos. Sin embargo, no es posible determinarla experimentalmente, ya que las moléculas siempre tendrán vibraciones residuales que no se correspondan exactamente con el mínimo de energía. Esta estructura no cambia con la sustitución isotópica, debido a que la función de potencial vibracional no cambia con la sustitución isotópica.

5. Resultados

5.1 Resultados computacionales.

Antes de llevar a cabo la interpretación del espectro de rotación del octafluorotolueno, es esencial realizar un análisis conformacional del mismo. Este análisis implica la identificación y caracterización de las diferentes conformaciones que puede adoptar la molécula, debido a la rotación alrededor de sus enlaces simples. Esto juega un papel crucial en la interpretación de los datos espectroscópicos.

En el caso de la molécula de interés (Figura 7), solo hay un enlace que puede rotar (C-CF₃). Esta rotación da lugar a 6 conformaciones equivalentes, de forma que experimentalmente se visualizará un espectro correspondiente a su único confórmero.

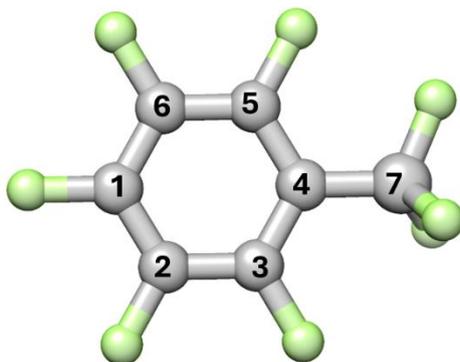


Figura 7: molécula de octafluorotolueno con la numeración de los átomos de carbono.

La geometría de la molécula (Figura 7) fue optimizada con dos métodos computacionales: DFT [33] y *ab initio* (MP2) [34]. Como método DFT se utilizó el funcional B3LYP [35] con la corrección semiempírica D3 [36]. Para ambos casos se utilizó una función de base: 6-311G++(2d,p) [37]. Todas las optimizaciones se realizaron con el programa GAUSSIAN [19].

Para todos los métodos se calcularon las constantes de rotación, los momentos dipolares, la energía electrónica y posteriormente, la energía de Gibbs en un cálculo de frecuencias en el modelo de oscilador armónico, donde se determinaron las frecuencias de vibración. Las frecuencias de vibración tomaron valores positivos, lo que corrobora que el confórmero es un mínimo de la superficie de energía potencial. Los parámetros obtenidos, necesarios para el desarrollo de este trabajo, se encuentran en la Tabla 2.

Tabla 2: parámetros espectroscópicos predichos para el octafluorotolueno a nivel B3LYP y MP2. En ambos casos, la función de base utilizada es 6-311G++(2d,p).

Parámetros ^a	DFT	MP2
A^a / MHz	868.86	867.4703
B /	492.2758	493.491
C /	332.757	333.0296
κ^b	-0.4	-0.4
μ_a^c /D	1.0496	-0.8366
μ_b	0.1105	0.5347
μ_c	-0.0006	-0.1084
μ_{tot}	1.0554	0.9988

^a **A,B,C** son las constantes de rotación en MHz.

κ es el parámetro de asimetría de Ray: $\kappa = (2B - A - C)/(A - C)$

μ_a, μ_b, μ_c son los momentos dipolares en Debyes.

En primer lugar, es importante señalar que en ambos métodos se obtiene un momento dipolar sobre el eje “c” (μ_c) prácticamente nulo, en concordancia con una estructura plana del esqueleto molecular. Se puede observar que el valor de μ_c con el método MP2 es mucho más alto que el obtenido con el método DFT-B3LYP. El método MP2 da lugar a estructuras de equilibrio no planas para el benceno con bases similares a esta, sin embargo, los cálculos DFT sí predicen una estructura plana en el benceno [38].

Como se ha mencionado previamente, el octafluorotolueno presenta un enlace simple cuya rotación sobre el eje da lugar a 6 conformaciones equivalentes, representados en su función de potencial correspondiente en la Figura 8. Esta vibración de baja frecuencia ha sido estudiada en otras moléculas como el tolueno. En fase gaseosa, los autores han predicho una energía de rotación interna para el tolueno de 13.832068(3) cal/mol (4.837 cm^{-1}) [39]. En estos casos, la rotación interna puede visualizarse en el espectro mediante la presencia de una estructura fina (dobletes en el espectro). Sin embargo, en el caso del octafluorotolueno, la barrera de rotación interna es significativamente mayor (Figura 8), con un valor en fase gas de 5.5-6 kJ/mol (459.76 cm^{-1}), calculado por Kowaleski y Ericsson [40]. Este valor tan elevado en comparación con el tolueno puede atribuirse a que el flúor es mucho más voluminoso que el hidrógeno, lo que dificulta la libertad de giro del grupo CF_3 en comparación con el grupo CH_3 . Debido a esta alta barrera de rotación interna, no se espera observar una estructura fina en el espectro, es decir, la presencia de dobletes, como es el caso en el tolueno.

Otra consecuencia de la barrera de rotación interna alta es que la posición de la estructura estará localizada en el espacio. En moléculas cuyas barreras de rotación interna tienen valores bajos, la estructura final se corresponde con un promedio de las

posibles conformaciones en el espacio. En el caso de moléculas con la barrera de rotación interna elevada, como es el caso del octafluorotolueno, la estructura está localizada y no es un promedio de todas las posibles conformaciones.

En la Figura 8, los ángulos rotulados con color rojo dan lugar a estructuras en las que ningún átomo de flúor del trifluorometilo está en el plano. Los ángulos rotulados en azul se corresponden con estructuras en las que uno de los átomos de flúor del trifluorometilo se encuentra en el mismo plano que el anillo aromático.

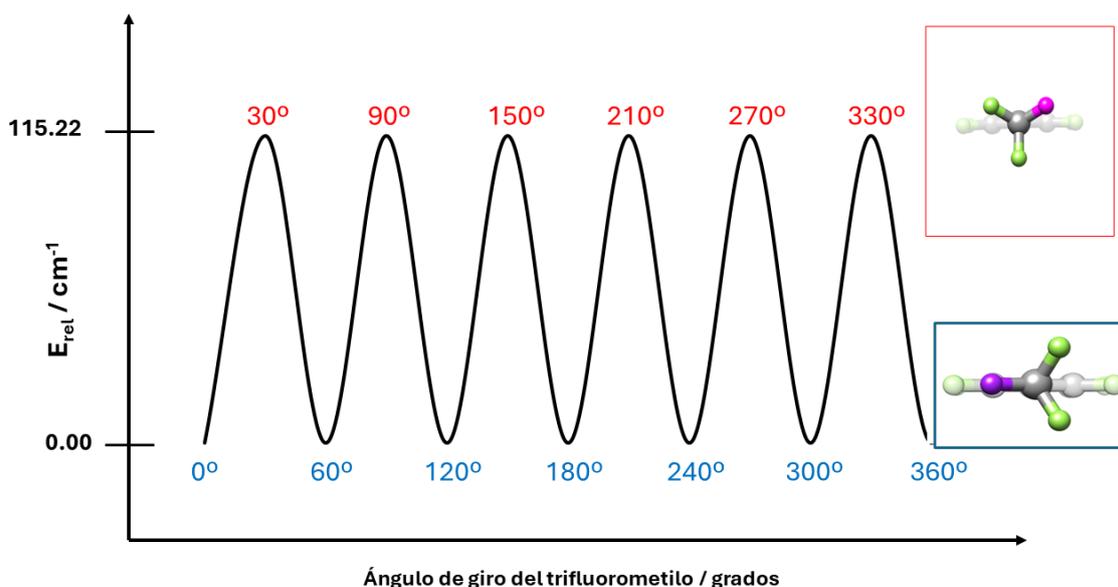


Figura 8: Función de potencial para la rotación interna del CF_3 del octafluorotolueno.

5.2 Resultados experimentales

5.2.1 Espectro de rotación

El espectro de rotación (Figura 9) se registró con el espectrómetro de microondas con pulso de trino y transformación de Fourier (*chirped pulse*-Fourier Transform-Microwave, **CP-FTMW**) [41] con chorros supersónicos, el cual trabaja en un intervalo de frecuencias de 2 a 8 GHz. Por su alta sensibilidad, esta técnica nos permite trabajar con pocas cantidades de muestra (250 μL). La muestra de octafluorotolueno, un líquido amarillo claro con un punto de ebullición de 104°C y un punto de fusión de -65.6°C [42] se depositó en un continente próximo al *nozzle* y se dejó a temperatura ambiente. La muestra vaporizada fue arrastrada con una corriente de helio a una presión de 2.5 bar, expandiéndose a un tanque de alto vacío a través de una tobera de 0.8 mm, dando lugar a la expansión supersónica.

Las condiciones experimentales que se utilizaron fueron: un pulso molecular de 350 μs de ancho con un pulso de microondas de 4 μs de ancho amplificado 200 W y un

tiempo de detección de la emisión molecular de 25 μ s. Se aplicó una acumulación de 8 multi-FID para cada pulso molecular y el número de pulsos (*repetition rate*) fue de 5 Hz. Para mejorar la relación señal-ruido, se acumularon un promedio de 500.000 espectros. En la Figura 9 se puede visualizar el espectro de microondas completo para el octafluorotolueno y su predicción.

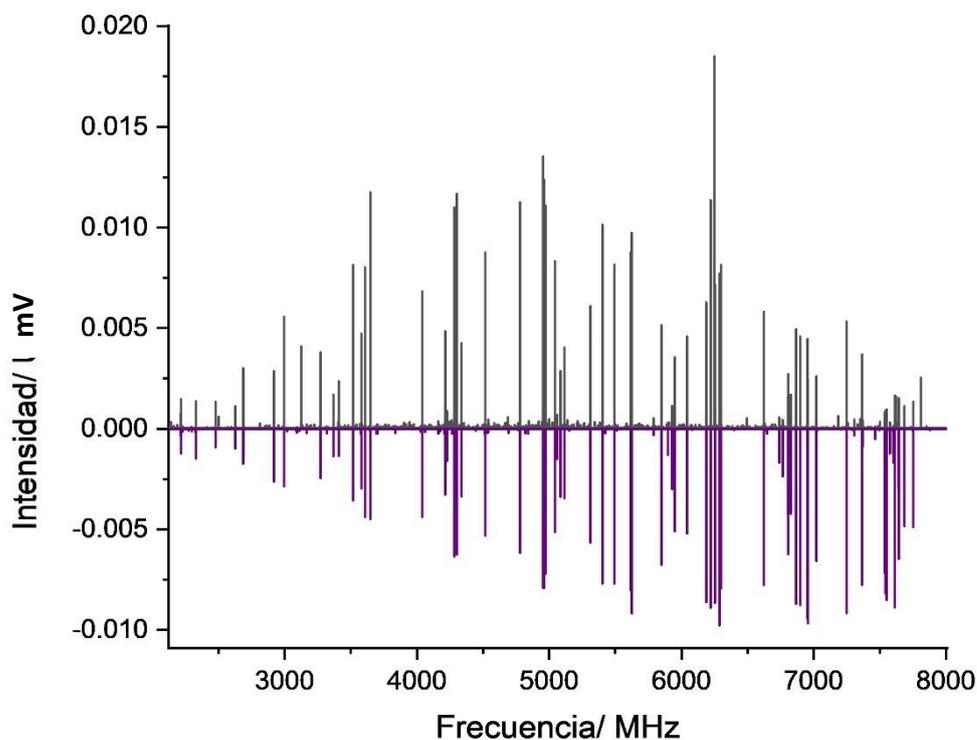


Figura 9: espectro de rotación experimental obtenido con la técnica CP-MB-FTMW del octafluorotolueno. En morado, el espectro obtenido con el ajuste de las constantes de rotación experimentales.

Una vez registrado el espectro y en base a las constantes de rotación obtenidas computacionalmente, podemos simular el espectro con el programa JB95 [43]. Este programa ofrece un entorno gráfico y visual para la simulación del espectro de rotación, lo que nos permite modificar las constantes de rotación y observar sus variaciones de forma inmediata. Las transiciones más intensas se asignaron fácilmente mediante un proceso iterativo de medida y ajuste. De esta forma, se pudieron medir 112 transiciones para la especie padre (la más abundante isotópicamente). Se han medido transiciones de tipo R ($\Delta J = +1$) y transiciones de tipo Q ($\Delta J = 0$), que son las menos intensas. Como podemos observar en la Tabla 1, el momento dipolar está orientado principalmente sobre el eje de inercia a , por lo que las transiciones que predominarán serán de tipo a . La componente μ_b tiene un valor muy pequeño, por lo que no se esperan encontrar transiciones de tipo b . Además, al ser una molécula que tiene el esqueleto molecular plano, μ_c tiene un valor nulo aproximadamente, de modo que las únicas transiciones analizadas y medidas son de tipo a . Estas transiciones se ajustan al modelo semirrígido

de Watson en la reducción A y representación I^r [30], [44] con el paquete de programas de CALPGM desarrollado por Pickett [45]. Esto nos ha permitido determinar las constantes de rotación experimentales y dos constantes de distorsión centrífuga para el octafluorotolueno, Δ_J y δ_J . Estos datos experimentales obtenidos se encuentran en la Tabla 3.

Tabla 3: parámetros experimentales de rotación obtenidos para el octafluorotolueno. Las columnas con cabecera en azul indican la proximidad porcentual de cada método computacional con los valores obtenidos experimentalmente.

Parámetros ^a	Especie padre	B3LYP	MP2	B3LYP/EXP	MP2/EXP
A / MHz	870.5056(24) ^b	868.860	867.470	99.811	99.651
B /	492.7929(18)	492.276	493.491	99.895	100.142
C /	333.0826(16)	332.757	333.030	99.902	99.984
I_a / uÅ²	580.9028(16)	582.003	582.935	100.189	100.350
I_b / uÅ²	1026.1493(38)	1027.227	1024.698	100.105	99.859
I_c / uÅ²	1518.1793(73)	1519.665	1518.421	100.098	100.016
P_{aa} / uÅ²	981.7129(42)	982.445	980.091	100.075	99.835
P_{bb} / uÅ²	536.4664(42)	537.220	538.329	100.141	100.347
P_{cc} / uÅ²	44.4364(42)	44.783	44.606	100.779	100.382
Δ_J / kHz	-0.0000049(10)				
δ_J / kHz	-0.0017800(57)				
N	112				
σ / kHz	0.39				

^a**A, B, C** son las constantes de rotación experimentales.

I_a, I_b, I_c son los momentos principales de inercia. $I_a = \sum_i m_i (b_i^2 + c_i^2)$

P_{aa}, P_{bb}, P_{cc} son los momentos planares de inercia. $P_{aa} = \sum_i m_i a_i^2 = \frac{1}{2}(-I_a + I_b + I_c)$

Δ_J, δ_J son las constantes de distorsión centrífuga.

N es el número de transiciones medidas.

σ es el rms del ajuste.

^bEn paréntesis viene dado el error estándar en unidades de la última cifra significativa.

Debido a la alta barrera de rotación interna, no se observó en el espectro la presencia de dobletes del grupo CF₃.

Como el principal objetivo del presente trabajo es determinar la estructura de la molécula, es necesario realizar un análisis de isotopólogos de ¹³C. Este isótopo se encuentra en una abundancia natural del 1.10%, por lo que cabe esperar que las transiciones de las especies isotópicas serán mucho menos intensas. No obstante, la sensibilidad de la técnica utilizada nos permite detectarlas en abundancia natural e identificarlas a pesar de su poca intensidad.

Sabemos que las constantes de rotación están ligadas a la masa molecular mediante los momentos de inercia y, al cambiar la masa debido a la presencia de una especie isotópica, las constantes se ven afectadas. Se calcularon los parámetros rotacionales para cada monosustitución isotópica del ^{13}C basándose en la estructura predicha computacionalmente. Los valores de estas constantes se escalaron entre los observados y los calculados para la especie padre.

Como se ha indicado anteriormente, el grupo CF_3 presenta una barrera de rotación interna alta, de forma que la molécula se mantiene prácticamente estática y ocupa posiciones fijas en el espacio. Las predicciones teóricas indican que la estructura más estable es aquella en la que uno de los átomos de flúor del CF_3 se encuentra en el mismo plano del anillo aromático. Esta posición determinante del trifluorometilo provoca que el eje de inercia "a" no coincida con el eje C_3 de simetría del CF_3 , estando el eje de inercia ligeramente inclinado hacia el flúor que se encuentra en el mismo plano que el anillo bencénico. Por este motivo, los carbonos no son equivalentes. En la Figura 10 se observa la posición en el sistema de ejes principales de inercia.

La variación en la masa para todos los isotopólogos es la misma, de forma que los carbonos se diferenciarán entre sí únicamente por la distancia de éstos al centro de masas y a los ejes principales de inercia. Así, los isotopólogos más cercanos al centro de masas aparecerán en el espectro más cerca de la especie padre, mientras que los más lejanos al centro de masas, aparecerán más lejos de ésta.

En el caso que nos concierne, la ubicación del centro de masas juega un papel determinante en la interpretación del espectro dando lugar a tres hechos explicados a continuación (Figura 10).

- Los carbonos 4, 3 y 5 son los más cercanos al centro de masas, por lo que, se puede deducir que las tres especies monosustituidas estarán más cerca de la especie padre. Los carbonos 3 y 5 se verán juntos en el espectro, mientras que el carbono 4 será el más cercano a la transición correspondiente a la especie padre.
- Por otra parte, los carbonos 2 y 6 se encuentran prácticamente a la misma distancia del centro de masas y, por tanto, en el espectro de rotación se verán como una pareja de transiciones.
- Los carbonos 1 y 7 se encuentran alejados la misma distancia prácticamente del centro de masas, por lo que también se visualizarán en el espectro como una pareja de transiciones.

Por tanto, estos aspectos se utilizaron para la asignación de las líneas del espectro de rotación de los isotopólogos (Figura 11).

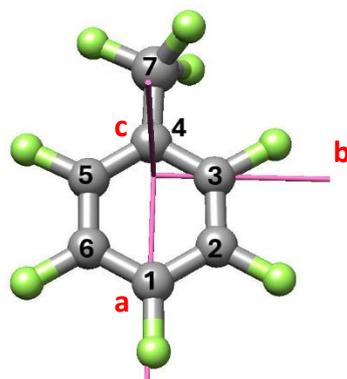


Figura 10: posición del centro de masas del octafluorotolueno.

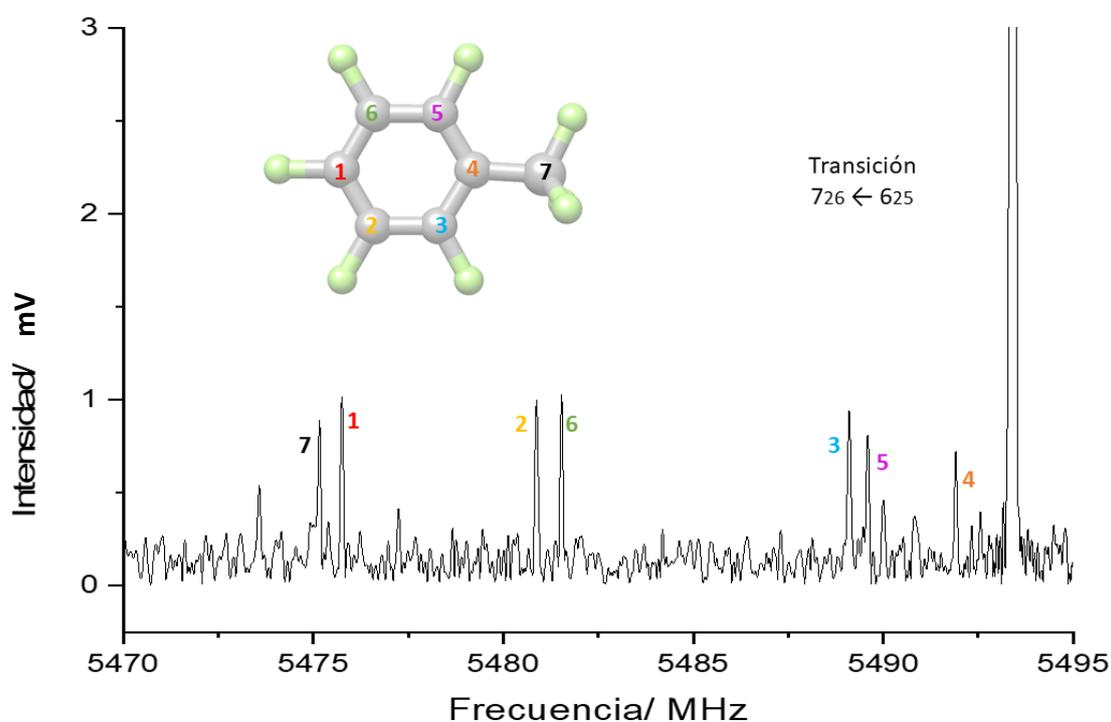


Figura 11: isotopólogos de la estructura molecular correspondientes a la transición $7_{2,6} \leftarrow 6_{2,5}$. La numeración se corresponde con la adjudicada en la Figura 10: el color rojo se corresponde al carbono 1, el color negro al carbono 7, el color amarillo al carbono 2, el color verde al carbono 6, el color cian al carbono 5, el color fucsia al carbono 3 y el color naranja al carbono 4.

La relación señal/ruido obtenida en el espectro del octafluorotolueno es buena, permitiendo la observación de todas las especies isotópicas monosustituidas. Se detectaron y asignaron los espectros de los 7 isotopólogos de ^{13}C (Figura 11).

Los parámetros espectroscópicos obtenidos para cada especie isotópica monosustituida (constantes de rotación, momentos de inercia y momentos planares) se encuentran en la Tabla 4. Para todos los carbonos, se midieron un promedio de 45 transiciones, en las que se encuentran de tipo R y tipo Q.

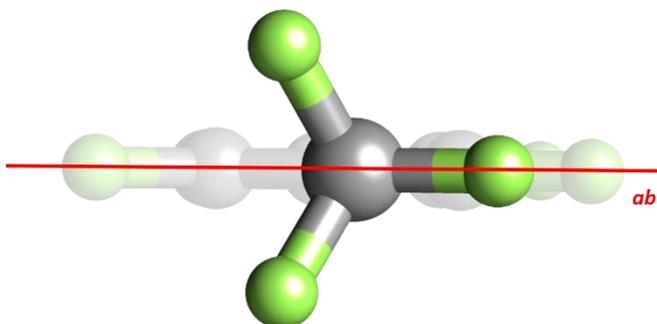
5.2.2 Estructura molecular del octafluorotolueno.

El objetivo principal del presente trabajo es la determinación estructural del octafluorotolueno mediante los parámetros espectroscópicos experimentales y la química computacional.

En primer lugar, se realiza un análisis de los P_{cc} , que informan sobre la distribución de masa fuera del plano ab . En el octafluorotolueno, el momento planar P_{cc} para la especie padre y las especies isotópicas tiene el mismo valor ($P_{cc} = 44.43 \text{ u}\text{\AA}^2$). El hecho de que su valor no cambie con la sustitución isotópica, constata que todos los átomos de carbono se localizan en el plano ab , por lo que se puede afirmar que el esqueleto molecular se encuentra en este plano. Sin embargo, dos de los átomos de flúor del grupo trifluorometilo se encuentran fuera del plano ab . Para poder tomar en consideración la planaridad del esqueleto molecular es necesario calcular la contribución de los átomos de flúor fuera del plano ab . Esta contribución tiene en cuenta la posición del flúor fuera del plano ab (Figura 12) y la masa de este:

$$(1.08)^2 m_F z^2 = 44.3194 \text{ u}\text{\AA}^2$$

(-2.6508, -0.6077, **1.0851**)



(-2.6508, -0.6077, **-1.0851**)

Figura 12: coordenadas de los átomos de flúor del grupo trifluorometilo.

Si restamos al valor del momento planar la contribución de estos átomos, tenemos un valor de $0.117 \text{ u}\text{\AA}^2$. Este valor no es nulo debido a las posibles contribuciones de vibración fuera del plano ab . Además, si restamos la misma contribución a los 7 isotopólogos, tenemos como resultado un momento planar próximo a cero, de forma que se puede deducir que la molécula es plana.

Asimismo, no se han encontrado transiciones de tipo *c* en el espectro de rotación. Esto se debe a que el momento dipolar sobre el eje *c* es prácticamente nulo ($\mu_c = 0$), hecho que corrobora la planaridad de la estructura.

Con las constantes de rotación experimentales se ha determinado la estructura de sustitución (r_s), la estructura efectiva (r_o) y la estructura másica (r_m). Todas las estructuras experimentales se han comparado con la estructura de equilibrio (r_e).

La **estructura de equilibrio** se ha calculado a nivel MP2/6-311++G(2d,p) y B3LYP/6-311++G(2d,p)-D3. Como ya se ha señalado anteriormente, el método MP2 no predice correctamente la estructura plana del octafluorotolueno, ya que tiene un valor de μ_c relativamente alto. Es necesario comparar las constantes de rotación, los momentos planares y los momentos de inercia obtenidos experimentalmente con los valores obtenidos teóricamente (Tabla 3). Las coordenadas de las diferentes estructuras se encuentra en la Tabla 5.

La comparación de los parámetros espectroscópicos obtenidos experimentalmente (Tabla 3) con los métodos computacionales, nos permite constatar que el método que más se aproxima a los valores obtenidos experimentalmente es el método B3LYP. Los valores obtenidos computacionalmente son bastante próximos entre sí, lo que permitiría pensar que ambos métodos son igual de válidos. Sin embargo, teniendo en cuenta que el método MP2 predice valores altos para el momento dipolar en *b* y *c* (Tabla 2) y, que, experimentalmente, no se han encontrado transiciones tipo *b* ni *c*, es posible afirmar que el método B3LYP es el más cercano o el que mejor representa la estructura del octafluorotolueno.

Teniendo en cuenta que las constantes de rotación experimentales son prácticamente idénticas a las constantes teóricas obtenidas, se puede asimilar la estructura predicha como representativa de la molécula.

La **estructura de sustitución** se ha obtenido con el método Kraitchmann [32] explicado anteriormente. Las coordenadas de los átomos de carbono (Figura 8) se han determinado fijando una estructura plana y no plana de la molécula. Para obtener las coordenadas de cada átomo, se ha utilizado el software KRA [46] y, a partir de las mismas, se pueden calcular las distancias de enlace y los respectivos ángulos.

Un inconveniente del método Kraitchmann es que no proporciona los signos de cada coordenada, por lo que, una vez obtenidos los valores absolutos de las coordenadas, es necesario indicar el signo atendiendo a los valores de las coordenadas obtenidas mediante cálculos computacionales. En la Tabla 5 se muestran las coordenadas obtenidas experimentalmente para la estructura de sustitución.

Tabla 5: coordenadas de cada átomo de la estructura de sustitución (r_s), estructura efectiva (r_o), estructura másica (r_m) y estructura de equilibrio (r_e) a nivel B3LYP y MP2.

		a	b	c
$^{13}\text{C}_1$	r_e (B3LYP)	-2.1365	-0.0545	[0.0] ^a
	r_e (MP2)	-2.1353	-0.0622	[0.0]
	r_s	-2.137(72)	0*	[0.0]
	r_o	-2.139(20)	-0.0416(8)	[0.0]
	r_m	-2.141(43)	-0.043(8)	[0.0]
$^{13}\text{C}_2$	r_e (B3LYP)	1.3948	-1.2280	[0.0]
	r_e (MP2)	1.3870	-1.2342	[0.0]
	r_s	1.39(11)	-1.23(12)	[0.0]
	r_o	1.392(30)	-1.223(22)	[0.0]
	r_m	1.393(27)	-1.226(22)	[0.0]
$^{13}\text{C}_3$	r_e (B3LYP)	0.0124	-1.1589	[0.0]
	r_e (MP2)	0.0022	-1.1568	[0.0]
	r_s	0*	-1.16(13)	[0.0]
	r_o	0.030(99)	-1.154(32)	[0.0]
	r_m	0.027(94)	-1.156(30)	[0.0]
$^{13}\text{C}_4$	r_e (B3LYP)	-0.6644	0.0613	[0.0]
	r_e (MP2)	-0.6671	0.0689	[0.0]
	r_s	-0.627(24)	0*	[0.0]
	r_o	-0.638(55)	0.057(26)	[0.0]
	r_m	-0.640(52)	0.055(25)	[0.0]
$^{13}\text{C}_5$	r_e (B3LYP)	0.1012	-1.2252	[0.0]
	r_e (MP2)	0.1030	-1.2323	[0.0]
	r_s	0*	-1.22(12)	[0.0]
	r_o	0.092(99)	-1.22(33)	[0.0]
	r_m	0.094(95)	-1.223(31)	[0.0]
$^{13}\text{C}_6$	r_e (B3LYP)	1.4895	-1.1706	[0.0]
	r_e (MP2)	1.4934	-1.1693	[0.0]
	r_s	1.48(10)	-1.17(13)	[0.0]
	r_o	1.488(26)	-1.171(37)	[0.0]
	r_m	1.488(25)	-1.173(35)	[0.0]
$^{13}\text{C}_7$	r_e (B3LYP)	-2.1754	0.0397	[0.0]
	r_e (MP2)	-2.1734	0.0435	[0.0]
	r_s	-2.17(71)	0*	[0.0]
	r_o	-2.173(15)	0.035(35)	[0.0]
	r_m	-2.175(14)	0.033(33)	[0.0]

^a Valores fijados para el esqueleto plano.

* Valores fijados en cero debido a que los resultados con el método Kraitichmann dan valores imaginarios.

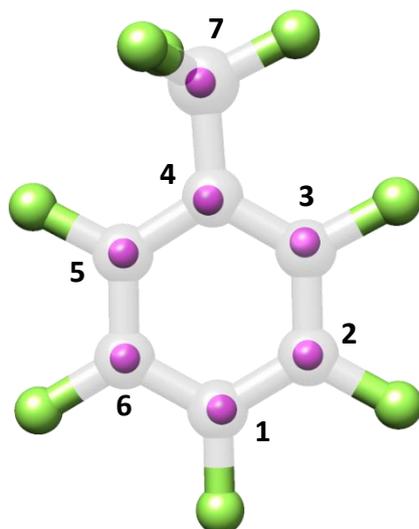


Figura 8: posición de los átomos de carbono obtenida con el método Kraitchmann en morado.

Como se puede apreciar en la Tabla 5, las coordenadas de cada átomo de carbono obtenidas con el método de Kraitchmann concuerdan con los valores de coordenadas obtenidos computacionalmente. Sin embargo, la metodología r_s plantea limitaciones para los átomos cercanos a los ejes principales de inercia, dando valores imaginarios para sus coordenadas. En este caso, los átomos 1, 3, 4, 5 y 7 son los que más cerca se posicionan de los ejes de inercia a y b y la contribución de estos átomos es tan pequeña que dificulta la determinación precisa de sus posiciones. Durante el experimento, estos átomos dieron lugar a valores imaginarios y, para solventar esta problemática, se fijaron estos valores imaginarios de las coordenadas en 0. Es por esto por lo que los átomos 1, 3 y 4 presentan alguna de sus coordenadas con un valor de 0.

Las coordenadas proporcionadas por el método Kraitchmann se ajustan a las coordenadas obtenidas con los métodos computacionales. Sin embargo, al fijar algunas de ellas a cero por su valor imaginario, las distancias de enlace obtenidas con este método dan lugar a valores erróneos, por lo que, en este caso, la estructura de sustitución no nos proporciona resultados válidos y por ello no se pueden comparar con otras estructuras obtenidas.

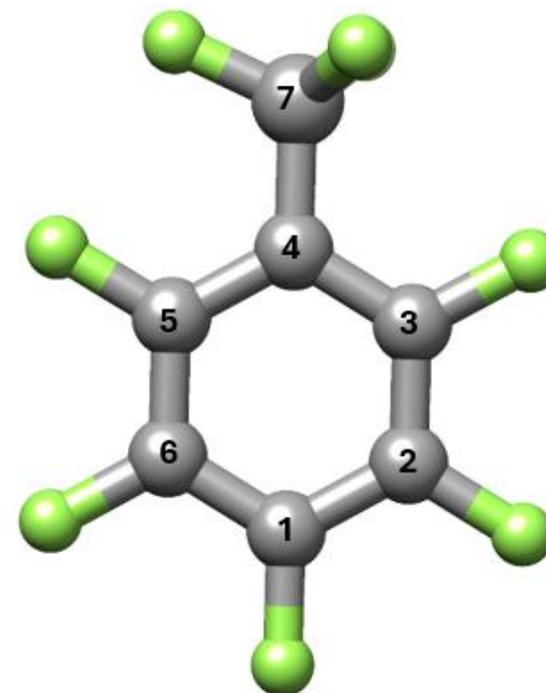
La **estructura efectiva (Tabla 5)** proporciona una determinación total o parcial de los parámetros estructurales a partir de un ajuste de mínimos cuadrados no lineal de todos los parámetros rotacionales disponibles. Se llevó a cabo con el programa STRFIT [47]. No todos los valores de distancias y ángulos de enlace pueden determinarse, por lo que se fijaron en los que se obtuvieron de la estructura de equilibrio, r_e obtenidos con el método B3LYP/6-311++G(2d,p).

Además, se puede aplicar una corrección en masa a la estructura efectiva, obteniendo así la **estructura efectiva corregida en masa (r_m)**. Esta corrección se aplica en sistemas moleculares planos, puesto que elimina parcialmente las contribuciones vibracionales. Para ambos casos, fijando la posición de los átomos de flúor en el grupo trifluorometilo, se pudo hallar ambas estructuras dando valores prácticamente iguales.

Tabla 6: estructura efectiva, estructura efectiva másica, estructura de sustitución y estructura de equilibrio del octafluorotolueno. Los átomos siguen la numeración de la figura adyacente.

	r_m	r_o	6-311G++(2d, p) / r_e	
			B3LYP	MP2
$r(C_1-C_2)$ / Å	1.389(1)	1.388(12)	1.385	1.391
$r(C_2-C_3)$	1.388(5)	1.387(7)	1.389	1.387
$r(C_3-C_4)$	1.396(9)	1.395(10)	1.393	1.397
$r(C_4-C_5)$	1.386(20)	1.383(24)	1.395	1.395
$r(C_5-C_6)$	-	-	1.384	1.392
$r(C_6-C_1)$	1.381(18)	1.378(22)	1.388	1.389
$r(C_4-C_7)$	1.510(60)	1.510(7)	1.511	1.507
$\angle (C_1-C_2-C_3)$	[119.368]	-	119.4	119.4
$\angle (C_2-C_3-C_4)$	[121.798] ^a	-	121.9	121.8
$\angle (C_3-C_4-C_5)$	117.19(16)	117.0(2)	117.6	117.
$\angle (C_4-C_5-C_6)$	-	-	121.9	120.9
$\angle (C_5-C_6-C_1)$	-	-	120.1	120.1
$\angle (C_6-C_1-C_2)$	119.8(50)	119.7(6)	119.9	119.9
$\angle (C_3-C_4-C_7)$	-	-	118.2	117.7
$\angle (C_5-C_4-C_7)$	-	-	118.2	118.2
$dh(C_1-C_2-C_3-C_4)$ / grados	-	-	0	0
$dh(C_6-C_5-C_4-C_7)$	-	-	-179.99	179.99

^a Los valores entre corchetes se han fijado para dar la estructura plana.



6. DISCUSIÓN

En el estudio del análisis estructural de los sistemas moleculares es importante comparar los resultados obtenidos experimentalmente con los obtenidos computacionalmente para comprobar su consistencia y validez de las metodologías teóricas utilizadas.

De la misma forma, también es importante comparar los resultados obtenidos con los de otras moléculas con estructuras similares. Para ello, se han calculado al mismo nivel las estructuras de equilibrio de diferentes moléculas cuya estructura es similar a la molécula bajo estudio y se ha buscado la bibliografía pertinente en cada caso.

En primer lugar, se hará una comparación de las estructuras obtenidas para la molécula de interés. En la Tabla 5, se encuentran todos los parámetros geométricos obtenidos experimentalmente (distancias, ángulos, diedros) y su comparación con los datos teóricos. De manera general, se puede notar que los resultados experimentales obtenidos con los métodos r_m y r_0 se aproximan a los valores teóricos calculados.

No ha sido posible determinar correctamente los ángulos y distancias de enlace mediante el método de sustitución (r_s) debido a que algunas coordenadas de los átomos más cercanos a los ejes de inercia han sido fijadas a cero, dado que daban lugar a valores imaginarios. La estructura efectiva (r_0) y la estructura efectiva corregida en masa (r_m) sí proporcionan una estructura válida que concuerda con los valores obtenidos en la estructura de equilibrio (r_e).

Por otra parte, no ha sido posible determinar de forma experimental la distancia C-F, por lo que se ha recurrido a buscar bibliografía para poder hacer una comparación válida. Los valores de la distancia C-F del octafluorotolueno se han fijado a los predichos computacionalmente. Estas distancias, así como los ángulos correspondientes al grupo trifluorometilo, han sido reportadas por Frankiss y Harrison mediante espectroscopía RAMAN e IR y se corresponde a cálculos teóricos [48]. Los valores obtenidos computacionalmente y los obtenidos por Frankiss y Harrison se encuentran en la Tabla 6.

Tabla 1: parámetros obtenidos por Frankin y Harris mediante espectroscopía RAMAN-IR [47] y valores obtenidos computacionalmente con los métodos B3LYP y MP2.

	B3LYP	MP2	r_{exp} [48]
$r(\text{C}_1\text{-F}_{13})$	1.3277	1.3293	1.33
$r(\text{C}_2\text{-F}_{11})$	1.3312	1.3308	
$r(\text{C}_3\text{-F}_{10})$	1.3324	1.3344	
$r(\text{C}_5\text{-F}_9)$	1.3310	1.3328	
$r(\text{C}_7\text{-F}_{14})$	1.3367	1.3338	
$r(\text{C}_7\text{-F}_8)$	1.3477	1.3434	
$r(\text{C}_7\text{-F}_{15})$	1.3476	1.3433	

Si se comparan las estructuras del octafluorotolueno (tabla 5) con moléculas como el benceno, el tolueno, el hexafluorobenceno, el pentafluorotolueno y el α,α -trifluorobenceno (Tabla 7) podemos sacar conclusiones interesantes. Se ha calculado la estructura de equilibrio (r_e) para cada molécula con los métodos de cálculo B3LYP y MP2. Asimismo, se ha obtenido en la literatura los pertinentes valores experimentales obtenidos mediante técnicas diversas para cada molécula. En el caso del hexafluorobenceno, la estructura experimental obtenida ha sido medida por los autores con espectroscopía Raman de coherencia rotacional femtosegundo combinada con cálculos ab initio (RR-RCS) [49]; en el caso del pentafluorotolueno, la estructura ha sido obtenida con el mismo método utilizado para el octafluorotolueno: CP-MB-FTMW [50]; el trifluorotolueno ha sido determinado por difracción electrónica en fase gas [51] y, finalmente el tolueno, ha sido determinado por espectroscopía de microondas [52].

En primer lugar, Los parámetros geométricos obtenidos en la bibliografía son prácticamente iguales a la estructura de equilibrio para cada una de las moléculas estudiadas, de forma que son consistentes con los datos obtenidos en este trabajo.

Cabe destacar que las distancias de enlace del anillo aromático del octafluorotolueno son semejantes a las obtenidas para el hexafluorobenceno y el pentafluorotolueno. Podemos observar cómo todas las distancias C-C del anillo aromático del octafluorotolueno oscilan entre 1.38 Å y 1.39 Å, respectivamente (sin tener en cuenta la variación en la estructura de sustitución r_s). A priori, podemos concluir que esta distancia C-C es baja para ser un anillo aromático, dado que, en el benceno, las distancias C-C miden 1.391 (1) Å, mientras que las distancias C-H, 1.0809 (1) Å [53]. Esto demuestra que, a medida que se aumenta la fluoración en el anillo aromático, la distancia de enlace C-C disminuye.

Por otra parte, la estructura efectiva (r_0) del pentafluorotolueno y el octafluorotolueno es bastante similar entre sí. Esto se debe a que ambos tienen un anillo bencénico unido pentasustituido en el que todos los sustituyentes son átomos de flúor. El flúor, siendo un aceptor de electrones, extrae carga del orbital π del benceno, alterando así las distancias C-C del anillo aromático y de la estructura en general a través de efectos inductivos (-I) y mesómeros (+M). Este efecto del flúor se observa en todos

los compuestos fluorados, donde hay una pequeña variación en la distancia C-C del anillo aromático debido a la presencia del flúor en el esqueleto molecular.

Otro parámetro a tener en cuenta es la distancia del enlace C₄-C₇ en las distintas estructuras. Para todos los casos, esta distancia es de aproximadamente 1.50 Å. Sin embargo, en el octafluorotolueno, esta distancia es ligeramente más larga (~1.54 Å). Esto puede deberse al impedimento estérico del grupo CF₃ y el anillo aromático totalmente fluorado.

La barrera de rotación interna del grupo trifluorometilo juega un papel determinante en la determinación de la estructura del octafluorotolueno. Su importancia puede entenderse si se comparan los datos de otras moléculas similares, tales como el tolueno o el pentafluorotolueno. En el tolueno, la barrera V₆ presenta un valor experimental obtenido mediante espectroscopía de microondas cercano a 5 cm⁻¹ y en el pentafluorotolueno, presenta un valor semejante [39], [54]. En ambos casos, se observan las equivalencias de los carbonos C₃ y C₅ y de los carbonos C₂ y C₆, dando lugar a una estructura del anillo simétrica. En el octafluorotolueno no se observa esta equivalencia, dado que la barrera de rotación interna es lo suficientemente alta para localizar la posición de los átomos de flúor. Esta estructura prácticamente estática hace que los carbonos que constituyen el esqueleto molecular no sean equivalentes.

Por último, si comparamos los momentos planares en el eje c para algunas de las moléculas, se ha visto que el pentafluorotolueno presenta un valor de $P_{cc} = 0.0343 u\text{Å}^2$ [54] y el tolueno un valor aproximado de $P_{cc} = 0.00725 u\text{Å}^2$ [39]. La baja barrera de rotación interna de estas moléculas provoca que la posición de los hidrógenos fuera del plano sea indeterminable y que el valor del momento planar sea próximo a cero. En el octafluorotolueno el valor del momento planar es $P_{cc} = 44.4364(42) u\text{Å}^2$, el cual es mucho mayor que en las anteriores moléculas. Esto se debe a que el tolueno y el pentafluorotolueno, presentan dos átomos de hidrógeno fuera del plano *ab*, mientras que, en el octafluorotolueno, esta contribución fuera del plano *ab* viene dada por los dos átomos de flúor, los cuales son mucho más pesados y voluminosos que el hidrógeno.

7. Conclusiones

Se realizó una búsqueda conformacional utilizando los métodos computacionales B3LYP y MP2 con la base 6-311G++(2d,p). La molécula posee seis conformeros equivalentes dada la rotación interna del grupo $-CF_3$.

Se registró el espectro de rotación del octafluorotolueno en la región de 2-8 GHz mediante la técnica CP-FTMW. Se analizó y se interpretó el espectro de rotación de la especie padre y las siete especies monoisotópicas en abundancia natural, ya que la sensibilidad de la técnica lo permite. Se asignaron 112 transiciones para la especie padre y en torno a unas 40 para cada isotopólogo. Asimismo, todas las transiciones asignadas son de tipo α .

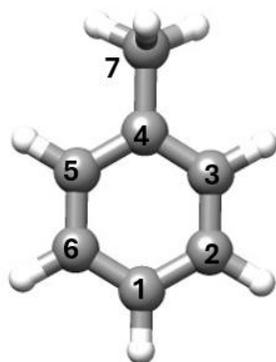
Se calcularon la estructura de sustitución (r_s), la estructura efectiva (r_o) y la estructura másica (r_m) a partir de los parámetros rotacionales obtenidos en la interpretación del espectro. Además, se han comparado estas estructuras con la estructura de equilibrio (r_e), calculada mediante métodos computacionales anteriormente mencionados.

Se ha podido deducir que el esqueleto del octafluorotolueno es plano, ya que, si eliminamos la contribución de los átomos de flúor al plano, el momento planar es prácticamente nulo.

Se ha podido constatar que el octafluorotolueno no es una molécula simétrica y, por tanto, todos sus carbonos son diferentes entre sí, a diferencia de otras moléculas planas como el tolueno o el octafluorotolueno. Esto se ha podido visualizar mediante el espectro de rotación, en el que se observa que cada especie isotópica es distinta.

Tabla 2: estructura de equilibrio y estructura experimental para cada molécula.

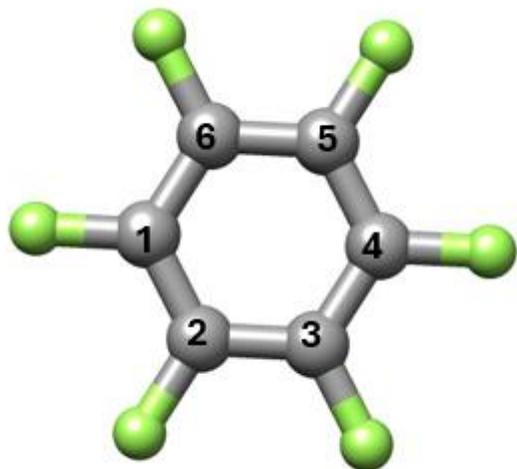
TOLUENO	r_e		r_{exp} [52]
	MP2	B3LYP	
$r(C_1-C_2)$ / Å	1.396	1.391	1.396
$r(C_2-C_3)$	1.396	1.390	
$r(C_3-C_4)$	1.399	1.396	
$r(C_4-C_5)$	1.399	1.396	
$r(C_5-C_6)$	1.396	1.390	
$r(C_6-C_1)$	1.396	1.391	
$r(C_4-C_7)$	1.508	1.507	
$\text{áng}(C_1-C_2-C_3)$ / grados	120.057	120.164	120.9
$\text{áng}(C_2-C_3-C_4)$	121.001	120.996	120
$\text{áng}(C_3-C_4-C_5)$	118.345	118.253	118.2
$\text{áng}(C_4-C_5-C_6)$	121.001	120.997	-
$\text{áng}(C_5-C_6-C_1)$	120.057	120.164	-
$\text{áng}(C_6-C_1-C_2)$	119.538	119.426	119.5
$\text{áng}(C_3-C_4-C_7)$	120.822	120.870	-
$\text{áng}(C_5-C_4-C_7)$	120.821	120.867	-



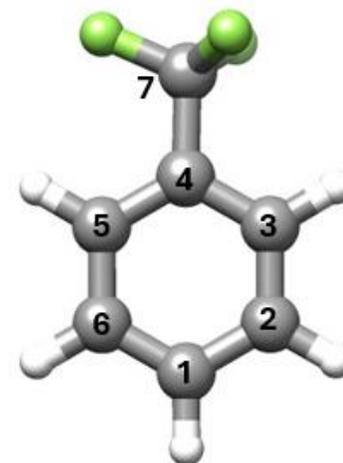
PENTAFLUOROTOLUENO	r_e		r_{exp} , r_0 [50]
	MP2	B3LYP	
$r(C_1-C_2)$ / Å	1.390	1.387	1.396(14)
$r(C_2-C_3)$	1.390	1.387	1.372(17)
$r(C_3-C_4)$	1.392	1.390	1.406(17)
$r(C_4-C_5)$	1.392	1.390	1.406(17)
$r(C_5-C_6)$	1.390	1.387	1.372(17)
$r(C_6-C_1)$	1.390	1.387	1.396(14)
$r(C_4-C_7)$	1.503	1.503	1.504(12)
$\text{áng}(C_1-C_2-C_3)$ / grados	119.371	119.469	120.2(12)
$\text{áng}(C_2-C_3-C_4)$	122.481	122.513	122.1(4)
$\text{áng}(C_3-C_4-C_5)$	116.542	116.424	115.8(8)
$\text{áng}(C_4-C_5-C_6)$	122.480	122.513	122.6(12)
$\text{áng}(C_5-C_6-C_1)$	119.373	119.470	119.0(8)



HEXAFLUOROBENCENO	r_e		r_{exp} [49]
	MP2	B3LYP	
$r(C_1-C_2)$ / Å	1.390	1.388	1.3907(3)
$r(C_2-C_3)$	1.390	1.388	
$r(C_3-C_4)$	1.390	1.388	
$r(C_4-C_5)$	1.390	1.388	
$r(C_5-C_6)$	1.390	1.388	
$r(C_6-C_1)$	1.391	1.388	
$r(C-F)$	1.333	1.332	1.3250(4)
áng($C_1-C_2-C_3$) / grados	120.000	119.998	
áng($C_2-C_3-C_4$)	120.000	120.001	
áng($C_3-C_4-C_5$)	120.000	120.000	
áng($C_4-C_5-C_6$)	120.000	119.999	
áng($C_5-C_6-C_1$)	119.999	120.000	



TRIFLUOROTOLUENO	r_e		r_{exp}
	MP2	B3LYP	
$r(C_1-C_2)$ / Å	1.397	1.392	1.3951(9)
$r(C_2-C_3)$	1.392	1.387	
$r(C_3-C_4)$	1.397	1.394	
$r(C_4-C_5)$	1.394	1.389	
$r(C_5-C_6)$	1.395	1.391	
$r(C_6-C_1)$	1.395	1.389	
$r(C_4-C_7)$	1.497	1.501	1.502(2)
$r(C-H)$	1.085	1.083	1.095(3)
$r(C-F)$	1.350	1.354	1.3434(9)
áng($C_1-C_2-C_3$) / grados	120.088	120.050	119.4(4)
áng($C_2-C_3-C_4$)	119.581	119.708	120.4(4)
áng($C_3-C_4-C_5$)	120.699	120.448	119.7(4)
áng($C_4-C_5-C_6$)	119.409	119.597	120.4(4)
áng($C_5-C_6-C_1$)	120.243	120.151	119.4(4)
áng($C_6-C_1-C_2$)	119.981	120.047	120.7(6)



8. Bibliografía

- [1] G. Siegemund *et al.*, «Fluorine Compounds, Organic», *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, pp. 1-56, ene. 2016, doi: 10.1002/14356007.A11_349.PUB2.
- [2] R. J. Plunkett, «Fluorine Chemistry: Fluorocarbons and Their Derivatives. R. E. Banks. Oldbourne, London; Davey, New York, 1966. 167 pp., illus. \$6.», *Science (1979)*, vol. 155, n.º 3758, pp. 61-62, ene. 1967, doi: 10.1126/science.155.3758.61.b.
- [3] D. O'hagan, «Understanding organofluorine chemistry. An introduction to the C–F bond», *Chem Soc Rev*, vol. 37, n.º 2, pp. 308-319, ene. 2008, doi: 10.1039/b711844a.
- [4] D. M. Lemal, «Perspective on Fluorocarbon Chemistry», *Journal of Organic Chemistry*, vol. 69, n.º 1, pp. 1-11, ene. 2004, doi: 10.1021/JO0302556/ASSET/IMAGES/LARGE/JO0302556F26.JPEG.
- [5] C. Liu, H. Zhao, H. Zhao, Z. Wang, y B. Zhang, «Base-promoted direct and highly selective alkynylation of electron-deficient octafluorotoluene», *RSC Adv*, vol. 5, n.º 40, pp. 31993-31997, 2015, doi: 10.1039/c5ra04279h.
- [6] A. McCulloch, «Fluorocarbons in the global environment: a review of the important interactions with atmospheric chemistry and physics», *J Fluor Chem*, vol. 123, n.º 1, pp. 21-29, 2003, doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(03\)00105-2](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(03)00105-2).
- [7] A. Verde, J. C. López, y S. Blanco, «The Role of the Transient Atropisomerism and Chirality of Flurbiprofen Unveiled by Laser-Ablation Rotational Spectroscopy», *Chemistry - A European Journal*, vol. 29, n.º 25, may 2023, doi: 10.1002/chem.202300064.
- [8] R. H. Dicke y R. H. Romer, «Pulse Techniques in Microwave Spectroscopy», *Review of Scientific Instruments*, vol. 26, n.º 10, pp. 915-928, oct. 1955, doi: 10.1063/1.1715156.
- [9] T. J. Balle y W. H. Flygare, «Fabry–Perot cavity pulsed Fourier transform microwave spectrometer with a pulsed nozzle particle source», *Review of Scientific Instruments*, vol. 52, n.º 1, pp. 33-45, ene. 1981, doi: 10.1063/1.1136443.
- [10] J. Ekkers y W. H. Flygare, «Pulsed microwave Fourier transform spectrometer», *Review of Scientific Instruments*, vol. 47, n.º 4, pp. 448-454, abr. 1976, doi: 10.1063/1.1134647.

- [11] G. G. Brown, B. C. Dian, K. O. Douglass, S. M. Geyer, S. T. Shipman, y B. H. Pate, «A broadband Fourier transform microwave spectrometer based on chirped pulse excitation», *Review of Scientific Instruments*, vol. 79, n.º 5, may 2008, doi: 10.1063/1.2919120.
- [12] G. Brown, C. Dian, K. Douglass, S. Geyer, y B. Pate, «The rotational spectrum of epifluorohydrin measured by chirped-pulse Fourier transform microwave spectroscopy», *J Mol Spectrosc*, vol. 238, pp. 200-212, ago. 2006, doi: 10.1016/j.jms.2006.05.003.
- [13] B. Maté *et al.*, «Experimental and numerical investigation of an axisymmetric supersonic jet», 2001.
- [14] D. H. Levy, «The Spectroscopy of Very Cold Gases», *Science (1979)*, vol. 214, n.º 4518, pp. 263-269, oct. 1981, doi: 10.1126/science.214.4518.263.
- [15] S. Blanco, J. C. Lopez, J. L. Alonso, P. Ottaviani, y W. Caminati, «Pure rotational spectrum and model calculations of indole–water», *J Chem Phys*, vol. 119, n.º 2, pp. 880-886, jul. 2003, doi: 10.1063/1.1578996.
- [16] R. Jost, «The Cooling Of Internal Degrees Of Freedom Of Polyatomic Molecules in Supersonic Free Jets», *Low Temperature Molecular Spectroscopy*, pp. 249-270, 1996, doi: 10.1007/978-94-009-0281-7_10.
- [17] P. Pinacho Morante, «Microsolvation of biomolecular models by microwave spectroscopy: structure and cooperative effects», Universidad de Valladolid, 2018. doi: 10.35376/10324/30228.
- [18] F. Jensen, *Introduction to computational chemistry*. Chichester, Sussex [etc: John Wiley & Sons, 1999.
- [19] «Gaussian 16». Wallingford CT, 2016.
- [20] M. BORN y R. OPPENHEIMER, «ON THE QUANTUM THEORY OF MOLECULES», 2000, pp. 1-24. doi: 10.1142/9789812795762_0001.
- [21] J. BertránRusca, V. BranchadellGallo, M. MorenoFerrer, y M. SodupeRoure, *Química cuántica : fundamentos y aplicaciones computacionales*, 2ª ed. en Ciencias químicas : química básica ; 10. Madrid: Síntesis, 2002.
- [22] Chr. Møller y M. S. Plesset, «Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems», *Physical Review*, vol. 46, n.º 7, pp. 618-622, oct. 1934, doi: 10.1103/PhysRev.46.618.
- [23] D. Cremer, «Møller-Plesset perturbation theory: From small molecule methods to methods for thousands of atoms», *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, vol. 1, n.º 4. pp. 509-530, julio de 2011. doi: 10.1002/wcms.58.
- [24] P. Hohenberg y W. Kohn, «Inhomogeneous Electron Gas», *Physical Review*, vol. 136, n.º 3B, pp. B864-B871, nov. 1964, doi: 10.1103/PhysRev.136.B864.

- [25] A. D. Becke, «Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior», *Phys Rev A (Coll Park)*, vol. 38, n.º 6, pp. 3098-3100, sep. 1988, doi: 10.1103/PhysRevA.38.3098.
- [26] C. Lee, W. Yang, y R. G. Parr, «Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density», *Phys Rev B*, vol. 37, n.º 2, pp. 785-789, ene. 1988, doi: 10.1103/PhysRevB.37.785.
- [27] M. J. Frisch, J. E. Del Bene, K. Raghavachari, y J. A. Pople, «Basis set dependence of correlation corrections to protonation energies», *Chem Phys Lett*, vol. 83, n.º 2, pp. 240-242, 1981, doi: [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(81\)85453-X](https://doi.org/10.1016/0009-2614(81)85453-X).
- [28] M. Hollas, «MODERN SPECTROSCOPY Fourth Edition», *John Wiley & Sons, Ltd*, p. 452, 2004.
- [29] C. H. Townes, *Microwave spectroscopy*. en Dover books on physics. New York: Dover, 1975.
- [30] W. Gordy, «Microwave Spectroscopy», *Rev Mod Phys*, vol. 20, n.º 4, pp. 668-717, oct. 1948, doi: 10.1103/RevModPhys.20.668.
- [31] C. Eckart, «Some Studies Concerning Rotating Axes and Polyatomic Molecules», *Physical Review*, vol. 47, n.º 7, pp. 552-558, abr. 1935, doi: 10.1103/PhysRev.47.552.
- [32] J. Kraitchman, «Determination of Molecular Structure from Microwave Spectroscopic Data», *Am J Phys*, vol. 21, n.º 1, pp. 17-24, ene. 1953, doi: 10.1119/1.1933338.
- [33] A. D. Becke, «Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange», *J. Chem. Phys*, vol. 98, p. 5648, 1993, doi: 10.1063/1.464913.
- [34] Chr. Møller y M. S. Plesset, «Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems», *Physical Review*, vol. 46, n.º 7, pp. 618-622, oct. 1934, doi: 10.1103/PhysRev.46.618.
- [35] A. D. Becke, «Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange», *J Chem Phys*, vol. 98, n.º 7, pp. 5648-5652, abr. 1993, doi: 10.1063/1.464913.
- [36] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, y H. Krieg, «A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu», *J Chem Phys*, vol. 132, n.º 15, abr. 2010, doi: 10.1063/1.3382344.
- [37] M. J. Frisch, J. A. Pople, y J. S. Binkley, «Self-consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets», *J Chem Phys*, vol. 80, n.º 7, pp. 3265-3269, abr. 1984, doi: 10.1063/1.447079.
- [38] D. Moran, A. C. Simmonett, F. E. Leach, W. D. Allen, P. V. R. Schleyer, y H. F. Schaefer, «Popular theoretical methods predict benzene and arenes to be

- nonplanar», *J Am Chem Soc*, vol. 128, n.º 29, pp. 9342-9343, jul. 2006, doi: 10.1021/ja0630285.
- [39] V. V. Ilyushin, Z. Kisiel, L. Pszczółkowski, H. Mäder, y J. T. Hougen, «A new torsion-rotation fitting program for molecules with a sixfold barrier: Application to the microwave spectrum of toluene», *J Mol Spectrosc*, vol. 259, n.º 1, pp. 26-38, ene. 2010, doi: 10.1016/j.jms.2009.10.005.
- [40]) K Iwasaki *et al.*, «Physico-Chemical Processes in Mixed Aqueous Solvents», Elsevier, 2044. [En línea]. Disponible en: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- [41] G. G. Brown, B. C. Dian, K. O. Douglass, S. M. Geyer, y B. H. Pate, «The rotational spectrum of epifluorohydrin measured by chirped-pulse Fourier transform microwave spectroscopy», *J Mol Spectrosc*, vol. 238, n.º 2, pp. 200-212, ago. 2006, doi: 10.1016/J.JMS.2006.05.003.
- [42] «Octafluorotoluene, 98+%, Thermo Scientific Chemicals | Fisher Scientific». Accedido: 28 de mayo de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.fishersci.fi/shop/products/octafluorotoluene-98-thermo-scientific/11430323>
- [43] D. Plusquellic, «JB95 Spectral fitting program | NIST». Accedido: 25 de mayo de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.nist.gov/services-resources/software/jb95-spectral-fitting-program>
- [45] H. M. Pickett, «The fitting and prediction of vibration-rotation spectra with spin interactions», *J Mol Spectrosc*, vol. 148, n.º 2, pp. 371-377, 1991, doi: [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(91\)90393-O](https://doi.org/10.1016/0022-2852(91)90393-O).
- [46] PROSPE: Programs for ROtational SPEctroscopy, «Structural calculations». Accedido: 25 de mayo de 2024. [En línea]. Disponible en: <http://info.ifpan.edu.pl/~kisiel/struct/struct.htm#kra>
- [47] Z. Kisiel, «Least-squares mass-dependence molecular structures for selected weakly bound intermolecular clusters», *J Mol Spectrosc*, vol. 218, n.º 1, pp. 58-67, 2003, doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-2852\(02\)00036-X](https://doi.org/10.1016/S0022-2852(02)00036-X).
- [48] S. G. Frankiss, D. J. Harrison, y W. Kynaston, «Thermodynamic properties of fluorine compounds—XIII. The vibrational spectra and thermodynamic functions of octafluorotoluene», *Spectrochim Acta A*, vol. 30, n.º 6, pp. 1225-1234, 1974, doi: [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(74\)80106-6](https://doi.org/10.1016/0584-8539(74)80106-6).
- [49] T. S. Den, H. M. Frey, y S. Leutwyler, «Accurate rotational constant and bond lengths of hexafluorobenzene by femtosecond rotational Raman coherence spectroscopy and ab initio calculations», *Journal of Chemical Physics*, vol. 141, n.º 19, nov. 2014, doi: 10.1063/1.4901284.
- [50] B. J. Bills, D. M. Carroll, A. A. Elliott, D. A. Obenchain, S. A. Peebles, y R. A. Peebles, «Microwave spectrum and structure of pentafluorobenzene», *J Mol Struct*, vol. 1023, pp. 149-153, sep. 2012, doi: 10.1016/j.molstruc.2012.04.067.

- [51] G. Schultz, I. Hargittai, y R. Seip, «The Molecular Structure of Benzotrifluoride as Studied by Gas Electron Diffraction», vol. 36, n.º 6, pp. 669-673, 1981, doi:10.1515/zna-1981-0624.
- [52] V. Amir-Ebrahimi, A. Choplin, J. Demaison' And, y G. Roussy, «Microwave Spectrum of the ¹³C-Ring-Monosubstituted Toluenes and Structure of Toluene», 1981.
- [53] B. J. Esselman, M. A. Zdanovskaia, A. N. Owen, J. F. Stanton, R. C. Woods, y R. J. McMahon, «Precise Equilibrium Structure of Benzene», *J Am Chem Soc*, vol. 145, n.º 40, pp. 21785-21797, oct. 2023, doi: 10.1021/jacs.3c03109.
- [54] A. A. Osthoff *et al.*, «Rotational Spectra of pentafluorotoluene and chloropentafluorobenzene», Eastern Illinois University, University of North Texas, University of Virginia, jun. 2009.

