

Universidad de Valladolid

FACULTAD DE CIENCIAS

TRABAJO FIN DE MÁSTER

Máster en Técnicas Avanzadas en Química. Análisis y Control de Calidad Químicos

TAUTOMERISMO IMINA-AMINA DE LAS BASES NITROGENADAS MEDIANTE EL ESTUDIO ROTACIONAL DE LA 2-AMINOPIRIMIDINA

Autor: Jesús Fernández Sancho Tutores: María Celina Bermúdez / Alberto Lesarri

2024

<u>ÍNDICE</u>

1. RESUMEN	4
2. INTRODUCCIÓN	5
3. CÁLCULOS QUÍMICOS CUÁNTICOS	
3.1. MECÁNICA MOLECULAR	
3.2. MECÁNICA CUÁNTICA	
3.2.1. Métodos	
3.2.2. Funciones de base	12
4. DETALLES EXPERIMENTALES	16
4.1. INSTRUMENTACIÓN	16
4.2. CONDICIONES EXPERIMENTALES	
5. FUNDAMENTO TEÓRICO	19
5.1. ESPECTROSCOPÍA DE ROTACIÓN	
5.2. DISTORSIÓN CENTRÍFUGA	20
5.3. OSCILADOR ARMÓNICO Y ANARMÓNICO	20
5.4. REGLAS DE SELECCIÓN	22
6. RESULTADOS	25
6.1. CÁLCULOS QUÍMICOS CUÁNTICOS	25
6.2. ESPECTRO DE ROTACIÓN DE LA 2-AMINOPIRIMIDINA	26
6.3. ASIGNACIÓN DE LOS ESTADOS DE VIBRACIÓN	
7. DISCUSIÓN	
8. CONCLUSIONES	
9. BIBLIOGRAFÍA	45
10. ANEXOS	

1. RESUMEN

La 2-aminopirimidina es un compuesto heterocíclico con gran interés en diversos campos de la ciencia debido a su similitud estructural a un gran número de moléculas con importancia biológica. Su aptitud para adoptar dos formas tautoméricas distintas aumenta la motivación por su estudio, puesto que los procesos de tautomerización han sido claves en numerosas investigaciones relacionadas con moléculas de interés como son las bases nitrogenadas. En este trabajo hemos hecho uso de la espectroscopía de rotación como técnica para revelar el comportamiento tautomérico de la 2-aminopirimidina a través del análisis rotacional de su espectro. Concretamente hemos hecho uso de un espectrómetro de ondas milimétricas de pulso *"chirped"*, un instrumento que opera en la región de 75-110 GHz y cuya principal ventaja reside en la capacidad de acceder a los modos normales de vibración de la molécula. La resolución e identificación de estos modos normales nos otorga entre otras ventajas la posibilidad de conocer si el desplazamiento tautomérico de la 2-aminopirimidina se inclina más hacia el grupo amino o hacia el grupo imino, y de esa forma continuar con el avance científico desde la química a otras ramas de interés como la biología o la medicina.

ABSTRACT

2-Aminopyrimidine is a heterocyclic compound of great interest in various fields of science due to its structural similarity to a large number of biologically important molecules. Its ability to adopt two different tautomeric forms increases the motivation for its study, since tautomerization processes have been key in numerous investigations related to molecules of interest such as nitrogenous bases. In this work we have made use of rotational spectroscopy as a technique to reveal the tautomeric behavior of 2-aminopyrimidine through the rotational analysis of its spectrum. Specifically, we have made use of a chirped pulse milimiter wave spectrometer, an instrument that operates in the 75-110 GHz region and whose main advantage lies in the ability to access the normal modes gives us, among other advantages, the possibility of knowing whether the tautomeric displacement of 2-aminopyrimidine is more inclined towards the amino group or the imino group, and thus continue with the scientific advance from chemistry to other branches of interest such as biology or medicine.

2. INTRODUCCIÓN

La pirimidina es un compuesto orgánico aromático heterocíclico similar al benceno y la piridina que contiene dos átomos de nitrógeno en las posiciones 1 y 3 del anillo de seis miembros. Derivados de esta molécula, junto a las purinas, constituyen las bases nitrogenadas que forman parte de los nucleótidos que componen los ácidos nucleicos.

Los ácidos nucleicos son biomoléculas que llevan a cabo funciones esenciales para el ser humano como es el almacenamiento y la expresión de la información genómica, es decir, identificar y caracterizar todos los genes y elementos funcionales del genoma de un organismo, así como la forma en la que interactúan.



Figura 1. Estructura atómica de la pirimidina en comparación con las estructuras de las bases nitrogenadas.

El anillo de la pirimidina está presente en diversas moléculas de importancia biológica además de los ácidos nucleicos. Algunos ejemplos de ello son el ácido úrico, vitaminas como la tiamina (vitamina B1), la riboflavina (vitamina B2) y el ácido fólico (vitamina B9), o el barbital; el primer sedativo y somnífero del grupo de los barbitúricos.

La formación de derivados de la pirimidina siempre ha suscitado gran interés de cara a su uso en aplicaciones terapéuticas. Comparando las moléculas de pirimidina y piridina, se observa que a medida que aumenta el número de átomos de nitrógeno en el anillo los electrones π del anillo se vuelven menos energéticos y la sustitución aromática electrófila se hace más difícil, mientras que la sustitución aromática nucleófila se hace más fácil. Gracias a ello, en los últimos años se han desarrollado derivados de pirimidina en múltiples áreas de la medicina empleadas en una variedad de aplicaciones como agentes antineoplásicos, agentes antiinflamatorios y analgésicos, antibióticos, agentes anti-VIH, agentes anestésicos, agentes cardíacos, agentes antibacterianos o agente antifúngico [1], [2].



Figura 2. Diferentes ejemplos de derivados de pirimidina con aplicaciones terapéuticas.

En general, se ha observado que los derivados de pirimidina sustituidos eran más activos que los demás. Esto puede deberse al hecho de que los derivados sustituidos se ajustan mejor al sitio receptor. Dentro de este grupo de moléculas, las aminopirimidinas son uno de los grupos más destacados, especialmente, el isómero 2-aminopirimidina. Los estudios hasta la fecha demuestran que la 2-aminopirimidina genera mayor interés que el resto de isómeros debido a que ha demostrado ser un material de partida versátil y extremadamente valioso para la síntesis de muchos otros compuestos heterocíclicos.

La estructura de la 2-aminopirimidina está compuesta por un anillo de pirimidina de seis miembros unido a un grupo amino en la posición 2. Debido a la movilidad de los protones del grupo amino, la 2-aminopirimidina puede adoptar dos configuraciones tautoméricas distintas [3].



Figura 3. Tautomería amino-imino de la 2-aminopirimidina.

La tautomería se observa frecuentemente en multitud de especies orgánicas teniendo un papel importante en la acción, disposición y toxicidad de las moléculas. Tal es su importancia que puede influir en aspectos como la transformación de un centro donante de enlaces de hidrógeno en un centro aceptor o la modificación de la superficie de las moléculas, lo que afecta al reconocimiento molecular de su receptor [4]. Los procesos de tautomerización amino-imino facilitados por la transferencia intramolecular de protones en heterociclos han sido objeto de varios estudios con el fin de comprender los sistemas biológicos. De hecho, su investigación es la clave para comprender un paso de actividad de reacción enzimática en el mecanismo de la vitamina B1 y mutación del ADN [5]. El comportamiento tautomérico de la 2-aminopirimidina se puede desvelar a través del análisis rotacional de su espectro.

La espectroscopía de rotación es una técnica de alta resolución que nos permite resolver e identificar de forma fácil y con precisión las especies químicas. En esta técnica, el patrón de frecuencias está directamente relacionado con la geometría molecular de la sustancia bajo estudio, lo que significa que las señales de rotación están influenciadas por la forma y disposición de los átomos en la molécula. Además, el espectro se puede comparar directamente con los cálculos de la estructura teórica, permitiendo así validar los modelos teóricos y mejorar la comprensión de las propiedades y comportamientos de las moléculas. Esta serie de características posicionan a la espectroscopía de rotación como la técnica ideal para revelar el comportamiento tautomérico de la 2aminopirimidina [6].

El análisis rotacional se ha llevado a cabo en la región de ondas milimétricas. Esta región se encuentra situada entre la zona de microondas y la de infrarrojo, por tanto, compartirá características de ambos espectros. En este caso nos otorga una gran ventaja

frente a la región de microondas, ya que, al estar más alta en energía, nos permite observar los modos normales de vibración de la molécula.

1 GHz	10 GHz	100 GHz	1 THz	10 THz	100 THz	1PHz
	30 	GHz 300	GHz			
Frequency Wavelength	Microwave	mmWave	THz	Far IR	Infrared	UV
11	0 cm 1		nm 10		μm 1	μm

Figura 4. Espectro electromagnético donde se observa la región de ondas milimétricas.

Un modo normal de vibración es aquel en el que todos los núcleos experimentan un movimiento armónico, tienen la misma frecuencia de oscilación y se mueven en fase, pero generalmente con amplitudes diferentes. Aunque este hecho sea general, hay circunstancias en las que el movimiento está más o menos localizado en una parte de la molécula, como ocurre con los movimientos fuera del plano (*"wagging"*) del grupo NH₂ en la 2-aminopirimidina. A su vez, cada modo tiene una frecuencia natural de vibración asociada que depende de las masas de los átomos y las fuerzas de los enlaces químicos de la molécula. Gracias a esto, mediante la asignación de los modos, podemos determinar la composición y la estructura de las sustancias químicas [7]. En nuestro caso, dicha asignación no es del todo sencilla y para intentar resolver dicha cuestión nos fijaremos en el concepto de planaridad. La planaridad de la molécula depende de la fortaleza del enlace del C del anillo aromático con el N del grupo amino. Cuánto más doble en carácter sea dicho enlace, mayor tendencia a la planaridad tendrá la molécula, sin embargo, cuánto más simple en carácter sea dicho enlace, menor tendencia a la planaridad tendrá la molécula.

Es por ello, que en el presente proyecto de fin de Máster tenemos por objetivo realizar un estudio acerca del comportamiento conformacional de la 2-aminopirimidina, una molécula cuyo interés yace en su similitud a la de diversos compuestos biológicos. A través del análisis de sus espectros rotacionales en la región de ondas milimétricas combinado con cálculos computacionales, pretendemos comprender su estructura molecular en profundidad y evaluar su potencial para futuras investigaciones y desarrollos, en campos como la medicina o la biología.

3. CÁLCULOS QUÍMICOS CUÁNTICOS

La química computacional toma gran importancia en la mayoría de estudios de moléculas mediante espectroscopía de rotación, ya que utilizan modelos teóricos para calcular parámetros moleculares. Concretamente, en este trabajo, el cálculo de esos parámetros nos permitirá realizar la predicción necesaria para la resolución del espectro rotacional y también nos ayudarán a poder discernir los modos de vibración de la molécula.

En química computacional podemos distinguir, entre otros, dos grandes categorías de métodos computacionales: la mecánica molecular y la mecánica cuántica. A continuación, se describe brevemente cada uno de ellos.

3.1. MECÁNICA MOLECULAR

La mecánica clásica considera los sistemas químicos como un sistema de bolas unidas por muelles y lo trata utilizando la mecánica clásica. Por consiguiente, no tiene en cuenta la energía electrónica y no toma en consideración ningún efecto cuántico. A pesar de su sencillez, el modelo permite el estudio de sistemas muy grandes debido a que los cálculos generalmente son rápidos. Además, también es útil para obtener información acerca de geometría molecular y momentos dipolares. Sin embargo, sus principales inconvenientes son una precisión y fiabilidad limitada que puede conducir a predicciones erróneas.

3.2. MECÁNICA CUÁNTICA

Este modelo, a diferencia del anterior, se basa en la resolución de la ecuación de Schrödinger para los sistemas moleculares. En consecuencia, el coste computacional es mucho mayor y, por tanto, hay una mayor limitación en cuanto al tamaño de los sistemas moleculares que se pueden estudiar. No obstante, el hecho de aplicar metodologías mecano-cuánticas posibilita el estudio de las propiedades electrónicas de los sistemas y de procesos químicos en los que se producen cambios electrónicos.

3.2.1. Métodos

Dependiendo de las metodologías aplicadas podemos distinguir diferentes métodos que se presentan a continuación.

a. Métodos semiempíricos

Son métodos donde se abordan los sistemas basándose en la mecánica cuántica, utilizando parámetros obtenidos experimentalmente (empíricamente) para la simplificación de los cálculos. De esta forma, facilita el poder despreciar algunos términos del Hamiltoniano y simplificar así ciertas integrales. Se utiliza principalmente como una primera aproximación a los cálculos o para moléculas de grandes dimensiones donde los cálculos más avanzados son excesivamente costosos.

b. <u>Métodos ab initio</u>:

Son métodos que abordan los sistemas basándose en la mecánica cuántica, resolviendo la ecuación de Schrödinger sin asumir parámetros externos y siendo capaces de aportar información muy precisa sobre sistemas en los que los efectos cuánticos son relevantes. Se basa en proponer un Hamiltoniano efectivo, evaluando las integrales utilizando exclusivamente los valores de constantes universales, sin emplear ningún tipo de información experimental. Su principal inconveniente es su difícil uso en sistemas de gran tamaño. Dentro de este tipo de métodos podemos clasificarlos en:

- Métodos Hartree-Fock (HF):

Se basa en solucionar la ecuación de Schrödinger electrónica donde el Hamiltoniano electrónico se puede dividir en una parte monoelectrónica y otra bielectrónica. Al no poder calcular de manera exacta el término bielectrónico, se considera la interacción promediada para cada electrón con el resto de los electrones, asumiendo una distribución de carga inicial que vamos mejorando de manera iterativa.

- Métodos post-HF:

La principal fuente de error del método HF proviene de no tener en cuenta de manera explícita la interacción entre electrones, sino de hacerlo de una manera promediada. Esta limitación se conoce como energía de correlación y aunque su magnitud absoluta suele ser muy pequeña puede dar lugar a importantes errores. Por eso, el método post-HF trata de solventarlo incorporando de alguna manera la correlación electrónica. Uno de los ejemplos más comunes de método post-HF que además hemos usado en este trabajo es el MP2 [8]. En el método perturbativo de Moller-Plesset se trata a la

11

correlación electrónica como una perturbación sobre la función HF, de modo que el hamiltoniano de orden cero, \hat{H}_0 , se toma como la suma de los operadores monoelectrónicos, y la perturbación λV se define como la diferencia entre el hamiltoniano sin aproximar, \hat{H} , y el hamiltoniano de orden cero, donde λ es un parámetro adimensional que permite modular la perturbación:

$$\lambda V = (\hat{H} - \hat{H}_0)$$

Las funciones de onda y energías se obtienen como expansiones que incorporan las correcciones de orden n y al truncar estas series se obtienen distintos niveles de aproximación de perturbaciones, pudiendo ser MP2, MP3, MP4... dependiendo del término donde se produzca el truncamiento.

c. Teoría del funcional de densidad:

Los métodos anteriores describen un sistema de N electrones y tratan de encontrar la función de onda exacta, que es una función 3N. Para resolver, por tanto, la ecuación de Schrödinger, se requiere de altos recursos informáticos que deriven la solución. Este método, conocido por sus siglas en inglés DFT (Density Functional Theory), se basa en una reformulación del principio variacional determinando la estructura electrónica y la energía del estado fundamental mediante la obtención de densidad electrónica. Esto permite minimizar las dimensiones de la función calculada hasta 3 en lugar de 3N. Dentro de este método, hemos usado B2PLYP [9], B3LYP [10] y WB97XD [11] como ejemplos para llevar a cabo los cálculos computacionales. Estos tres métodos son bastante similares, sin embargo, tan solo WB97XD incluye correcciones adicionales para mejor manejo de las interacciones de dispersión. Es por ello, que, con el fin de mejorar la precisión de los cálculos, en algunas ocasiones se ha incluido la notación GD3BJ para cálculos B3LYP y la notación D3 para cálculos B2PLYP. Estas notaciones implicarán una descripción más precisa de las interacciones de dispersión en comparación con las versiones anteriores.

3.2.2. Funciones de base

En todos los métodos de química cuántica la solución depende de que la descripción de los orbitales moleculares esté lo más cerca posible de la realidad. Esto se hace usando un conjunto matemático denominado funciones de base. Es lógico pensar que utilizando un conjunto formado por infinitas funciones de base se puede conseguir la descripción más exacta. Sin embargo, esto no es del todo cierto en parte por el uso de un modelo de partículas independientes. Como consecuencia de ello, las bases usadas son finitas, expresando el orbital molecular como una combinación lineal de orbitales atómicos. Podemos encontrar dos tipos diferenciados de funciones de base:

a. <u>Tipo Slater:</u>

También conocidas como funciones STO, son un tipo de base conocidas como mínimas, es decir, incluyen una función por cada orbital atómico. Esto provoca que describan mejor el comportamiento atómico, tanto a cortas como a largas distancias. Su uso se basa en el estudio de moléculas pequeñas y en métodos semiempíricos teniendo como gran ventaja que otorga una mejor descripción al necesitar menos funciones de onda.

b. <u>Tipo Gaussiana:</u>

También conocidas como funciones GTO, se diferencian fundamentalmente de las tipo Slater en la forma de la función exponencial, haciendo que su comportamiento difiera mucho del hidrogenoide a distancias cortas y largas del núcleo. Este inconveniente se suele solucionar usando gaussianas contraídas, es decir, combinaciones lineales de bases primitivas.

Es una base con un uso mucho más generalizado y tiene como gran ventaja que el cálculo numérico de integrales es sencillo. Esto se debe a que se cumple la propiedad de que el producto de dos gaussianas centradas en puntos diferentes es igual a otra gaussiana centrada en un punto intermedio. Existen tres bases de tipo Gaussianas. La primera de ellas se denomina bases de Dunning [12], la cual surge al aumentar el número de funciones que se utiliza para representar cada orbital atómico, pudiendo representar de mejor manera la parte interna y externa del orbital. A veces este tipo de bases conllevan un aumento en el tiempo del cálculo, por eso existe una alternativa llamada bases de Ahlrich [13] donde solo se desdoblan las funciones adscritas a los electrones de valencia y se mantiene una sola función para describir los orbitales internos. Por último, existe una forma alternativa para el cálculo de bases con gaussianas contraídas utilizando un criterio de mínimos cuadrados para determinar los coeficientes de contracción conocida como bases de Pople [14]. En este trabajo, hemos intercalado bases de los tres tipos para hacer nuestros cálculos cuánticos. Las bases de tipo Dunning utilizadas son jun-cc-pVTZ y aug-cc-pVTZ, donde el término *"cc"* se refiere a correlación consistente, el término *"p"* simboliza las funciones de polarización y *"VTZ"* hace referencia al número de funciones utilizadas, en este caso, triples. La diferencia entre ambas bases reside en el término *"jun"*, que indica que la base se ha simplificado para ser menos costosa computacionalmente y el término *"aug"*, que indica que se han añadido funciones difusas a la base.

También se hizo uso de una base de tipo Ahlrich conocida como def2TZVP. En esta base, el término "*def2*" hace referencia al tipo de familia de bases a las que pertenece, "*TZ*" significa triple zeta e indica el nivel de precisión con el que se describe la región de valencia de los átomos, "*V*" significa valencia e indica que la base está centrada en la descripción de electrones de valencia y "*P*" significa polarizada e indica que la base usada permitirá describir mejor los efectos de polarización.

Por último, se utilizó una base de tipo Pople conocida como 6-311G++(d,p). En esta base, el "6" representa el número de gaussianas primitivas contraídas que representan el orbital interno y el "311" indica que cada orbital de la capa de valencia está representado por tres funciones gaussianas. El primer símbolo "+" describe las funciones difusas de los átomos que no sean hidrógeno (6-311G+) y el segundo describe las funciones difusas de todos los átomos (6-311G++). Las funciones de polarización se introducen a través de las letras "d" y "p", representando respectivamente el orbital p para elementos pesados y el orbital s para el átomo de hidrógeno.

5			
Nivel de Cálculo	Método	Base	Dispersión
b3lyp/6-311++g(d,p)-GD3BJ	DFT	Pople	GD3BJ
b3lyp/6-311++g(d,p)	DFT	Pople	-
b3lyp/def2TZVP- GD3BJ	DFT	Ahlrich	GD3BJ
b2plypd3/6-311++g(d,p)	DFT	Pople	D3
MP2/6-311++g(d,p)	Ab-initio	Pople	-
WB97XD/6-311++g(d,p)	DFT	Pople	-

Tabla 1. Resumen de los métodos de química computacional utilizados en eltrabaio.

b3lyp/jun-cc-pVTZ-GD3BJ	DFT	Dunning	GD3BJ
MP2/aug-cc-pVTZ	Ab-initio	Dunning	-

4. DETALLES EXPERIMENTALES

4.1. INSTRUMENTACIÓN

La instrumentación en la espectroscopía de rotación ha sufrido una gran evolución en unos pocos años. Desde el primer equipo revolucionario desarrollado en 1979 por Balle y Flygare [15], han surgido nuevas implementaciones y variantes que permiten diferentes usos dependiendo de la aplicabilidad deseada. El equipo desarrollado por Balle y Flygare tenía como particularidad el uso de una cavidad resonante de Fabry-Pérot para amplificar la emisión molecular. Esto permitía entre otras cosas, recolectar los espectros en el dominio temporal y después pasarlos al dominio de las frecuencias mediante la transformada de Fourier (FTMW). Sin embargo, a pesar de su alta resolución y sensibilidad, se trata de una técnica monocromática donde se adquiere la emisión molecular a una frecuencia determinada por acumulación de secuencias y, seguidamente, se pasa a la siguiente frecuencia acomodando la cavidad a la nueva longitud de onda y se repite el proceso. La adquisición completa del espectro es, por tanto, un proceso largo y tedioso.

En el año 2006, consiguieron el desarrollo de un instrumento en el cual a partir de un pulso de microondas "chirped" de alta potencia se podía polarizar simultáneamente todas las transiciones que se encuentran dentro de una región espectral [16]. De este modo, se consiguió una técnica donde se perdió algo de sensibilidad y resolución, pero se solucionó el problema de la adquisición de los espectros. La secuencia de funcionamiento del instrumento empezaba por la creación de un barrido de frecuencias a través del generador de onda arbitraria (AWG). Este pulso se amplificaba a través del "travelling wave tube" (TWT) y se transmitía a una cámara de vacío de haz molecular mediante una antena. En esta cámara se producía la interacción entre el pulso de microondas y la muestra molecular expandida supersónicamente. La expansión supersónica se producía a través de un "nozzle" que comunica dicha cámara de vacío con una cámara de estancamiento. Tras producirse la expansión supersónica, se producía la interacción radiación materia conteniendo todas las frecuencias de la región gracias al pulso de barrido rápido "chirped". Tras la amplificación, se detectaba el "free induction decay, FID" que es el decaimiento de la emisión molecular en el dominio

temporal de todas las frecuencias a la vez y a continuación, se transformaba al dominio de frecuencias mediante la transformada de Fourier [17].



Figura 5. Esquema del funcionamiento de un equipo CP-FTMW [17].

En un principio, el rango de operación de este tipo de instrumentos estaba limitado a la región de microondas porque su adquisición era mucho más sencilla. En la región de milimétricas y submilimétricas la potencia de salida es bastante inferior a la de accionamiento, la baja potencia de la fuente de radiación puede reducir la eficacia de la polarización molecular y la intensidad de la señal FID y, además, la FID de las moléculas en esta región es más corta, lo que limita el tiempo de recogida de datos [18]. Gracias a los recientes avances en amplificadores de ondas milimétricas de banda ancha y receptores heterodinos, se han conseguido desarrollar espectrómetros de ondas milimétricas de pulso "*chirped*" (CPmmW) en diferentes rangos de frecuencias [19], [20], [21], [22]

En nuestro trabajo, para realizar el registro del espectro rotacional en el laboratorio se ha empleado un espectrómetro de este tipo que opera en el rango de frecuencias de 75 a 110 GHz, permitiendo la adquisición de espectros rotacionales completos teniendo un ancho de banda casi instantáneo de unos 45 GHz. En este instrumento no hay expansión y por tanto el espectro se recoge a temperatura ambiente. De este modo, no hay enfriamiento vibracional ni rotacional, se ven los estados vibracionalmente excitados poblados a temperatura ambiente. El funcionamiento del instrumento es muy similar al desarrollado por Pate y colaboradores, sin embargo, la salida del AWG es convertida y multiplicada a frecuencias de ondas milimétricas mediante una cadena de multiplicación (AMC) que sustituye al TWT[23].



Figura 6. Espectrómetro MRR BrightSpec [23].

4.2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

El primer paso que se lleva a cabo cuando se realiza la experimentación es el calibrado del equipo. Este proceso consiste en la obtención de una línea de base a través de la generación de una onda arbitraria que atraviesa todo el sistema y llega el detector. Para ello, el atenuador debe estar al 100% y si todo ha ido bien, la línea de base obtenida se puede observar en el programa del ordenador. Esta atenuación debe ser mínima para obtener el espectrómetro en la posición óptima para las condiciones de medida, por eso dicha atenuación se debe deshacer más tarde. El siguiente paso ya es la introducción de la muestra, en esta ocasión, 2-aminopirimidina obtenida comercialmente (Sigma-Aldrich, pureza ≥99 %). Después seleccionamos en el equipo una temperatura de 60ºC y comenzamos a calentar la muestra con una pistola de calor hasta conseguir que se vaporice (presión de estancamiento de 11mTorr). Con este paso lo que queremos conseguir es que la muestra pase al interior del espectrómetro y producir así la interacción radiación materia que nos permita obtener el espectro. El software del ordenador permite seleccionar diferentes tipos de acumulaciones dependiendo de lo que queramos conseguir. Cuantas más acumulaciones seleccionemos, la resolución será mayor pero también será mayor el tiempo de adquisición.

5. FUNDAMENTO TEÓRICO

5.1. ESPECTROSCOPÍA DE ROTACIÓN

La espectroscopia de rotación es un tipo de espectroscopía molecular que se centra en el estudio y medición de las energías de los niveles energéticos producidos por los niveles cuantizados debidos al movimiento de rotación. Dado que el movimiento que da origen a esta espectroscopía es el de rotación, las especies que emiten esta radiación han de estar rotando y, por consiguiente, el único estado físico en el que se pueden encontrar en fase gas. En general, las transiciones entre los niveles rotacionales tienen lugar en el espectro en la región de microondas, sin embargo, también pueden tener lugar en la región de ondas milimétricas. Como hemos explicado en anteriores apartados, el procedimiento de nuestro trabajo se ha llevado a cabo en dicha zona. La capacidad de trabajar a frecuencias más altas nos otorga un conjunto de características que requieren la explicación de una serie de conceptos que nos ayuden a entender mejor los resultados obtenidos. Dichos conceptos se explican a continuación.

Nuestra molécula estudio, la 2-aminopirimidina, es una molécula con un grupo de simetría C_s, sin embargo, el estado fundamental de la molécula es plano, lo que implica que se comporte como una especie perteneciente al grupo puntual de simetría C_{2v}. Sus valores del momento inercia siguen esta norma:

$$I_a < I_b < I_c$$

Esto nos indica que se trata de un trompo asimétrico, ya que todos los valores del momento de inercia son distintos. La expresión clásica del nivel de energía para estas moléculas es:

$$E = \frac{L_a^2}{2I_a} + \frac{L_b^2}{2I_b} + \frac{J_c^2}{2I_c}$$

La ecuación del operador Hamiltoniano correspondiente para un rotor rígido será:

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

La ecuación de Schrödinger para trompos asimétricos no tiene una solución analítica y sus espectros son muy complejos. La ecuación se puede resolver usando una combinación de las bases de los trompos simétricos. Por consiguiente, el trompo asimétrico se considera un intermedio entre un trompo simétrico prolate y un trompo simétrico oblate. Las constantes de rotación para estas moléculas son:

$$A = \frac{\hbar^2}{2I_A}, \qquad B = \frac{\hbar^2}{2I_B}, \qquad C = \frac{\hbar^2}{2I_C}$$

5.2. DISTORSIÓN CENTRÍFUGA

El desarrollo explicado hasta ahora tiene ciertas limitaciones. Cuando hablamos de rotor rígido nos estamos refiriendo a un modelo que asume que la molécula no se deforma durante la rotación y que por tanto mantiene constantes las distancias de enlace entre los átomos. Este modelo puede ser útil para moléculas pequeñas o para trabajos que no requieran de excesiva precisión, no obstante, este no es nuestro caso. Como consecuencia de ello, debemos hablar del modelo del rotor semirrígido. Este modelo se acerca mucho más a la realidad, ya que permite cierta flexibilidad y deformación de la molécula durante la rotación. Esto es posible gracias al concepto de distorsión centrífuga, el cual se refiere a la deformación de una molécula debido a la fuerza centrífuga que actúa sobre ella mientras rota. Esta fuerza tienda a estirar los enlaces moleculares y alterar las distancias internucleares proporcionando así una representación más precisa de las energías rotacionales observadas experimentalmente. Para tener en cuenta este efecto, se introduce un nuevo parámetro denominado constante de distorsión centrífuga en la expresión de energía de los niveles de rotación, quedando la ecuación de la energía para un trompo lineal como:

$$E(J) = BJ(J+1) - DJ^{2}(J+1)^{2}$$

Para un trompo asimétrico, la situación es bastante más compleja y se necesitan más términos de corrección por distorsión centrífuga. En este caso hay dos reducciones del Hamiltoniano de Watson posibles, la asimétrica y la asimétrica. Nosotros utilizaremos la asimétrica, cuyos términos cuadráticos son: Δ_J , Δ_{JK} , Δ_K , δ_J y δ_{JK} .

5.3. OSCILADOR ARMÓNICO Y ANARMÓNICO

La región de ondas milimétricas nos permite observar además las transiciones vibracionales de la molécula. La espectroscopía vibracional es una técnica que estudia cómo las moléculas absorben y emiten radiación debido a los cambios en sus modos vibracionales. Habitualmente se hace uso del modelo armónico para describir la vibración molecular. Este modelo asume que el potencial de vibración es cuadrático en torno al equilibrio y que las vibraciones son independientes y no acopladas.

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2$$

Sin embargo, este modelo solo es válido en el mínimo de potencial, ya que no da cuenta de la disociación de la molécula y predice los niveles de energía de vibración igualmente espaciados. En realidad, el comportamiento vibracional se desvía del modelo armónico a altas energías como ocurre en nuestro caso. Es por ello, que en este tipo de situaciones es conveniente hablar del modelo anarmónico. Este modelo corrige el potencial cuadrático del modelo armónico para incluir desviaciones a energías más altas. El potencial vibracional se describe por tanto de este modo:

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 + \frac{1}{6}k_3x^3 + \cdots$$

Estas correcciones provocan que las líneas espectrales no se distribuyan uniformemente como se predice en el modelo armónico. La separación entre las bandas disminuirá a medida que aumenta el número cuántico vibracional v.



Figura 7. Representación gráfica para diferenciar los modelos armónicos y

anarmónicos.

El potencial del movimiento vibracional para moléculas poliatómicas también puede aproximarse en general, en la proximidad de la estructura geométrica de equilibrio, mediante la suma de potenciales armónicos. Sin embargo, cuando se intenta incluir la vibración molecular en regiones alejadas de la posición de equilibrio, el potencial adquiere formas que se alejan en gran medida de las de un oscilador armónico. Como ejemplo de ello surgen los potenciales de doble mínimo, los cuales tienen dos posiciones de equilibrio estables separados por una barrera de energía. En nuestro caso, esto se puede dar por el grupo amino de la molécula estudio, donde los átomos de hidrógeno pueden invertirse a través del plano definido por el átomo de nitrógeno. En un potencial de doble mínimo, la molécula puede tener estados vibracionales localizados en cada uno de los mínimos separados por una barrera de energía. Superar dicha barrera resulta en efectos como el *"splitting"* de niveles de energía, introduciendo así líneas espectrales adicionales. Debido a ello, la anarmonicidad en un potencial de doble mínimo es mucho más pronunciada que en un potencial armónico simple.



Figura 8. Representación de un potencial de doble mínimo con mínimos en -c y +c.

5.4. REGLAS DE SELECCIÓN

En este caso particular debemos tener en cuenta las transiciones rotacionales como las transiciones vibracionales.

Transiciones rotacionales

Según las reglas de selección, la intensidad de transición rotacional está determinada por la integral del momento de transición:

$$\int \psi^{\prime*} \mu \, \psi^{\prime\prime} \, d\tau \neq 0$$

Para un trompo asimétrico, sus niveles se designan según el valor de *J*, *K*_a y *K*_c. Las reglas de selección para los trompos asimétricos son más complicadas que para el resto de las moléculas. Algunas de esas reglas son $\Delta J = 0$, ± 1 y $\Delta M_J = 0$, ± 1 . Además, por lo general, cada molécula tiene tres componentes del momento dipolar relacionadas con los tres ejes. Cada componente crea una serie de transiciones concretas y genera un conjunto de reglas de selección.

- Transiciones tipo a: si $\mu_a \neq 0$, $\Delta K_a = 0$ (±2, ±4...) y $\Delta K_c = \pm 1$ (±3, ±5...)
- Transiciones tipo b: si $\mu_b \neq 0$, $\Delta K_a = \pm 1 (\pm 3, \pm 5...)$ y $\Delta K_c = \pm 1 (\pm 3, \pm 5...)$
- Transiciones tipo c: si $\mu_c \neq 0$, $\Delta K_a = \pm 1 (\pm 3, \pm 5...)$ y $\Delta K_c = 0 (\pm 2, \pm 4...)$

Transiciones vibracionales

Para que una transición vibracional sea activa en el espectro de absorción debe haber un cambio en el momento dipolar de la molécula a lo largo de uno de sus ejes principales:

$$\int \psi^{\prime *} \mu \, \psi^{\prime \prime} \, d\tau \neq 0$$

Habitualmente, el otro requisito que debe cumplirse para que la transición sea permitida es que $\Delta v = \pm 1$. Esto se aplica a las transiciones fundamentales, donde la molécula pasa del estado vibracional v = 0 al estado v = 1. En nuestro caso, no vamos a observar transiciones rovibracionales sino transiciones rotacionales, es decir, dentro del mismo modo de vibración, por tanto, debe cumplirse que $\Delta v = 0$. No obstante, existen otro tipo de transiciones que implican cambios mayores en el número cuántico vibracional, es decir, son transiciones entre niveles de energía que no son adyacentes. Se las conoce como sobretonos, y su intensidad suele ser generalmente mucho más baja que las de las transiciones fundamentales, debido principalmente a la menor probabilidad de encontrar la molécula en estados vibracionales altamente excitados. Las correcciones del modelo anarmónico de las que hablamos anteriormente, permiten una mayor superposición entre funciones de onda que correspondan a sobretonos. Por lo tanto, aunque la probabilidad de una transición de sobretono sea menor, la anarmonicidad del potencial permite que estas transiciones ocurran con una probabilidad no nula [7], [24].

6. RESULTADOS

6.1. CÁLCULOS QUÍMICOS CUÁNTICOS

Los cálculos químicos cuánticos son un apoyo básico y necesario en cualquier estudio de espectroscopía de rotación, principalmente para poder resolver el espectro de las moléculas. No obstante, en este trabajo, el cálculo de parámetros de rotación nos permitirá hacer comprobaciones necesarias para llevar a cabo nuestras propias conclusiones. Se realizaron optimizaciones para obtener las constantes de rotación y momentos dipolares del mínimo y también cálculos de vibraciones moleculares para los parámetros de ro-vibración mediante el paquete de software Gaussian 16, Rev. A.03, (G16) [25] a partir de los métodos y funciones de base explicados en el apartado 3.2. La diversidad de métodos utilizados nos permitirá en siguientes apartados a quedarnos con aquel donde los resultados obtenidos son más concluyentes. A continuación, en las tablas 2 y 3 se muestran las constantes de rotación, constantes de distorsión centrífuga y momentos dipolares obtenidos con dichos métodos cuánticos.

Tabla 2. Parámetros de rotación calculados para distintos métodos mediante el paquetede software Gaussian 16.

	A₀/MHz	B₀/MHz	C₀/MHz	µ₀ /D	µ₀ /D	μ _c /D
b3lyp/6-311++g(d,p)-GD3BJ	5969,0448	2879,6855	1943,3979	0,30	0,00	0,51
b3lyp/6-311++g(d,p)	5923,5195	2864,2759	1933,4210	0,69	0,00	0,85
b3lyp/def2TZVP- GD3BJ	6000,3778	2891,7744	1952,1872	0,08	0,00	0,48
b2plypd3/6-311++g(d,p)	5949,8651	2875,3183	1940,1842	0,54	0,00	0,70
MP2/6-311++g(d,p)	5923,5178	2864,2764	1933,4211	0,86	0,00	0,87
WB97XD/6-311++g(d,p)	6006,0159	2895,6769	1954,5664	0,38	0,00	0,52
b3lyp/jun-cc-pVTZ-GD3BJ	5998,9598	2890,2374	1951,3385	0,19	0,00	0,48
MP2/aug-cc-pVTZ	5968,5075	2883,1175	1946,0254	0,64	0,00	0,73

Tabla 3. Parámetros de rotación calculados para distintos métodos mediante el paquete desoftware Gaussian 16.

	µ _{tot} /D	∆յ/kHz	Δ _{JK} /kHz	∆ _K /kHz	δյ/kHz	δ _κ /kHz
b3lyp/6-311++g(d,p)-GD3BJ	0,59	0.1389	0.2242	0.9808	0.0467	0.3711

b3lyp/6-311++g(d,p)	1,09	0.1413	0.2197	0.9672	0.0472	0.3687
b3lyp/def2TZVP- GD3BJ	0,49	0.1399	0.2238	1.0003	0.0471	0.3742
b2plypd3/6-311++g(d,p)	0,88	0.1396	0.2251	0.9680	0.0468	0.3697
MP2/6-311++g(d,p)	1,22	0.1400	0.2257	0.9387	0.0468	0.3702
WB97XD/6-311++g(d,p)	0,64	0.1390	0.2187	0.9794	0.0469	0.3717
b3lyp/jun-cc-pVTZ-GD3BJ	0,51	0.1405	0.2244	1.0020	0.0473	0.3758
MP2/aug-cc-pVTZ	0,97	0.1033	0.668	1.4028	0.0282	0.4087

Respecto a estas tablas podemos observar cómo las constantes de rotación tienen el mismo orden para todos los métodos y además siguen valores bastante similares. En los momentos dipolares cabe destacar el valor de μ_b , el cual es cero debido a la alta simetría que tiene la molécula y aunque el resto de valores no destacan tanto, sí se podría esperar un valor mayor para μ_a , ya que a lo largo de su eje es donde se encuentran la mayor parte de los átomos pesados de la molécula. Las constantes de distorsión centrífuga guardan un mismo orden para todos los métodos al igual que las constantes de rotación, no obstante, el método MP2/aug-cc-pVTZ es el que más se aleja en cuánto a resultados de los otros métodos.

6.2. ESPECTRO DE ROTACIÓN DE LA 2-AMINOPIRIMIDINA

Tal y como se indica en la introducción, la 2-aminopirimidina ha sido la molécula seleccionada para nuestro estudio debido a su relevancia en la actividad biológica. Se trata de un trompo asimétrico con valores de momento dipolar distinto de cero en μ_a y en μ_c , sin embargo, en un primer momento se puede pensar que μ_c es muy pequeño debido a que proviene del momento dipolar de los H del grupo amino que están fuera del plano. Estos hidrógenos se encuentran fuera del plano en la situación del mínimo, pero en el estado fundamental tienen un comportamiento plano, luego μ_c sería nulo. Esto se explicará detalladamente más adelante en el apartado de discusión. Debido a ello, las transiciones que serán observadas serán las de tipo a.

El primer análisis del espectro se ha llevado a cabo en el estado fundamental, realizando una predicción del espectro a partir de las transiciones que se encuentran en el artículo de Palmieri y colaboradores en la región de 25-40 GHz [26]. A partir de ello, mediante el uso del programa SVIEW [27] para la visualización del espectro, hemos podido registrar las señales más intensas que registra la molécula en la región de 75-110 GHz. Todas ellas están caracterizadas por los números cuánticos *J K_a K_c*.



Entre las señales más intensas cabe destacar un grupo de señales equidistantes con una distancia aproximada a la suma de las constantes B y C, que se corresponden con los diferentes J de transiciones de tipo a donde el valor de K_a es 0. El hecho de que la diferencia de frecuencias entre señales sea tan similar se debe a que estamos comparando transiciones sucesivas donde el número cuántico K_a siempre es el mismo.





A continuación, se muestran detalladamente algunos ejemplos de las transiciones mencionadas anteriormente:



Figura 11. Ventana espectral de muestra de la 2-aminopirimidina que muestra la

transición 21 $_{021} \leftarrow 20_{020}$.



Figura 12. Ventana espectral de muestra de la 2-aminopirimidina que muestra la transición 24 $_{0 24} \leftarrow 23 _{0 23}$.

Mediante un proceso iterativo de identificación de análisis y predicción, llegamos a la identificación de 177 líneas, asignadas hasta valores de J = 26, $K_a = 14$. Estas transiciones son una suma de las que ya estaban predichas en la bibliografía más las que hemos

identificado en nuestra región del espectro. Una vez determinadas las transiciones del espectro, el conjunto de programas SPFIT/SPCAT desarrollado por Pickett [28] se utilizó para ajustar las transiciones observadas a un hamiltoniano de Watson en la reducción A [29]. Las constantes de rotación principales (A, B, C) y los parámetros de distorsión centrífuga (Δ_J , Δ_{JK} , Δ_K , δ_J , δ_K) se enumeran en la tabla 4, comparados con los datos de la bibliografía.

fundamental (Ground State G. S.)								
	G. S. (Este trabajo)	G. S. ⁸ (bibliografía)						
A / MHz	5948.3200(28)	5948.07(31)						
B / MHz	2881.0570(29)	2881.03(02)						
C / MHz	1942.0358(20)	1942.03(01)						
Δ, / kHz	0.1499(27)	-						
Δ _{JK} / kHz	0.3040(18)	-						
Δ _κ / kHz	1.2400(31)	-						
δ _J / kHz	0.0511(13)	-						
δ _κ / kHz	0.4020(17)	-						
δ _{JK} / Hz	0.1190(25)	-						
Δ_0 / a.m.u. Å ²	-0.145	-0.149						
RMS / MHz	0.077	-						
Número de transiciones	177	10						
ajustadas	177	12						
Región asignada del	25 40 + 75 110	25.40						
espectro / GHz	25-40 + 75-110	23-40						

Tabla 4. Comparación de resultados experimentales de los principalesparámetros de rotación de la 2-aminopirimidina para el estadofundamental (Ground state G. S.)

Como podemos observar, la comparativa entre los resultados obtenidos en este ajuste y aquellos que están en la literatura muestra una gran similitud, siendo nuestro ajuste más preciso, ya que, al tener un mayor número de transiciones identificadas se han podido ajustar las constantes distorsión centrífuga. A su vez, estos valores son análogos a los obtenidos mediante métodos cuánticos, especialmente mediante el método b2plypd3/6-311++g(d,p), dando muestra del buen ajuste realizado.

Al lado de las líneas del estado fundamental de K_a bajos aparecen siempre una serie de transiciones que podrían corresponder a los estados vibracionalmente excitados de la molécula. En particular se intuyen tres estados diferentes, que corresponderían con los estados identificados en la bibliografía. Para analizarlos se procede de la misma manera que para el fundamental, se hace un ajuste propio de las líneas de la bibliografía y mediante un proceso iterativo de ajuste y predicción se van añadiendo las nuevas transiciones al ajuste. En total, se ha llegado a la identificación de 200 líneas para el primer estado de transición.





A su vez, se ha seguido con el mismo procedimiento para determinar el segundo y el tercer estado de vibración con éxito. Se ha llegado a la identificación de 213 líneas para el segundo estado y 132 líneas para el tercero. Todas estas transiciones y las ajustadas para el estado fundamental y el primer estado se encuentran recogidas en la sección de Anexos.

A continuación, se resume en la tabla 5 toda la información obtenida experimentalmente mediante la resolución de los espectros. En ella podremos observar que las constantes de rotación y constantes de distorsión centrífuga tienen resultados coherentes, no obstante, se muestran ciertas desviaciones para el estado 3 que se pueden ver significativamente a través de Δ_{JK} y Δ_{K} . El resultado es un ajuste menos preciso que para el resto de estados con un error que se engloba dentro del error experimental del instrumento, ya que la intensidad de las líneas que lo componen es bastante menor.

Tabla 5. Resultados experimentales de los principales parámetros de rotación de la2-aminopirimidina para el estado fundamental y sus tres primeros estados excitados.

	GS	Estado 1	Estado 2	Estado 3
A / MHz	5948.3200(28)	5939.9990(17)	5938.3370(13)	5920.0622(80)
B / MHz	2881.0570(29)	2878.7124(16)	2880.4895(12)	2880.6085(18)
C / MHz	1942.0358(20)	1942.5342(13)	1943.6585(87)	1945.4037(17)
Δ _J / kHz	0.1499(27)	0.1330(12)	0.1539(14)	0.1888(11)
Δ _{JK} / kHz	0.3040(18)	0.3169(52)	0.1533(64)	-0.0701(25)
Δ _κ / kHz	1.2400(31)	1.1900(19)	1.6060(75)	-17.903(54)
δ _J / kHz	0.0511(13)	0.0448(73)	0.0468(70)	0.0619(96)
δ _κ / kHz	0.4020(17)	0.3820(12)	0.3970(12)	-
δ _{JK} / Hz	0.1190(25)	-	-	-
Nº de transiciones	177	200	213	132
σ / MHz	0.08	0.07	0.07	0.07

A partir de las transiciones espectrales más claras y de mayor intensidad asignadas para todos los estados hicimos un nuevo cálculo de intensidades relativas, excluyendo transiciones que presentaban cierta superposición con otras señales para evitar errores. La fórmula utilizada para calcular la intensidad de cada transición está basada en la ley de Boltzmann y tiene la siguiente forma:

$$I \propto e^{-\Delta E/k_BT}$$

Donde *I* es la intensidad de la transición, ΔE es el incremento de energía entre niveles, k_B es la constante de Boltzmann y *T* es la temperatura. Además, para calcular las intensidades relativas entre diferentes niveles se utilizó la siguiente relación:

$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{I_i}{I_j}$$

Donde N_i y N_j son las poblaciones de los niveles y I_i y I_j son las intensidades relativas de los niveles. Los resultados obtenidos se muestran a continuación en la tabla 6.

Tabla 6. Intensidades relativas para los estados ajustados de la 2-aminopirimidina.

	Estado fundamental	Estado 1	Estado 2	Estado 3
Intensidad relativa/cm ⁻¹	-	195(90)	212(80)	317(90)

6.3. ASIGNACIÓN DE LOS ESTADOS DE VIBRACIÓN

La región de ondas milimétricas nos permite observar los modos de vibración de la molécula mediante transiciones puras de rotación que se dan dentro de los propios modos excitados de vibración, es decir, sin cambios en el estado de vibración. Gracias a ello tenemos la capacidad de poder asignar cada modo apoyándonos en los resultados obtenidos en los apartados anteriores.

La 2-aminopirimidina tiene 30 modos normales de vibración, obtenidos a partir de la ecuación 3N - 6 donde N es el número de átomos de la molécula que en este caso son 12. Sabiendo esto, la primera forma posible para determinar a qué modo de vibración corresponde cada movimiento es mediante la comparación de resultados obtenidos experimentalmente con resultados calculados. Los resultados del cálculo que más se acerquen a los experimentales, nos otorgarán el método adecuado para llevar a cabo este procedimiento. Estas últimas se calculan a partir de los parámetros α de vibración obtenidos en el cálculo y aplicando la siguiente fórmula:

$$A_{\nu} = A_0 - 0.5 \sum_{i}^{n} \alpha_i \nu$$

Donde A_0 es la constante correspondiente al mínimo de energía del foso de vibración. Las constantes del estado fundamental, es decir, la del ajuste anterior, se calcularían teniendo en cuenta v=0 para todos los modos:

$$A_{GS} = A_0 - 0.5 \sum_{i}^{n} \alpha_i \nu$$

La tabla 7 muestra los resultados obtenidos mediante esta forma para el método de cálculo b3lyp/jun-cc-pVTZ-GD3BJ. Los resultados para el resto de métodos de cálculo se encuentran en la sección de Anexos.

Orden de	Mada da	Francis						
energía	wibración	Frecuencia	α _A /MHz	α _в /MHz	α _c /MHz	A _v /MHz	B _v ∕MHz	C _v /MHz
(Simetría)	VIDIACION	/ cm						
1 (B ₁)	V 15	3740.25	21.3209	3.4938	0.0003	5927.10	2877.57	1942.04
2 (A ₁)	v ₁	3610.49	9.9782	2.0814	0.0551	5938.36	2878.98	1941.98
3 (A ₁)	V ₂	3214.24	-9.8225	1.2250	1.0757	5958.00	2879.83	1940.97
4 (B ₁)	V ₁₆	3148.74	9.4212	1.9574	0.0254	5938.91	2879.10	1942.01
5 (A ₁)	V 3	3146.97	4.8854	0.2341	0.0783	5943.41	2880.82	1941.96
6 (A ₁)	V 4	1641.07	5.4301	2.2086	-0.0002	5942.87	2878.85	1942.04
7 (A ₁)	v ₅	1620.14	-2.8887	-1.6984	2.7732	5951.12	2882.75	1939.28
8 (B ₁)	V ₁₇	1596.44	-1.0679	-1.1078	-2.3363	5949.32	2882.16	1944.36
9 (A ₁)	V ₆	1486.05	6.4696	1.0929	0.0001	5941.84	2879.97	1942.04
10 (B ₁)	V ₁₈	1482.57	6.6327	1.3638	-0.0007	5941.68	2879.70	1942.04
11 (A ₁)	V ₇	1386.63	-3.0408	-1.2224	-0.2090	5951.27	2882.27	1942.24
12 (B ₁)	V 19	1335.23	-2.4052	-0.5356	1.8115	5950.64	2881.59	1940.23
13 (B ₁)	v ₂₀	1258.59	8.0911	1.7842	0.2604	5940.23	2879.28	1941.78
14 (B ₁)	V ₂₁	1142.17	3.8902	2.5697	0.0000	5944.40	2878.49	1942.04
15 (A ₁)	v ₈	1097.23	-6.8048	-0.9857	-0.0450	5955.01	2882.04	1942.08
16 (B ₁)	V ₂₂	1033.55	-4.8266	-1.2183	-0.1926	5953.04	2882.27	1942.23
17 (B ₂)	V ₂₅	1009.54	-10.0621	-0.6585	-0.1527	5958.24	2881.71	1942.19
18 (A ₂)	V ₁₂	1006.34	-3.6621	-1.1323	-0.7551	5951.89	2882.18	1942.79
19 (A ₁)	V ₉	1005.39	-3.9388	-1.5639	0.8312	5952.16	2882.61	1941.21
20 (A ₁)	V ₁₀	893.12	-1.7663	-1.2650	-0.9602	5950.01	2882.32	1942.99
21 (B ₂)	V ₂₆	829.39	-3.8663	-0.9225	-0.0306	5952.09	2881.97	1942.07
22 (B ₂)	V ₂₇	800.67	-0.8133	-1.5760	-0.3289	5949.06	2882.63	1942.36
23 (B ₁)	V ₂₃	655.73	-6.0651	-0.1980	4.5733	5954.27	2881.25	1937.49
24 (A ₁)	V ₁₁	601.38	-0.9291	-1.0931	-1.9846	5949.18	2882.14	1944.01
25 (B ₂)	V ₂₈	535.71	-0.7510	-1.2250	-3.3346	5949.00	2882.28	1945.36
26 (A ₂)	V ₁₃	522.68	-2.0360	-0.1335	-0.3159	5950.28	2881.19	1942.35

 Tabla 7. Parámetros de rotación acordes a cada modo normal de vibración de la 2aminopirimidina mediante el método b3lyp/jun-cc-pVTZ-GD3BJ.

27 (A ₂)	V ₁₄	417.54	-2.0588	-0.1204	-0.3216	5950.30	2881.17	1942.36
28 (B1)	V ₂₄	407.62	-0.0661	-0.5554	-0.3052	5948.32	2881.61	1942.34
29 (B ₂)	V ₂₉	286.27	-1.5255	-0.1326	-0.2201	5949.77	2881.19	1942.26
30 (B ₂)	V ₃₀	179.94	-1.5549	-0.1110	-0.2662	5949.80	2881.17	1942.30

Seguidamente lo que hicimos fue visualizar los movimientos de los modos normales de la molécula mediante el programa GaussView [30]. De esta forma, conseguimos clasificar los modos en las diferentes simetrías del grupo puntual C_{2V} (A₁, A₂, B₁, B₂). Comparando los diferentes métodos de cálculo, observamos similitudes, pero también grandes diferencias en los resultados. Todos parecen estar de acuerdo en que el modo de vibración de más baja energía es el movimiento *"butterfly"* de todo el esqueleto de la molécula. Sin embargo, no existe consenso para la energía del modo "wagging" del grupo NH₂, donde dependiendo el cálculo aparece en diferente posición de acuerdo con el orden de energía.



Figura 14. Representación de los modos de vibración *"butterfly"*, v₃₀ (B2) y *"wagging"*, v₂₉ (B2) con sus vectores de movimiento obtenidos a través del programa GaussView [30].

A continuación, se presenta la Tabla 8 con dichos movimientos y el orden energético en el que aparecen dependiendo del método usado.

	Butterfly	Wagging NH ₂
b3lyp/6-311++g(d,p)-GD3BJ	30	29
b3lyp/6-311++g(d,p)	30	26*
b3lyp/def2TZVP- GD3BJ	30	29
b2plypd3/6-311++g(d,p)	30	27*
MP2/6-311++g(d,p)	30	26*
WB97XD/6-311++g(d,p)	30	29
b3lyp/jun-cc-pVTZ-GD3BJ	30	29
MP2/aug-cc-pVTZ	30	27*
* Modo combinado con otras vi	braciones.	

Tabla 8. Asignación por orden de energía de los movimientos *"butterfly"*y *"wagging"* de la 2-aminopirimidina para diferentes métodos cuánticos.

En un primer instante, tras observar la tabla 8 puede parecer claro que el estado de menor energía es el "butterfly" y por tanto corresponde al primer estado de vibración de la 2-aminopirimidina, sin embargo, en el caso del segundo estado de vibración observado, la asignación no es tan directa. Según el espectro obtenido, el estado 2 tiene una energía superior al estado 1 ya que su intensidad es ligeramente menor. Por consiguiente, al observar la tabla 7, el estado uno ("butterfly") tendría que coincidir con el modo de orden energético 30 y el estado dos con el modo 29. Aunque en algunos casos el orden energético sí que coincide, los valores de las constantes de rotación para esos métodos no tienen sentido. Tanto para el estado 1 como para el estado 2, se observa que las constantes de rotación son próximas entre sí y ambas cambian de la misma manera con respecto al estado fundamental: A disminuye, B disminuye (aunque en menor medida), y C prácticamente se mantiene constante, con una ligera tendencia a aumentar. Sin embargo, en los resultados de los cálculos la diferencia entre los valores de alfa para el orden de energía 30 y 29 son distintos e incluso en ocasiones tienen diferentes signos. Además, los valores para el orden de energía 30 en esos casos tampoco coincide, así que es una prueba más de que existen grandes problemas para este tipo de cálculos con nuestra molécula. El cálculo idóneo será aquel donde los valores de alfa para el orden de energía 30 y 29, luego para sus constantes de rotación,

cambien de la misma manera con respecto al estado fundamental, y cuyos vectores de movimiento coincidan con los movimientos esperados de *"butterfly"* y *"wagging"* del NH₂. A continuación, en la tabla 9 se muestran los errores relativos para las constantes de rotación asociadas a los movimientos del *"butterfly"* y del *"wagging"* para los distintos métodos, demostrando que cuanto menos varíe el porcentaje de errores para las constantes asociadas a ambos movimientos, más preciso será el método. Además, hay que tener en cuenta que los movimientos de la molécula se dan mayoritariamente a lo largo del eje A y cualquier mínimo cambio va a producir valores diferentes para la constante de rotación A, que es la más varía en los resultados.

	.			Funen veletive de les		
	Error	relativo d	le las	Error relativo de las		
	consta	ntes asoci	adas al	constantes asociadas al		
	movim	iento <i>"bu</i> i	terfly"	movimiento <i>"wagging"</i>		
	ΔΑ/%	ΔB / %	ΔC / %	ΔΑ / %	ΔΒ/%	ΔC / %
b3lyp/6-311++g(d,p)-GD3BJ	-0.29	-0.04	0.08	0.01	-0.01	0.03
b3lyp/6-311++g(d,p)	0.21	0.03	0.03	-0.24	0.00	0.08
b3lyp/def2TZVP- GD3BJ	-0.17	-0.09	0.01	-0.16	-0.09	0.01
b2plypd3/6-311++g(d,p)	-0.07	-0.03	0.05	-0.06	-0.01	0.05
MP2/6-311++g(d,p)	0.22	0.05	0.03	-0.03	-0.02	0.04
WB97XD/6-311++g(d,p)	-0.27	-0.03	0.08	-0.01	-0.01	0.03
b3lyp/jun-cc-pVTZ-GD3BJ	-0.16	-0.09	0.01	-0.16	-0.09	0.01
MP2/aug-cc-pVTZ	-0.16	-0.09	0.01	-0.16	-0.09	0.01

Tabla 9. Tabla donde se muestran los errores relativos de las constantes de rotaciónasociadas a los movimientos "butterfly" y "wagging" para distintos métodos.

Teniendo en cuenta todo esto, parece ser que el método que más se concuerda con los experimentos sobre la 2-aminopirimidina es el b3lyp/jun-cc-pVTZ-GD3BJ, asignando correctamente su primer y segundo modo de vibración.

En cuanto al tercer estado de vibración observado, según las intensidades se trata de un estado de vibración de mayor energía que el estado 2 sin llegar a ser el doble de la energía ni del estado 1 ni del 2 y por debajo del que sería el modo 28 en orden de

energía. A partir del espectro de rotación, podemos intuir que el estado 3 era mucho más probable que fuera un sobretono de alguno de los dos primeros modos de vibración que el propio tercer modo de vibración. Pero de nueva surgía una nueva incógnita, ¿a qué modo de vibración pertenecía dicho sobretono? La primera pista se encuentra rápidamente con la resolución del espectro de la molécula.





Si nos fijamos en la Figura 15, la distancia entre el estado fundamental y el 2 es prácticamente igual a la distancia a la distancia entre el estado 2 y el 3. En una situación armónica, si el estado 3 correspondiera al sobretono del modo v_{30} , la distancia entre el estado 1 y el 3 debería ser prácticamente el doble que la distancia entre el estado fundamental y el 1. Por tanto, descartamos que el estado 3 sea un sobretono del v_{30} . Para saber si el estado 3 es un sobretono del segundo modo de vibración nos fijaremos de nuevo en las distancias.

La distancia de señales entre el estado fundamental y el primer cuanto del modo de vibración debe ser prácticamente igual a la distancia entre las señales del primer cuanto y el segundo cuanto. En la Figura 16 cuando aplicamos la distancia que hay desde el estado fundamental y el estado 1 desde el propio estado 1 observamos que no hay ninguna señal, sin embargo, cuando aplicamos la distancia que hay desde el estado fundamental y el estado 2 desde el propio estado 2 observamos que coincide con el estado 3. Esto nos permite por primera vez nombrar los estados que hemos asignado en el ajuste. El estado 1 será el primer modo de vibración (v₃₀), el estado 2 será el segundo

modo de vibración (v_{29}) y el estado 3 será el segundo cuanto del segundo modo de vibración ($2v_{29}$).



Figura 16. Ventana espectral de muestra de la 2-aminopirimidina que muestra transiciones correspondientes al estado fundamental y los tres estados ajustados.

Otra manera para poder discutir esto aparece si nos fijamos en las energías (intensidades de las transiciones) para el estado 3 (Tabla 6). Si el estado 3 correspondiera al sobretono del primer modo de vibración, lo esperado es obtener una intensidad relativa de unos 380 cm⁻¹, el doble que para el estado 1. La otra opción es que el estado 3 corresponda al sobretono del segundo modo de vibración y se obtuviera una intensidad relativa de unos 424 cm⁻¹, el doble que para el estado 2, pero esto no se cumple. Esto es debido a la anarmonicidad de la que se ha hablado anteriormente. Al estar en un estado de energía más alto, la diferencia de energía entre niveles se hace cada vez más pequeña y provoca que esas diferencias no sean consecutivas, como se observa en este caso.





estados 1 y 2.

7. DISCUSIÓN

En el presente trabajo, pretendemos relacionar el comportamiento espectroscópico de la molécula con el tautomérico de la 2-aminopirimidina. Para ello, nos vamos a centrar en varios datos sobre la molécula: su planaridad, la energía del tautómero y la de sus estados vibracionales. Además, vamos a comparar estos datos con los de dos especies análogas como son la 2-aminopiridina y la anilina. Especies que son iguales que la nuestra pero donde se han quitado uno y los dos nitrógenos del anillo, respectivamente. Estos datos nos pueden dar la clave final del comportamiento tautomérico de nuestra molécula y de la naturaleza de su enlace C-N. Los resultados, calculados a partir del método b3lyp/jun-cc-pVTZ-GD3BJ, se muestran a continuación en la tabla 10.

Tabla 10. Comparación de resultados entre distintas moléculas para el método decálculo b3lyp/jun-cc-pVTZ-GD3BJ.

		b3lyp/jun-cc-pVT	Z-GD3BJ	
	Anilina	2-aminopiridina	2-aminopirimidina	
C-N/Å	1.394	1.379	1.359	
Frecuencia del <i>"butterfly"</i> /cm ⁻¹	220.2	202.2	179.9	
Frecuencia del <i>"wagging"</i> del	504.6	476.1	289.4	
NH ₂ /cm ⁻¹				
Frecuencia del movimiento de	301.6	373.4	286.3	
torsión del NH ₂ /cm ⁻¹				
ΔE barrera planaridad/cm ⁻¹	274	126	13.9	
ΔE tautómero imina/cm ⁻¹	No existe	4567	5878	

La planaridad de la molécula la podemos ver experimentalmente con los momentos planares de las especies (Δ_0), así como en la presencia o no del *"splitting"* de las transiciones debido al acoplamiento de la inversión de los hidrógenos del NH₂ con la rotación molecular. En el caso de la 2-aminopirimidina, como hemos visto anteriormente, el momento planar es negativo y bastante pequeño, lo que hace indicar que es una especie bastante plana donde contribuyen a la no planaridad las vibraciones de fuera del plano. En cuanto a la presencia o no de *"splitting"* en el espectro, en este

caso no se ha encontrado que ninguna transición esté desdoblada a causa del acoplamiento de los movimientos. Esto puede significar dos cosas, o bien que la barrera de interconversión entre las dos posiciones equivalentes está muy alta y no hay interconversión, o bien es demasiado baja y se encuentra por debajo de la energía del nivel fundamental. Para ver en qué caso estamos, hemos calculado la altura de la barrera donde los hidrógenos del anillo se encuentran en el plano y lo hemos comparado con las otras dos especies (ver tabla 10). Mediante estos cálculos pudimos observar que dicha barrera de energía para la 2-aminopirimidina es mucho más pequeña que para las otras moléculas, de hecho, la barrera es tan baja que el estado fundamental de la molécula se encuentra por encima y por eso no pudimos apreciar nuevas líneas espectrales derivadas del "splitting" en nuestro espectro. Además, todo esto nos indica que nuestra molécula será mucho más plana que la anilina y la 2-aminopiridina, ya que, al ser la barrera de energía tan pequeña, significa que el estado de transición va a estar mucho más cerca estructuralmente a la molécula inicial y que, por tanto, el movimiento del *"wagging"* del NH₂ se va a producir con mayor dificultad.



2-aminopiridina

2-aminopirimidina

Figura 18. Representación de pozos de doble potencial donde se muestran las barreras de energía para cada molécula.

El hecho de que la especie sea efectivamente plana en su estado fundamental implica que el enlace C-N_{amino} tenga un carácter más de doble enlace que de enlace simple. Esto también se observa en el acortamiento de la longitud de ese enlace comparado con el resto de especies. El carácter más doble de dicho enlace tiene implicaciones en las energías de los estados vibracionales: cuando el movimiento de vibración implique un movimiento del C o del N de dicho enlace, la energía de ese movimiento tenderá a subir ya que el enlace es más doble. Esto es lo que sucede en las energías del modo "butterfly"

para todas las especies. Sin embargo, en el caso del modo *"wagging"*, no hay implicados en el movimiento ninguno de estos átomos; sólo se mueven los hidrógenos del grupo amino dentro y fuera del plano. En este caso vemos que la energía de esta vibración disminuye desde la anilina hacia la pirimidina. Hecho esperado ya que, al aumentar el carácter doble del enlace, el par de electrones del nitrógeno del grupo amino están desplazados hacia el doble enlace, permitiendo una mayor facilidad en el movimiento de los hidrógenos.

Por último, hemos calculado la energía de la forma tautomérica imina de la 2aminopiridina y 2-aminopirimidina. Esta forma implica un doble enlace entre el carbono del anillo y el nitrógeno del grupo amino, pero, sin embargo, rompe con la aromaticidad de la especie. Es por ello por lo que las energías de la forma imina son tan altas. Además, en el caso de la pirimidina hay dos formas tautoméricas equivalentes donde uno de los hidrógenos se puede desplazar a uno o al otro nitrógeno del anillo. Sin embargo, a pesar de tener dos formas equivalentes en vez de una, la energía de estas especies es más alta, luego el equilibrio debería de estar más desplazado hacia la forma amino, donde el enlace C-N_{amino} es simple y los hidrógenos están fuera del plano. A priori, este hecho es incongruente con lo observado en relación con el mayor carácter doble del enlace C-N_{amino} y la mayor planaridad de la especie. Por lo tanto, lo que el espectro y los cálculos parecen indicar es que la especie observada es en realidad una especie intermedia entre los híbridos de resonancia de la pirimidina donde no hay desplazamiento de los hidrógenos hacia los nitrógenos del anillo, pero sí que hay un desplazamiento de electrones que eleva el carácter doble del enlace.

8. CONCLUSIONES

Este trabajo se ha llevado a cabo con la 2-aminopirimidina, una molécula con un gran interés a nivel biológico por su similitud estructural a diversas moléculas de gran importancia como son las bases nitrogenadas. En la bibliografía [26] se pueden encontrar estudios sobre la espectroscopía rotacional de esta especie, pero están centrados mayoritariamente en la región de microondas, lo que limita el estudio vibracional de la molécula. En nuestro caso, hemos querido trabajar en la región de ondas milimétricas para evitar esto y poder acceder a los modos de vibración de la molécula. El ajuste de estos modos ha sido el principal objetivo del trabajo, ya que, mediante su resolución podremos conocer el desplazamiento tautomérico que sufre la molécula. Esto obtiene gran relevancia cuando sabemos que gracias a la similitud de la 2-aminopirimidina con otras moléculas se podrían comprender numerosos sistemas biológicos. Con ese fin, hemos dividido el trabajo en tres partes que se resumen a continuación.

La primera parte del trabajo ha consistido en la realización de cálculos químicos cuánticos con diversos métodos y funciones de base. Mediante este procedimiento se obtienen constantes de rotación, constantes de distorsión centrífuga y momentos dipolares que nos ayudan a poder interpretar el espectro de rotación de la 2aminopirimidina. La elección de los métodos usados se ha llevado a cabo pensando en las posibles diferencias que pueden existir entre ellos para después, mediante una serie de pruebas, decidir cuál es el que otorga una representación más fiel de los parámetros de la molécula.

La segunda parte del trabajo ha consistido en el análisis del espectro de rotación de la 2-aminopirimidina en la región de ondas milimétricas de 75-110 GHz. Este procedimiento se ha llevado a cabo con un espectrómetro de ondas milimétricas de pulso *"chirped"*. Hemos realizado el ajuste del espectro partiendo de la base de las predicciones teóricas calculadas en el apartado anterior y también de las transiciones ajustadas en la bibliografía [26]. El conjunto de programas SPFIT/SPCAT desarrollado por Pickett [28] se utilizó para ajustar las transiciones observadas a un hamiltoniano de Watson en la reducción A [29] permitiendo ajustar 177 transiciones de tipo A para el estado fundamental. Además, también se han conseguido ajustar los tres siguientes

42

estados con éxito. Los parámetros de rotación obtenidos son muy similares a los que se pueden observar en la bibliografía, pero el uso de las constantes de distorsión centrífuga y el mayor número de transiciones ajustadas hacen indicar que nuestro ajuste será más preciso.

La última parte del trabajo ha consistido en la determinación de los modos normales de vibración. A través de la visualización de las vibraciones mediante el programa GaussView [30] hemos podido conocer que el primer modo de vibración de la 2aminopirimidina pertenece a un movimiento de tipo "butterfly" de todo el esqueleto de la molécula y que el segundo modo de vibración pertenece a un movimiento "wagging" del grupo NH₂ de la molécula. Para corroborar esto hemos buscado el método cuántico cuyos resultados más se aproximen a la realidad a través de la asignación de valores de constantes de rotación a cada modo normal de vibración teniendo en cuenta valores de α . Tras observar los parámetros obtenidos y los errores relativos se llegó a la conclusión de que el método más fiable es el b3lyp/jun-cc-pVTZ-GD3BJ. Además, también se consiguió demostrar que el estado 3 no pertenecía al tercer modo de vibración y que en realidad era el primer sobretono del segundo modo de vibración (2v₂₉). Esta demostración se llevó a cabo a través de la observación del espectro, mediante las distancias teóricas a las que debería aparecer cada transición y también a través del cálculo de las intensidades relativas de los estados de la molécula. Para finalizar, se hicieron tablas comparativas entre la molécula estudio y otras dos moléculas de estructura similar como son la anilina y la 2-aminopiridina. Mediante la comparación de distancias de enlace, frecuencias de movimientos de vibración y barreras de energía se llegó a la conclusión de que la tautomería de la 2-aminopirimidina no se encontraba claramente desplazada hacia ningún lado y que posiblemente la situación que se dé realmente sea una situación intermedia entre ambos casos.

En conclusión, en este trabajo hemos desarrollado trabajos de química computacional; hemos analizado el espectro de rotación de la 2-aminopirimidina en la región de ondas milimétricas, ajustando el estado fundamental y sus tres primeros estados excitados; hemos determinado los modos normales de la molécula, descubriendo que el tercer estado corresponde al primer sobretono del segundo modo de vibración; y gracias a todo esto y otras pruebas hemos podido demostrar que la tautomería de la 2-

43

aminopirimidina posiblemente sea una combinación entre las dos posibilidades que existen y que no esté desplazada completamente nunca hacia ninguno de los grupos. Todo este trabajo ha concluido con un análisis exhausto de una molécula de gran interés como la 2-aminopirimidina, que un futuro podrá ser utilizado en otras ramas de la ciencia como apoyo para nuevas investigaciones.

9. BIBLIOGRAFÍA

- Sharanabasappa B. Patil, "BIOLOGICAL AND MEDICINAL SIGNIFICANCE OF PYRIMIDINES: A REVIEW," Int J Pharm Sci Res, vol. 9, no. 1, pp. 44–52, Jan. 2018.
- [2] C. R. J. P. V. D. S. K. V. Theivendren Panneer Selvam*, "A mini review of pyrimidine and fused pyrimidine marketed drugs," *Research in Pharmacy*, vol. 2, no. 4, 2015.
- [3] E. V. Filho, E. M. C. Pinheiro, S. Pinheiro, and S. J. Greco, "Aminopyrimidines: Recent synthetic procedures and anticancer activities," *Tetrahedron*, vol. 92, p. 132256, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.tet.2021.132256.
- [4] P. V. Bharatam, O. R. Valanju, A. A. Wani, and D. K. Dhaked, "Importance of tautomerism in drugs," *Drug Discov Today*, vol. 28, no. 4, p. 103494, Apr. 2023, doi: 10.1016/j.drudis.2023.103494.
- [5] T. Kitamura, A. Hikita, H. Ishikawa, and A. Fujimoto, "Photoinduced aminoimino tautomerization reaction in 2-aminopyrimidine and its methyl derivatives with acetic acid," *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, vol. 62, no. 4–5, pp. 1157–1164, Dec. 2005, doi: 10.1016/j.saa.2005.04.008.
- [6] G. B. Park and R. W. Field, "Perspective: The first ten years of broadband chirped pulse Fourier transform microwave spectroscopy," *J Chem Phys*, vol. 144, no. 20, May 2016, doi: 10.1063/1.4952762.
- [7] J. M. Hollas, *Modern Spectroscopy*, Fourth. 2004.
- [8] Chr. Møller and M. S. Plesset, "Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems," *Physical Review*, vol. 46, no. 7, pp. 618–622, Oct. 1934, doi: 10.1103/PhysRev.46.618.
- S. Grimme, "Semiempirical hybrid density functional with perturbative secondorder correlation," *J Chem Phys*, vol. 124, no. 3, Jan. 2006, doi: 10.1063/1.2148954.
- [10] A. D. Becke, "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange," J Chem Phys, vol. 98, no. 7, pp. 5648–5652, Apr. 1993, doi: 10.1063/1.464913.
- [11] J.-D. Chai and M. Head-Gordon, "Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 10, no. 44, p. 6615, 2008, doi: 10.1039/b810189b.
- [12] T. H. Dunning, "Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations.
 I. The atoms boron through neon and hydrogen," *J Chem Phys*, vol. 90, no. 2, pp. 1007–1023, Jan. 1989, doi: 10.1063/1.456153.

- [13] F. Weigend and R. Ahlrichs, "Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 7, no. 18, p. 3297, 2005, doi: 10.1039/b508541a.
- [14] W. J. Hehre, R. Ditchfield, and J. A. Pople, "Self—Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian—Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules," J Chem Phys, vol. 56, no. 5, pp. 2257–2261, Mar. 1972, doi: 10.1063/1.1677527.
- [15] T. J. Balle, E. J. Campbell, M. R. Keenan, and W. H. Flygare, "A new method for observing the rotational spectra of weak molecular complexes: KrHCl," J Chem Phys, vol. 71, no. 6, pp. 2723–2724, Sep. 1979, doi: 10.1063/1.438631.
- [16] G. G. Brown, B. C. Dian, K. O. Douglass, S. M. Geyer, and B. H. Pate, "The rotational spectrum of epifluorohydrin measured by chirped-pulse Fourier transform microwave spectroscopy," *J Mol Spectrosc*, vol. 238, no. 2, pp. 200– 212, Aug. 2006, doi: 10.1016/j.jms.2006.05.003.
- [17] J. L. Neill, S. T. Shipman, L. Alvarez-Valtierra, A. Lesarri, Z. Kisiel, and B. H. Pate, "Rotational spectroscopy of iodobenzene and iodobenzene–neon with a direct digital 2–8GHz chirped-pulse Fourier transform microwave spectrometer," J Mol Spectrosc, vol. 269, no. 1, pp. 21–29, Sep. 2011, doi: 10.1016/j.jms.2011.04.016.
- [18] L. Zou, R. A. Motiyenko, L. Margulès, and E. A. Alekseev, "Millimeter-wave emission spectrometer based on direct digital synthesis," *Review of Scientific Instruments*, vol. 91, no. 6, Jun. 2020, doi: 10.1063/5.0004461.
- G. B. Park, A. H. Steeves, K. Kuyanov-Prozument, J. L. Neill, and R. W. Field, "Design and evaluation of a pulsed-jet chirped-pulse millimeter-wave spectrometer for the 70–102 GHz region," *J Chem Phys*, vol. 135, no. 2, Jul. 2011, doi: 10.1063/1.3597774.
- [20] C. Lauzin, H. Schmutz, J. A. Agner, and F. Merkt, "Chirped-pulse millimetre-wave spectrometer for the 140–180 GHz region," *Mol Phys*, vol. 116, no. 23–24, pp. 3656–3665, Dec. 2018, doi: 10.1080/00268976.2018.1467055.
- [21] A. L. Steber, B. J. Harris, J. L. Neill, and B. H. Pate, "An arbitrary waveform generator based chirped pulse Fourier transform spectrometer operating from 260 to 295GHz," *J Mol Spectrosc*, vol. 280, pp. 3–10, Oct. 2012, doi: 10.1016/j.jms.2012.07.015.
- [22] E. Gerecht, K. O. Douglass, and D. F. Plusquellic, "Chirped-pulse terahertz spectroscopy for broadband trace gas sensing," *Opt Express*, vol. 19, no. 9, p. 8973, Apr. 2011, doi: 10.1364/OE.19.008973.
- [23] "BrightSpec," Prodcuts research and education.
- [24] P. F. Bernath, Spectra of Atoms and Molecules, Second. 2005.

- [25] M. J. Frisch *et al.*, "Gaussian 16, Revision A.03," 2016, *Gaussian, Inc., Wallingford CT*.
- [26] D. G. Lister, S. E. Lowe, and P. Palmieri, "Microwave spectrum and non-planarity of 2-aminopyrimidine," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2*, vol. 72, p. 920, 1976, doi: 10.1039/f29767200920.
- [27] Z.Kisiel, in: J.Demaison et al. (Eds.), Spectroscopy from Space, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2001, pp.91-106.
- [28] H. M. Pickett, "The fitting and prediction of vibration-rotation spectra with spin interactions," J Mol Spectrosc, vol. 148, no. 2, pp. 371–377, Aug. 1991, doi: 10.1016/0022-2852(91)90393-O.
- [29] J. K., & D. J. R. Watson, "Vibrational spectra and structure," 1977.
- [30] GaussView, Version 6, Dennington, Roy; Keith, Todd A.; Millam, John M. Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2016.

<u>10. ANEXOS</u>

2-am	2-aminopirimidina.										
J	Ka'	K _c '	J″	K _a ″	K _c ″	Freq.obs / MHz	Obs-calc				
5	3	2	4	3	1	24992.1600	-0.0187				
6	2	5	5	2	4	28129.3800	-0.0906				
6	3	4	5	3	3	29443.2700	0.0676				
6	3	3	5	3	2	30507.2100	0.2407				
7	0	7	6	0	6	29195.1700	0.1292				
7	1	7	6	1	6	29085.4900	-0.2065				
7	2	5	6	2	4	36717.5600	0.0021				
7	3	4	6	3	3	36236.2700	0.0967				
7	4	3	6	4	2	34845.6000	0.1988				
8	4	5	7	4	4	39624.1800	0.0344				
8	5	4	7	5	3	39487.7800	-0.0374				
8	5	3	7	5	2	39534.2600	-0.0423				
15	7	9	14	7	8	75007.6106	-0.0415				
15	7	8	14	7	7	75261.8295	0.0076				
15	6	10	14	6	9	75278.9492	-0.0134				
19	1	19	18	1	18	75736.5946	0.0217				
19	0	19	18	0	18	75736.5946	0.0196				
18	2	17	17	2	16	75743.1199	0.0081				
18	1	17	17	1	16	75743.1199	-0.3727				
7	3	5	6	1	6	75749.2266	-0.3834				
16	4	13	15	4	12	75749.2266	0.0439				
17	3	15	16	3	14	75786.9227	-0.0926				
17	2	15	16	2	14	75811.5706	-0.0015				
16	3	13	15	3	12	76370.7356	-0.0700				
15	4	11	14	4	10	77992.4329	-0.0007				
16	14	2	15	14	1	78323.4422	-0.0840				
16	14	3	15	14	2	78323.4422	-0.0840				
16	13	4	15	13	3	78429.9893	-0.0111				
16	13	3	15	13	2	78429.9893	-0.0111				
16	12	5	15	12	4	78564.9180	0.0303				
16	12	4	15	12	3	78564.9180	0.0302				
16	11	6	15	11	5	78739.7890	0.0629				
16	11	5	15	11	4	78739.7890	0.0588				
16	5	12	15	5	11	78857.7747	0.0026				
16	10	7	15	10	6	78972.9888	0.0351				
16	10	6	15	10	5	78972.9888	-0.1028				
16	9	8	15	9	7	79294.9879	-0.0742				
16	9	7	15	9	6	79298.2980	-0.0437				
15	5	10	14	5	9	79521.2479	-0.0132				
20	0	20	19	0	19	79620.3474	0.0423				

Tabla A1. Transiciones ajustadas del estado fundamental de la 2-aminopirimidina.

20	1	20	19	1	19	79620.3474	0.0431
19	2	18	18	2	17	79625.5796	0.1210
19	1	18	18	1	17	79625.5796	-0.0344
18	3	16	17	3	15	79666.1179	-0.0285
18	2	16	17	2	15	79677.3073	0.0215
17	4	14	16	4	13	79708.1741	0.0507
16	8	9	15	8	8	79746.1163	-0.0235
16	8	8	15	8	7	79799.5953	-0.0371
17	3	14	16	3	13	80044.8198	-0.0737
16	7	10	15	7	9	80269.7103	-0.0303
16	6	11	15	6	10	80312.0398	-0.0106
16	7	9	15	7	8	80828.4670	-0.0085
17	5	13	16	5	12	83171.1312	0.0108
16	6	10	15	6	9	83300.4364	-0.0123
17	13	4	16	13	3	83437.0361	0.0779
17	13	5	16	13	4	83437.0361	0.0779
21	1	21	20	1	20	83504.0801	0.0501
21	0	21	20	0	20	83504.0801	0.0498
20	2	19	19	2	18	83508.0419	0.0372
20	1	19	19	1	18	83508.0419	-0.0256
19	3	17	18	3	16	83544.1699	0.0048
19	2	17	18	2	16	83549.0906	-0.0281
17	12	6	16	12	5	83599.4312	-0.0031
17	12	5	16	12	4	83599.4312	-0.0035
18	4	15	17	4	14	83622.6199	0.0660
17	11	7	16	11	6	83810.6177	0.0463
17	11	6	16	11	5	83810.6177	0.0284
17	10	8	16	10	7	84093.4784	0.1825
17	10	7	16	10	6	84093.6377	-0.1549
17	9	9	16	9	8	84484.4725	0.0542
17	9	8	16	9	7	84494.2939	0.0794
16	5	11	15	5	10	84955.8685	-0.0192
17	8	10	16	8	9	85015.5657	-0.0053
17	8	9	16	8	8	85148.1014	-0.1073
17	6	12	16	6	11	85202.1728	-0.0091
17	7	11	16	7	10	85517.4094	0.0226
17	7	10	16	7	9	86632.8100	0.0547
18	5	14	17	5	13	87336.2113	0.0059
22	1	22	21	1	21	87387.7759	0.0302
22	0	22	21	0	21	87387.7759	0.0301
21	2	20	20	2	19	87390.7285	0.0058
21	1	20	20	1	19	87390.7285	-0.0193
20	3	18	19	3	17	87422.2815	0.0063
20	2	18	19	2	17	87424.4785	0.0374
18	14	4	17	14	3	88310.9388	-0.0387

18	14	5	17	14	4	88310.9388	-0.0387
18	12	7	17	12	6	88657.4225	-0.0047
18	12	6	17	12	5	88657.4225	-0.0069
18	4	14	17	4	13	88734.7011	0.0205
18	11	8	17	11	7	88910.2306	0.0102
18	11	7	17	11	6	88910.2306	-0.0596
17	6	11	16	6	10	89530.9657	-0.0512
18	9	10	17	9	9	89719.1039	0.0465
18	9	9	17	9	8	89745.8866	0.0494
18	8	11	17	8	10	90319.1491	-0.0616
18	8	10	17	8	9	90621.7271	-0.0364
18	7	12	17	7	11	90708.9270	0.0157
23	1	23	22	1	22	91271.4799	0.0323
23	0	23	22	0	22	91271.4799	0.0323
22	2	21	21	2	20	91273.5989	0.0188
22	1	21	21	1	20	91273.5989	0.0088
21	3	19	20	3	18	91300.8956	-0.0289
21	2	19	20	2	18	91301.8761	0.0183
19	5	15	18	5	14	91385.2397	-0.0197
20	4	17	19	4	16	91389.9252	0.1328
20	3	17	19	3	16	91431.3743	-0.0627
18	7	11	17	7	10	92719.1042	0.0574
19	13	7	18	13	6	93511.1396	0.1153
19	13	6	18	13	5	93511.1396	0.1150
19	9	11	18	9	10	94999.7439	-0.0190
19	9	10	18	9	9	95067.4035	0.0414
24	0	24	23	0	23	95155.1490	0.0162
24	1	24	23	1	23	95155.1490	0.0163
23	2	22	22	2	21	95156.5504	0.0030
23	1	22	22	1	21	95156.5504	-0.0008
22	3	20	21	3	19	95180.1001	-0.1166
22	2	20	21	2	19	95180.6880	0.0742
21	3	18	20	3	17	95282.1828	0.1406
19	8	12	18	8	11	95637.5722	-0.0071
20	4	16	19	4	15	95819.3096	0.0517
20	15	5	19	15	4	98200.6122	-0.0702
20	15	6	19	15	5	98200.6122	-0.0702
25	1	25	24	1	24	99038.8186	0.0200
25	0	25	24	0	24	99038.8186	0.0200
24	2	23	23	2	22	99039.5515	-0.0478
24	1	23	23	1	22	99039.5515	-0.0493
19	7	12	18	7	11	99040.4569	0.0222
22	4	19	21	4	18	99133.9630	0.0554
22	3	19	21	3	18	99142.9329	-0.0114
21	5	17	20	5	16	99267.1100	0.0235

22	4	19	21	4	18	99133.9630	0.0554
22	3	19	21	3	18	99142.9329	-0.0114
21	5	17	20	5	16	99267.1100	0.0235
21	4	17	20	4	16	99515.6633	0.0338
20	10	11	19	10	10	99686.4745	0.1527
20	10	10	19	10	9	99699.4914	-0.0531
20	9	12	19	9	11	100323.4004	0.0800
20	9	11	19	9	10	100481.6313	-0.1885
20	7	14	19	7	13	100740.7127	-0.1197
20	8	13	19	8	12	100939.6292	0.0316
19	6	13	18	6	12	101074.7765	0.0444
20	8	12	19	8	11	102170.4026	-0.0204
26	0	26	25	0	25	102922.2891	-0.1533
26	1	26	25	1	25	102922.2891	-0.1533
25	2	24	24	2	23	102922.6645	-0.0511
25	1	24	24	1	23	102922.6645	-0.0517
24	3	22	23	3	21	102940.4687	-0.0723
24	2	22	23	2	21	102940.4687	-0.1418
23	4	20	22	4	19	103005.8868	-0.0067
22	5	18	21	5	17	103151.9244	-0.1290
21	14	8	20	14	7	103428.8050	0.0605
21	14	7	20	14	6	103428.8050	0.0604
21	12	10	20	12	9	103991.2315	0.0147
21	12	9	20	12	8	103991.2315	-0.1050
21	11	11	20	11	10	104408.5075	0.1739
21	11	10	20	11	9	104410.6547	-0.0158
21	5	16	20	5	15	104733.2367	-0.0928
21	10	12	20	10	11	104971.1915	-0.0914
21	10	11	20	10	10	105004.9723	-0.1594
21	7	15	20	7	14	105506.1610	-0.0010
21	9	13	20	9	12	105679.8967	0.1534
21	9	12	20	9	11	106025.9340	-0.0866
20	6	14	19	6	13	106046.7550	0.1857
21	8	14	20	8	13	106183.8894	-0.0407
26	2	25	25	2	24	106806.0405	0.1605
26	1	25	25	1	24	106806.0405	0.1603
27	0	27	26	0	26	106806.0405	-0.0221
27	1	27	26	1	26	106806.0405	-0.0221
25	3	23	24	3	22	106821.4910	0.0864
25	2	23	24	2	22	106821.4910	0.0577
23	5	19	22	5	18	107022.1801	0.0425
22	5	17	21	5	16	108123.7201	-0.1066
22	14	8	21	14	7	108509.3694	-0.0228
22	14	9	21	14	8	108509.3694	-0.0222
22	13	10	21	13	9	108795.2528	0.1263

22	13	9	21	13	8	108795.2528	0.1092
22	12	10	21	12	9	109163.3588	-0.1343

	ann			••				
	J	Ka´	K _c '	J″	K _a ″	Kc″	Freq.obs / MHz	Obs-calc
-	5	2	3	4	2	2	26208.6400	0.1825
	5	3	2	4	3	1	24979.4000	0.0916
	6	2	5	5	2	4	28121.4400	-0.1122
	6	3	4	5	3	3	29430.5000	0.0013
	6	3	3	5	3	2	30489.7400	0.2555
	7	0	7	6	0	6	29197.0500	0.1138
	7	1	7	6	1	6	29087.4200	-0.1780
	7	2	5	6	2	4	36696.6200	0.1257
	7	3	4	6	3	3	36213.8600	0.1815
	7	4	3	6	4	2	34828.3000	0.3524
	8	4	5	7	4	4	39605.7100	0.0081
	8	5	4	7	5	3	39469.5200	-0.0129
	8	5	3	7	5	2	39515.7700	0.0604
	15	7	9	14	7	8	74969.8129	0.0011
	15	7	8	14	7	7	75221.9668	0.0137
	15	6	10	14	6	9	75241.5642	0.0409
	16	4	13	15	4	12	75728.9627	-0.0068
	18	2	17	17	2	16	75745.8499	-0.0875
	18	1	17	17	1	16	75746.3851	0.0648
	19	1	19	18	1	18	75750.5774	0.0181
	19	0	19	18	0	18	75750.5774	0.0160
	17	3	15	16	3	14	75778.6397	0.0316
	17	2	15	16	2	14	75803.2125	-0.0410
	16	3	13	15	3	12	76351.6765	0.0159
	15	6	9	14	6	8	77053.4739	0.0415
	15	4	11	14	4	10	77955.2896	0.0595
	16	14	3	15	14	2	78289.1641	-0.0791
	16	14	2	15	14	1	78289.1641	-0.0791
	16	13	3	15	13	2	78395.2745	-0.0831
	16	13	4	15	13	3	78395.2745	-0.0831
	16	12	5	15	12	4	78529.7460	-0.0210
	16	12	4	15	12	3	78529.7460	-0.0211
	16	11	6	15	11	5	78704.0053	0.0427
	16	11	5	15	11	4	78704.0053	0.0386
	16	5	12	15	5	11	78826.5917	0.0335
	16	10	7	15	10	6	78936.4393	0.1337
	16	10	6	15	10	5	78936.4393	-0.0026
	16	9	8	15	9	7	79257.2366	0.0729

Tabla A2. Transiciones ajustadas para el estado 1 de la 2aminopirimidina.

15	5	10	14	5	9	79469.2164	0.0194
19	2	18	18	2	17	79629.4138	0.1170
19	1	18	18	1	17	79629.4138	-0.0393
20	1	20	19	1	19	79635.3456	0.0400
20	0	20	19	0	19	79635.3456	0.0392
18	3	16	17	3	15	79658.7734	-0.0036
18	2	16	17	2	15	79670.0179	0.0551
17	4	14	16	4	13	79689.1515	0.0379
16	8	9	15	8	8	79706.6021	0.0709
16	8	8	15	8	7	79759.6096	0.0704
17	3	14	16	3	13	80026.6278	-0.0749
16	7	10	15	7	9	80228.7630	0.0649
16	6	11	15	6	10	80272.9937	0.0148
16	7	9	15	7	8	80783.1121	-0.0120
17	5	13	16	5	12	83140.8064	-0.0027
16	6	10	15	6	9	83244.5223	-0.1300
20	2	19	19	2	18	83512.9129	0.0577
20	1	19	19	1	18	83512.9129	-0.0055
21	1	21	20	1	20	83519.9305	-0.1170
21	0	21	20	0	20	83519.9305	-0.1173
19	3	17	18	3	16	83537.8973	0.0748
19	2	17	18	2	16	83542.7986	-0.0006
18	4	15	17	4	14	83604.6923	-0.0274
17	11	7	16	11	6	83771.8830	-0.1023
17	11	6	16	11	5	83771.8830	-0.1200
18	3	15	17	3	14	83778.8920	-0.0963
16	5	11	15	5	10	84903.5700	0.0098
17	8	10	16	8	9	84972.4953	0.0267
17	8	9	16	8	8	85103.9296	0.0019
17	6	12	16	6	11	85162.2671	0.0190
17	4	13	16	4	12	85286.5424	0.0368
17	7	11	16	7	10	85473.3953	-0.0666
18	5	14	17	5	13	87307.0207	-0.0719
21	2	20	20	2	19	87396.6078	0.0222
21	1	20	20	1	19	87396.6078	-0.0031
22	1	22	21	1	21	87404.7934	0.0123
22	0	22	21	0	21	87404.7934	0.0122
20	3	18	19	3	17	87416.9505	-0.0017
20	2	18	19	2	17	87419.1690	0.0396
18	14	4	17	14	3	88271.4669	-0.1370
18	14	5	17	14	4	88271.4669	-0.1370
18	13	5	17	13	4	88423.6042	-0.0012
18	13	6	17	13	5	88423.6042	-0.0011
18	12	7	17	12	6	88616.9274	0.0850
18	12	6	17	12	5	88616.9274	0.0828

18	4	14	17	4	13	88707.4955	0.0596
18	11	8	17	11	7	88868.7907	0.0933
18	11	7	17	11	6	88868.7907	0.0244
18	9	10	17	9	9	89674.3766	-0.0485
17	5	12	16	5	11	89806.3940	-0.0158
22	2	21	21	2	20	91280.4222	-0.0331
22	1	21	21	1	20	91280.4222	-0.0432
23	0	23	22	0	22	91289.5187	0.0161
23	1	23	22	1	22	91289.5187	0.0161
21	3	19	20	3	18	91296.6874	0.0707
21	2	19	20	2	18	91297.5105	-0.0447
19	5	15	18	5	14	91357.3403	-0.1295
20	4	17	19	4	16	91374.1633	-0.0156
18	7	11	17	7	10	92659.1310	-0.0389
19	15	4	18	15	3	93144.8734	-0.0579
19	15	5	18	15	4	93144.8734	-0.0579
19	14	5	18	14	4	93288.7154	-0.0935
19	14	6	18	14	5	93288.7154	-0.0935
23	2	22	22	2	21	95164.3734	-0.0617
23	1	22	22	1	21	95164.3734	-0.0657
24	0	24	23	0	23	95174.2315	0.0225
24	1	24	23	1	23	95174.2315	0.0225
22	3	20	21	3	19	95176.8136	-0.1073
22	2	20	21	2	19	95177.3392	0.0189
21	4	18	20	4	17	95247.9342	0.0484
21	3	18	20	3	17	95267.5866	0.0049
20	5	16	19	5	15	95325.9163	0.0776
18	6	12	17	6	11	95464.2521	-0.0277
19	8	12	18	8	11	95587.6483	0.0151
19	7	13	18	7	12	95749.9416	0.0181
20	4	16	19	4	15	95794.2833	0.0970
19	8	11	18	8	10	96218.6410	-0.0099
20	17	3	19	17	2	97906.1178	-0.0113
20	17	4	19	17	3	97906.1178	-0.0113
19	5	14	18	5	13	97928.8681	-0.0526
20	16	4	19	16	3	98019.4099	0.0334
20	16	5	19	16	4	98019.4099	0.0334
20	15	5	19	15	4	98156.4779	0.0016
20	15	6	19	15	5	98156.4779	0.0016
20	14	6	19	14	5	98324.9758	0.0567
20	14	7	19	14	6	98324.9758	0.0568
20	13	8	19	13	7	98535.5872	0.0285
20	13	7	19	13	6	98535.5872	0.0273
19	7	12	18	7	11	98972.9367	0.0084
24	2	23	23	2	22	99048.5171	0.0175

24	1	23	23	1	22	99048.5171	0.0159
25	0	25	24	0	24	99058.8590	-0.0384
25	1	25	24	1	24	99058.8590	-0.0384
22	3	19	21	3	18	99129.4415	-0.0326
21	5	17	20	5	16	99241.8729	-0.0197
21	4	17	20	4	16	99491.3163	-0.0303
20	10	11	19	10	10	99636.7559	0.0667
20	10	10	19	10	9	99649.7745	0.0050
20	9	12	19	9	11	100271.4436	0.0368
20	9	11	19	9	10	100428.4159	0.0254
20	7	14	19	7	13	100692.2194	0.0307
20	8	13	19	8	12	100886.6721	-0.0079
19	6	13	18	6	12	101011.3810	-0.0765
20	8	12	19	8	11	102107.8302	0.0581
21	17	4	20	17	3	102894.6332	-0.0554
21	17	5	20	17	4	102894.6332	-0.0554
25	2	24	24	2	23	102932.6045	-0.0237
25	1	24	24	1	23	102932.6045	-0.0243
24	3	22	23	3	21	102939.2778	0.0162
24	2	22	23	2	21	102939.2778	-0.0537
26	0	26	25	0	25	102943.6421	0.0761
26	1	26	25	1	25	102943.6421	0.0761
21	6	16	20	6	15	102954.2925	0.0743
23	3	20	22	3	19	102997.4768	-0.0367
21	16	5	20	16	4	103026.0955	0.0405
21	16	6	20	16	5	103026.0955	0.0405
22	5	18	21	5	17	103128.0447	-0.0091
21	15	6	20	15	5	103185.2994	0.0322
21	15	7	20	15	6	103185.2994	0.0322
22	4	18	21	4	17	103256.0024	0.0104
21	13	9	20	13	8	103626.7750	0.0365
21	13	8	20	13	7	103626.7750	0.0319
21	12	10	20	12	9	103941.8215	0.1618
21	12	9	20	12	8	103941.8215	0.0436
21	11	11	20	11	10	104357.1767	-0.0232
21	11	10	20	11	9	104359.4274	-0.0821
21	10	12	20	10	11	104918.0046	0.0041
21	10	11	20	10	10	104951.4624	-0.0273
20	7	13	19	7	12	105333.0971	-0.0175
21	7	15	20	7	14	105457.5851	0.0106
21	9	13	20	9	12	105624.1096	-0.0558
21	9	12	20	9	11	105967.2214	-0.0006
20	6	14	19	6	13	105986.2821	-0.0539
21	8	14	20	8	13	106128.5443	-0.1008
26	2	25	25	2	24	106816.8151	0.0106

26	1	25	25	1	24	106816.8151	0.0104
25	3	23	24	3	22	106821.2499	0.1202
25	2	23	24	2	22	106821.2499	0.0912
27	0	27	26	0	26	106828.1925	-0.0198
27	1	27	26	1	26	106828.1925	-0.0198
24	4	21	23	4	20	106867.5512	-0.0021
24	3	21	23	3	20	106869.3484	-0.0417
23	5	19	22	5	18	106999.2420	-0.0232
22	6	17	21	6	16	107020.5611	0.0673
22	20	2	21	20	1	107572.7789	0.0128
22	20	3	21	20	2	107572.7789	0.0128
22	19	3	21	19	2	107663.9434	0.0717
22	19	4	21	19	3	107663.9434	0.0717
22	18	4	21	18	3	107770.6656	-0.0098
22	18	5	21	18	4	107770.6656	-0.0098
22	17	5	21	17	4	107897.1734	0.0387
22	17	6	21	17	5	107897.1734	0.0387
22	16	6	21	16	5	108048.5407	-0.0396
22	16	7	21	16	6	108048.5407	-0.0396
22	5	17	21	5	16	108091.1700	-0.0269
22	15	7	21	15	6	108232.3963	0.0308
22	15	8	21	15	7	108232.3963	0.0308
21	8	13	20	8	12	108285.8360	0.0395
22	14	9	21	14	8	108458.9714	0.0375
22	14	8	21	14	7	108458.9714	0.0369
22	13	10	21	13	9	108743.7052	0.0270
22	13	9	21	13	8	108743.7052	0.0102

Tabla A3. Transiciones ajustadas para el estado 2 de la 2-aminopirimidina.

ann										
J	Ka'	Kc	J″	Ka″	K _c ″	Freq.obs / MHz	Obs-calc			
5	2	3	4	2	2	26225.3200	-0.2965			
5	3	2	4	3	1	24996.0100	-0.0908			
6	2	5	5	2	4	28137.1100	-0.1017			
6	3	4	5	3	3	29448.5100	0.0672			
6	3	3	5	3	2	30510.9100	0.1098			
7	0	7	6	0	6	29212.3800	-0.0139			
7	3	4	6	3	3	36239.3000	0.0596			
7	4	3	6	4	2	34851.3000	0.1452			
8	4	5	7	4	4	39630.6400	0.0725			
8	5	4	7	5	3	39494.7400	-0.0103			
8	5	3	7	5	2	39541.2800	0.0374			
15	7	9	14	7	8	75018.8928	-0.0063			
15	7	8	14	7	7	75273.4110	0.0550			

15	6	10	14	6	9	75288.7125	0.0065
18	2	17	17	2	16	75786.1248	0.0510
19	1	19	18	1	18	75792.7387	-0.1119
19	0	19	18	0	18	75792.7387	-0.1139
17	3	15	16	3	14	75816.5629	0.0321
16	13	4	15	13	3	78445.1273	-0.0745
16	13	3	15	13	2	78445.1273	-0.0745
16	12	5	15	12	4	78579.7073	-0.0759
16	12	4	15	12	3	78579.7073	-0.0760
16	11	6	15	11	5	78754.2454	-0.0117
16	11	5	15	11	4	78754.2454	-0.0158
16	5	12	15	5	11	78868.5047	0.0326
16	10	7	15	10	6	78987.1064	0.0732
16	10	6	15	10	5	78987.1064	-0.0651
16	9	8	15	9	7	79308.6003	0.0461
16	9	7	15	9	6	79311.7766	-0.0659
15	5	10	14	5	9	79522.3882	0.0127
19	2	18	18	2	17	79671.5713	-0.0545
19	1	18	18	1	17	79671.5713	-0.2087
18	3	16	17	3	15	79698.7916	-0.0816
16	8	8	15	8	7	79812.4663	0.0758
17	3	14	16	3	13	80062.4003	-0.0117
16	7	10	15	7	9	80281.0872	0.0375
16	6	11	15	6	10	80321.8289	0.0462
16	7	9	15	7	8	80840.2913	-0.0229
17	5	13	16	5	12	83183.2581	0.0306
17	15	3	16	15	2	83222.5399	0.0123
17	15	2	16	15	1	83222.5399	0.0123
17	13	4	16	13	3	83452.8063	-0.0696
17	13	5	16	13	4	83452.8063	-0.0696
20	2	19	19	2	18	83557.3222	-0.0478
20	1	19	19	1	18	83557.3222	-0.1102
21	1	21	20	1	20	83566.6251	-0.0567
21	0	21	20	0	20	83566.6251	-0.0570
19	2	17	18	2	16	83585.0622	0.0373
17	12	6	16	12	5	83615.0361	0.0331
17	12	5	16	12	4	83615.0361	0.0326
18	4	15	17	4	14	83645.0006	-0.0797
18	3	15	17	3	14	83817.6232	-0.0587
17	11	7	16	11	6	83825.7667	0.0477
17	11	6	16	11	5	83825.7667	0.0297
17	10	8	16	10	7	84107.9640	0.0482
17	10	7	16	10	6	84108.3842	-0.0301
17	9	9	16	9	8	84498.3282	-0.0114
17	9	8	16	9	7	84508.1623	0.0007

16	5	11	15	5	10	84954.3899	0.0987
17	8	10	16	8	9	85028.4557	0.0001
17	6	12	16	6	11	85212.1193	0.1201
17	4	13	16	4	12	85318.2496	0.0702
17	7	11	16	7	10	85528.6476	0.0469
17	7	10	16	7	9	86644.7002	-0.0309
18	5	14	17	5	13	87350.2066	0.0445
21	2	20	20	2	19	87443.2460	-0.0324
21	1	20	20	1	19	87443.2460	-0.0574
22	1	22	21	1	21	87453.5420	-0.0324
22	0	22	21	0	21	87453.5420	-0.0325
20	3	18	19	3	17	87461.3952	-0.0377
20	2	18	19	2	17	87463.4496	-0.1319
19	4	16	18	4	15	87537.8652	0.0039
19	3	16	18	3	15	87623.4662	-0.1317
18	17	1	17	17	0	88023.9598	0.0425
18	17	2	17	17	1	88023.9598	0.0425
18	16	2	17	16	1	88106.2077	-0.0527
18	16	3	17	16	2	88106.2077	-0.0527
18	15	3	17	15	2	88205.7673	-0.0563
18	15	4	17	15	3	88205.7673	-0.0563
25	2	23	25	2	24	88405.1903	-0.0867
25	3	23	25	1	24	88405.1903	-0.1066
18	13	5	17	13	4	88480.1304	0.0404
18	13	6	17	13	5	88480.1304	0.0405
18	12	7	17	12	6	88673.5525	-0.0699
18	12	6	17	12	5	88673.5525	-0.0722
18	11	8	17	11	7	88925.8869	-0.0448
18	11	7	17	11	6	88925.8869	-0.1149
18	10	9	17	10	8	89265.2582	0.0356
18	10	8	17	10	7	89266.8056	-0.0381
17	6	11	16	6	10	89536.4378	0.0264
18	9	10	17	9	9	89733.2608	-0.0622
17	5	12	16	5	11	89852.9987	-0.0009
18	6	13	17	6	12	89929.1903	0.0024
18	8	11	17	8	10	90332.2447	0.0670
18	8	10	17	8	9	90635.3565	0.1288
22	2	21	21	2	20	91329.2854	-0.0327
22	1	21	21	1	20	91329.2854	-0.0426
23	0	23	22	0	22	91340.3595	-0.0867
23	1	23	22	1	22	91340.3595	-0.0867
21	3	19	20	3	18	91343.7403	0.4515
21	2	19	20	2	18	91343.7403	-0.4738
19	5	15	18	5	14	91401.4568	-0.0258
20	4	17	19	4	16	91418.5943	0.0079

20	3	17	19	3	16	91459.8554	-0.0702
19	4	15	18	4	14	92231.7051	-0.0409
18	7	11	17	7	10	92730.6383	-0.0109
19	17	2	18	17	1	92990.3054	0.1783
19	17	3	18	17	2	92990.3054	0.1783
19	16	3	18	16	2	93087.1031	0.0174
19	16	4	18	16	3	93087.1031	0.0174
19	15	4	18	15	3	93204.5498	0.1375
19	15	5	18	15	4	93204.5498	0.1375
19	14	5	18	14	4	93348.4296	-0.0015
19	14	6	18	14	5	93348.4296	-0.0015
19	13	7	18	13	6	93528.2726	0.0264
19	13	6	18	13	5	93528.2726	0.0262
19	12	8	18	12	7	93757.4768	0.0112
19	12	7	18	12	6	93757.4768	0.0019
19	11	9	18	11	8	94057.4879	0.0913
19	11	8	18	11	7	94057.4879	-0.1549
18	5	13	17	5	12	94173.9618	0.0573
19	6	14	18	6	13	94460.4155	-0.0699
19	10	9	18	10	8	94467.0332	-0.0382
19	9	11	18	9	10	95014.3079	0.0362
19	9	10	18	9	9	95082.0713	0.0344
23	2	22	22	2	21	95215.4309	-0.0281
23	1	22	22	1	21	95215.4309	-0.0320
21	4	18	20	4	17	95294.4039	-0.0349
21	3	18	20	3	17	95313.8874	-0.0012
20	5	16	19	5	15	95371.2499	0.1101
18	6	12	17	6	11	95529.7561	0.0630
19	8	12	18	8	11	95650.5120	0.0567
19	7	13	18	7	12	95808.5167	0.0148
20	4	16	19	4	15	95835.0803	0.0015
19	8	11	18	8	10	96287.6650	-0.0326
19	5	14	18	5	13	97966.3617	0.1433
20	16	4	19	16	3	98082.1069	0.0441
20	16	5	19	16	4	98082.1069	0.0441
20	14	6	19	14	5	98387.9425	0.0467
20	14	7	19	14	6	98387.9425	0.0468
20	13	8	19	13	7	98598.8396	-0.0015
20	13	7	19	13	6	98598.8396	-0.0027
20	12	9	19	12	8	98868.5800	0.0575
20	12	8	19	12	7	98868.5800	0.0226
19	7	12	18	7	11	99050.5608	0.0316
24	2	23	23	2	22	99101.6618	-0.0140
24	1	23	23	1	22	99101.6618	-0.0155
23	3	21	22	3	20	99108.8612	-0.0017

23	2	21	22	2	20	99108.8612	-0.1671
25	0	25	24	0	24	99114.1870	0.0732
25	1	25	24	1	24	99114.1870	0.0732
22	4	19	21	4	18	99169.1464	0.0275
22	3	19	21	3	18	99178.0762	-0.0061
21	5	17	20	5	16	99288.7925	-0.0065
21	4	17	20	4	16	99535.6526	0.0356
20	10	10	19	10	9	99715.4195	-0.0115
20	9	12	19	9	11	100337.9165	-0.0293
20	9	11	19	9	10	100496.7855	-0.0290
20	7	14	19	7	13	100751.3676	0.0526
20	8	13	19	8	12	100952.1753	-0.0195
19	6	13	18	6	12	101072.8354	-0.0272
20	8	12	19	8	11	102184.3648	-0.0563
25	2	24	24	2	23	102987.9402	-0.0070
25	1	24	24	1	23	102987.9402	-0.0076
24	3	22	23	3	21	102992.5829	0.1207
24	2	22	23	2	21	102992.5829	0.0518
26	0	26	25	0	25	103000.9934	0.0896
26	1	26	25	1	25	103000.9934	0.0896
21	6	16	20	6	15	103004.6859	0.0509
23	4	20	22	4	19	103044.1773	-0.1368
23	3	20	22	3	19	103048.3888	0.0168
22	5	18	21	5	17	103176.7817	-0.0290
21	15	6	20	15	5	103251.5084	0.1188
21	15	7	20	15	6	103251.5084	0.1188
22	4	18	21	4	17	103303.2924	0.0314
21	14	8	20	14	7	103447.4821	-0.0684
21	14	7	20	14	6	103447.4821	-0.0686
21	13	9	20	13	8	103693.4401	-0.0490
21	13	8	20	13	7	103693.4401	-0.0537
21	11	11	20	11	10	104425.3634	-0.0253
21	11	10	20	11	9	104427.6256	-0.1094
21	5	16	20	5	15	104737.2233	0.1991
21	10	12	20	10	11	104987.3215	-0.0547
21	10	11	20	10	10	105021.3030	-0.0279
20	7	13	19	7	12	105413.1702	-0.0641
21	7	15	20	7	14	105516.6325	0.0140
21	9	13	20	9	12	105694.2919	-0.0344
21	8	14	20	8	13	106196.1389	0.0591
26	2	25	25	2	24	106874.1708	-0.0858
26	1	25	25	1	24	106874.1708	-0.0860
25	3	23	24	3	22	106876.5057	0.0177
25	2	23	24	2	22	106876.5057	-0.0106
27	0	27	26	0	26	106887.7689	0.1076

27	1	27	26	1	26	106887.7689	0.1076
24	4	21	23	4	20	106920.6934	0.0361
23	5	19	22	5	18	107050.0891	0.0511
22	6	17	21	6	16	107071.5800	0.1131
23	4	19	22	4	18	107112.9785	0.0801
22	18	4	21	18	3	107839.8293	-0.0235
22	18	5	21	18	4	107839.8293	-0.0235
22	17	5	21	17	4	107966.3396	0.0037
22	17	6	21	17	5	107966.3396	0.0037
22	10	13	22	8	14	107983.8260	-0.0326
22	16	6	21	16	5	108117.7992	-0.0796
22	16	7	21	16	6	108117.7992	-0.0796
22	5	17	21	5	16	108132.7202	0.0828
22	15	7	21	15	6	108301.7769	-0.0771
22	15	8	21	15	7	108301.7769	-0.0770
21	8	13	20	8	12	108370.4988	-0.1505
22	14	9	21	14	8	108528.6899	-0.0423
22	14	8	21	14	7	108528.6899	-0.0429
22	13	10	21	13	9	108813.9841	0.0343
22	13	9	21	13	8	108813.9841	0.0171

Tabla A4.	Transiciones	ajustadas	para	el	estado	3	de	la	2-
aminopirin	nidina.								

•••••			••				
J	Ka'	K _c '	J″	Ka″	K _c ″	Freq.obs / MHz	Obs-calc
5	3	2	4	3	1	25007.6600	-0.1606
6	2	5	5	2	4	28146.9600	-0.1029
6	3	4	5	3	3	29459.3500	0.1275
7	0	7	6	0	6	29229.5600	0.1004
7	3	4	6	3	3	36256.1400	-0.1404
7	4	3	6	4	2	34867.2000	-0.1215
8	4	5	7	4	4	39645.9100	-0.0242
8	5	4	7	5	3	39511.1400	-0.1459
8	5	3	7	5	2	39558.3500	0.0071
15	7	9	14	7	8	75051.1653	-0.0536
15	7	8	14	7	7	75309.7513	-0.1260
15	6	10	14	6	9	75316.1772	-0.0261
18	2	17	17	2	16	75829.1237	-0.0233
18	1	17	17	1	16	75829.5315	0.0193
16	13	3	15	13	2	78477.2185	0.0733
16	13	4	15	13	3	78477.2185	0.0733
16	12	5	15	12	4	78612.1651	0.0619
16	12	4	15	12	3	78612.1651	0.0618
19	2	18	18	2	17	79718.1889	0.0359
19	1	18	18	1	17	79718.1889	-0.1127

16	11	6	15	11	5	78786.9980	-0.0319
16	11	5	15	11	4	78786.9980	-0.0361
16	8	9	15	8	8	79793.6745	-0.0569
17	13	4	16	13	3	83487.1109	0.0450
17	13	5	16	13	4	83487.1109	0.0450
16	6	11	15	6	10	80347.9822	0.0957
20	2	19	19	2	18	83607.2955	-0.0487
20	1	19	19	1	18	83607.2955	-0.1087
17	11	7	16	11	6	83860.8320	-0.0530
17	11	6	16	11	5	83860.8320	-0.0715
16	10	7	15	10	6	79020.5744	0.1912
16	10	6	15	10	5	79020.5744	0.0492
16	9	8	15	9	7	79342.7381	0.0623
16	9	7	15	9	6	79346.1248	0.0846
16	6	10	15	6	9	83357.9288	-0.1165
17	10	7	16	10	6	84144.3794	0.0892
17	9	8	16	9	7	84545.1776	0.0143
17	8	10	16	8	9	85065.8980	0.0517
17	6	12	16	6	11	85235.7822	0.0461
17	7	11	16	7	10	85562.8117	-0.1189
17	7	10	16	7	9	86694.7515	0.0629
21	2	20	20	2	19	87496.7224	0.0298
21	1	20	20	1	19	87496.7224	0.0058
20	3	18	19	3	17	87498.6050	-0.0820
18	16	2	17	16	1	88141.6884	0.1050
18	16	3	17	16	2	88141.6884	0.1050
18	15	3	17	15	2	88241.4844	-0.0077
18	13	5	17	13	4	88516.4347	-0.1367
18	13	6	17	13	5	88516.4347	-0.1366
18	12	7	17	12	6	88710.5326	-0.0821
18	12	6	17	12	5	88710.5326	-0.0844
18	11	8	17	11	7	88963.5874	0.0273
18	11	7	17	11	6	88963.5874	-0.0446
18	10	8	17	10	7	89305.3527	0.0024
18	9	10	17	9	9	89772.9382	0.1226
18	9	9	17	9	8	89800.2998	0.0387
18	6	13	17	6	12	89950.0834	0.1184
18	8	11	17	8	10	90371.5959	-0.0545
19	16	3	18	16	2	93124.5478	-0.0459
19	16	4	18	16	3	93124.5478	-0.0459
19	15	4	18	15	3	93242.3270	0.0190
19	15	5	18	15	4	93242.3270	0.0190
19	14	5	18	14	4	93386./134	-0.0440
19	14	6	18	14	5	93386.7134	-0.0440
19	13	7	18	13	6	93567.0953	0.0280

19	13	6	18	13	5	93567.0953	0.0277
19	14	5	18	14	4	93386.7134	-0.0440
19	14	6	18	14	5	93386.7134	-0.0440
19	13	7	18	13	6	93567.0953	0.0280
19	12	8	18	12	7	93796.8404	-0.0397
19	12	7	18	12	6	93796.8404	-0.0492
19	11	9	18	11	8	94097.5847	0.0210
19	11	8	18	11	7	94097.5847	-0.2317
19	6	14	18	6	13	94478.2408	0.0067
19	10	10	18	10	9	94503.4615	0.0528
19	10	9	18	10	8	94508.3827	0.0309
19	9	11	18	9	10	95056.4528	-0.0042
19	9	10	18	9	9	95125.6989	0.0085
23	2	22	22	2	21	95275.7098	-0.0210
23	1	22	22	1	21	95275.7098	-0.0248
19	8	12	18	8	11	95691.2496	-0.0516
20	16	4	19	16	3	98121.7329	-0.0571
20	16	5	19	16	4	98121.7329	-0.0571
20	15	5	19	15	4	98259.4688	0.0446
20	15	6	19	15	5	98259.4688	0.0446
29	3	26	29	3	27	98283.9279	-0.0796
29	3	26	29	3	27	98283.9279	-0.0796
20	6	15	19	6	14	98826.8900	0.0036
20	12	9	19	12	8	98910.4221	-0.0015
20	12	8	19	12	7	98910.4221	-0.0374
24	2	23	23	2	22	99165.3691	0.0036
24	1	23	23	1	22	99165.3691	0.0022
28	2	26	28	2	27	99746.1595	-0.4481
28	3	26	28	1	27	99746.1595	-0.4493
20	10	11	19	10	10	99746.1595	0.0531
20	9	12	19	9	11	100382.6871	0.0407
21	18	3	20	18	2	102892.0314	0.0858
21	18	4	20	18	3	102892.0314	0.0858
25	2	24	24	2	23	103055.1064	0.0588
25	1	24	24	1	23	103055.1064	0.0582
23	3	20	22	3	19	103083.3915	-0.0892
21	16	5	20	16	4	103133.9766	-0.0403
21	16	6	20	16	5	103133.9766	-0.0403
21	14	8	20	14	7	103490.5539	-0.0099
21	14	7	20	14	6	103490.5539	-0.0100
21	13	9	20	13	8	103737.0989	-0.0490
21	13	8	20	13	7	103737.0989	-0.0538
21	12	10	20	12	9	104053.4568	0.0101
21	12	9	20	12	8	104053.4568	-0.1135
21	10	12	20	10	11	105034.2732	0.1307

21	10	11	20	10	10	105069.0397	0.1392
21	9	13	20	9	12	105741.1194	0.0158
26	2	25	25	2	24	106944.7753	0.0150
26	1	25	25	1	24	106944.7753	0.0147
23	5	19	22	5	18	107072.9903	-0.0983
23	4	19	22	4	18	107134.0189	0.0373
22	10	13	22	8	14	107313.4397	0.0121
22	18	4	21	18	3	107883.1914	-0.0011
22	18	5	21	18	4	107883.1914	-0.0011
22	17	5	21	17	4	108010.0863	-0.0375
22	17	6	21	17	5	108010.0863	-0.0375
22	5	17	21	5	16	108122.0561	0.0223
22	16	6	21	16	5	108162.1401	-0.0120
22	16	7	21	16	6	108162.1401	-0.0120
22	15	7	21	15	6	108346.6330	-0.0326
22	15	8	21	15	7	108346.6330	-0.0325
22	14	9	21	14	8	108574.1281	-0.0324
22	14	8	21	14	7	108574.1281	-0.0330
29	1	28	29	1	29	108745.4747	0.0368
29	2	28	29	0	29	108745.4747	0.0368
22	13	10	21	13	9	108860.1838	0.0690
22	13	9	21	13	8	108860.1838	0.0513

Tabla A5. Parámetros de rotación acordes a cada modo normal de vibración de la 2-
aminopirimidina mediante el método b3lyp/6-311++g(d,p)-GD3BJ.

Orden de	Frecuencia	(n. e	/ ••••	(a.a.)		- (
energía	/cm ⁻¹	α _A /MHz	α _B /MHz	α _c /MHz	A _v /MHz	B _v /MHz	C _v /MHz
1	3741.28	-1.50919	-0.13178	-0.21748	5949.76	2881.19	1942.25
2	3611.86	-0.06947	-0.54982	-0.30268	5948.33	2881.61	1942.34
3	3210.93	-2.00715	-0.13284	-0.31270	5950.26	2881.19	1942.35
4	3148.25	-0.73461	-1.18205	-3.10015	5948.99	2882.24	1945.13
5	3146.46	-0.88549	-1.08854	-2.21522	5949.14	2882.14	1944.25
6	1643.14	-0.81134	-1.54164	-0.29522	5949.06	2882.60	1942.33
7	1620.12	-1.74394	-1.25747	-0.93974	5949.99	2882.31	1942.98
8	1596.16	-4.77554	-1.16386	-0.27803	5953.02	2882.22	1942.31
9	1483.61	-4.06068	-1.74643	2.04319	5952.30	2882.80	1940.00
10	1476.31	9.04679	2.93170	0.00016	5939.24	2878.12	1942.04
11	1384.59	-2.90602	-1.16974	-0.20022	5951.15	2882.23	1942.24
12	1332.48	6.38076	1.28132	-0.00067	5941.89	2879.77	1942.04
13	1261.13	6.24005	1.08718	0.00001	5942.03	2879.97	1942.04
14	1139.45	-2.78706	-1.65415	2.75909	5951.03	2882.71	1939.28

15	1094.20	5.08565	2.16210	0.00006	5943.19	2878.89	1942.04
16	1034.13	9.87407	2.05661	0.05464	5938.41	2879.00	1941.98
17	1006.46	21.15165	3.51915	0.00031	5927.17	2877.53	1942.04
18	998.68	-1.54124	-0.10981	-0.26435	5949.79	2881.16	1942.30
19	986.15	-2.03329	-0.11896	-0.31792	5950.28	2881.17	1942.35
20	892.61	-5.84841	-0.20530	4.55728	5954.09	2881.26	1937.48
21	820.47	-3.84195	-0.88358	-0.05120	5952.09	2881.94	1942.09
22	794.78	-3.70899	-1.57021	0.78379	5951.95	2882.63	1941.25
23	656.26	-3.62000	-1.08651	-0.69320	5951.87	2882.14	1942.73
24	602.02	-9.72693	-0.64184	-0.13661	5957.95	2881.70	1942.17
25	529.36	-6.40959	-0.95431	0.01248	5954.65	2882.01	1942.02
26	519.26	3.69028	2.48006	0.00005	5944.58	2878.57	1942.04
27	414.56	-0.82086	-1.08167	-2.32504	5949.07	2882.14	1944.36
28	406.80	4.79597	0.15985	0.08216	5943.47	2880.89	1941.95
29	289.07	8.72426	1.94775	0.06181	5939.56	2879.11	1941.97
30	176.42	-8.76160	1.27056	1.02293	5956.99	2879.78	1941.01

Tabla A6. Parámetros de rotación acordes a cada modo normal de vibración de la 2-aminopirimidina mediante el método b3lyp/6-311++g(d,p).

	Orden de	Frecuencia							
	energía	/cm ⁻¹	α _A /MHz	α _в /MHz	α _c /MHz	A _v /MHz	B _v /MHz	C _v /MHz	
-	1	3689.12	-1.6785	-0.12447	-0.25112	5949.94	2881.18	1942.29	•
	2	3573.45	-1.56497	-0.1455	-0.20871	5949.83	2881.20	1942.25	
	3	3188.23	-0.10287	-0.54245	-0.30461	5948.36	2881.60	1942.34	
	4	3138.23	-2.0156	-0.11768	-0.31491	5950.28	2881.17	1942.35	
	5	3135.82	-1.95536	-0.13977	-0.31022	5950.22	2881.20	1942.35	
	6	1634.19	-0.76602	-1.04744	-0.78677	5949.03	2882.11	1942.83	
	7	1602.83	-0.71881	-1.33135	-0.13227	5948.98	2882.39	1942.17	
	8	1589.96	-5.84369	-0.20326	0.18635	5954.13	2881.26	1941.85	
	9	1467.36	-4.2223	-0.82246	-0.03702	5952.50	2881.88	1942.07	
	10	1465.47	-0.88327	-1.55831	-0.27736	5949.14	2882.62	1942.32	
	11	1364.18	-1.50439	-1.26183	-1.60718	5949.77	2882.32	1943.65	
	12	1334.31	-3.89144	-1.52858	1.54603	5952.16	2882.59	1940.48	
	13	1230.95	-2.64194	-1.25666	-1.20646	5950.91	2882.32	1943.25	
	14	1148.25	-9.15113	-0.77815	-0.02473	5957.45	2881.84	1942.06	
	15	1086.87	-5.03592	-1.19093	-0.91638	5953.31	2882.25	1942.96	
	16	1052.71	-7.07549	-0.65226	1.22292	5955.36	2881.71	1940.81	
	17	1002.02	3.83232	2.53304	0.00012	5944.41	2878.51	1942.04	

18	1000.98	-3.63656	-0.92467	1.67338	5951.91	2881.98	1940.36
19	990.99	9.00949	2.10289	0.00772	5939.21	2878.94	1942.03
20	880.25	-3.02914	-1.2002	-0.28916	5951.30	2882.26	1942.33
21	825.00	7.05595	1.32737	-0.00136	5941.17	2879.72	1942.04
22	806.71	5.9514	1.13724	0.00017	5942.28	2879.91	1942.04
23	654.03	-2.80429	-1.05813	-2.55349	5951.07	2882.12	1944.60
24	613.70	1.27658	-0.42582	2.31453	5946.97	2881.48	1939.71
25	573.64	1.32667	0.33137	0.57486	5946.92	2880.72	1941.46
26	517.66	2.3965	1.86955	-0.07547	5945.85	2879.17	1942.11
27	492.47	5.70434	-0.40736	0.46306	5942.53	2881.46	1941.57
28	425.43	9.22184	1.37142	0.02336	5938.99	2879.68	1942.01
29	403.99	-6.02092	2.23976	0.97718	5954.30	2878.80	1941.06
30	190.58	20.78377	3.28967	0.00317	5927.38	2877.75	1942.03

Tabla A7. Parámetros de rotación acordes a cada modo normal de vibración de la 2-aminopirimidina mediante el método b3lyp/def2TZVP- GD3BJ.

Orden de	Frecuencia	1	1	/ 2 -	A /NALI-	- /	o (nau
energía	/cm ⁻¹	α _A /MHz	α _B /MHz	α _c /MHz	A _v /MHz	B _v /MHz	C _v /MHz
1	3732.13	21.28477	3.497	0.00026	5949.94	2881.18	1942.29
2	3604.59	10.00601	2.06946	0.05414	5949.83	2881.20	1942.25
3	3216.36	-9.95732	1.19122	1.07494	5948.36	2881.60	1942.34
4	3149.50	9.45325	1.95194	0.02238	5950.28	2881.17	1942.35
5	3147.89	4.90468	0.27943	0.07826	5950.22	2881.20	1942.35
6	1644.81	5.45011	2.21368	-0.00014	5949.03	2882.11	1942.83
7	1622.49	-2.91328	-1.70272	2.78244	5948.98	2882.39	1942.17
8	1598.50	-0.97811	-1.10941	-2.34247	5954.13	2881.26	1941.85
9	1490.70	6.80934	1.06563	0.00006	5952.50	2881.88	1942.07
10	1483.55	6.21029	1.35762	-0.00062	5949.14	2882.62	1942.32
11	1388.90	-2.97007	-1.21276	-0.20131	5949.77	2882.32	1943.65
12	1335.92	9.22575	2.10145	0.00057	5952.16	2882.59	1940.48
13	1261.58	3.81088	2.52643	0.00005	5950.91	2882.32	1943.25
14	1142.38	-4.11054	-0.89038	2.11414	5957.45	2881.84	1942.06
15	1098.08	-6.68873	-0.98674	-0.08859	5953.31	2882.25	1942.96
16	1034.02	-4.79115	-1.18132	-0.2124	5955.36	2881.71	1940.81
17	1007.35	-9.78164	-0.64595	-0.15423	5944.41	2878.51	1942.04
18	1005.03	-3.65052	-1.11923	-0.73951	5951.91	2881.98	1940.36
19	994.99	-3.86104	-1.56542	0.78396	5939.21	2878.94	1942.03
20	895.26	-1.80143	-1.25934	-0.90741	5951.30	2882.26	1942.33

21	830.44	-3.83932	-0.90678	-0.03743	5941.17	2879.72	1942.04
22	798.03	-0.79322	-1.55138	-0.30335	5942.28	2879.91	1942.04
23	657.02	-6.00643	-0.1996	4.46115	5951.07	2882.12	1944.60
24	602.59	-0.91876	-1.08957	-1.91134	5946.97	2881.48	1939.71
25	537.01	-0.72863	-1.2273	-3.31569	5946.92	2880.72	1941.46
26	526.57	-2.03689	-0.13246	-0.31602	5945.85	2879.17	1942.11
27	418.58	-2.05564	-0.12038	-0.32181	5942.53	2881.46	1941.57
28	408.04	-0.06265	-0.55529	-0.3049	5938.99	2879.68	1942.01
29	289.42	-1.53108	-0.13244	-0.22086	5954.30	2878.80	1941.06
30	179.76	-1.55974	-0.11114	-0.2675	5927.38	2877.75	1942.03
-							

Tabla A8. Parámetros de rotación acordes a cada modo normal de vibración de la 2-aminopirimidina mediante el método b2plypd3/6-311++g(d,p).

Orden de	Frecuencia	((5.4.1	(5.41)		5 / 1 4 4	o (nau
energía	/cm ⁻¹	α _A /MHz	α _B /INHz	α _c /IVIHz	A _v /WHZ	B _v /INHZ	C _v /IVIHz
1	3745.69	-1.52541	-0.13718	-0.2127	5949.78	2881.19	1942.25
2	3617.10	-0.08438	-0.53845	-0.29975	5948.34	2881.59	1942.34
3	3234.36	-1.9483	-0.13388	-0.30762	5950.20	2881.19	1942.34
4	3178.68	-0.76349	-1.08325	-1.98498	5949.02	2882.14	1944.02
5	3176.32	-0.76192	-1.15422	-0.09511	5949.02	2882.21	1942.13
6	1651.28	-0.79237	-1.47752	-0.37644	5949.05	2882.54	1942.41
7	1623.52	-1.55713	-1.25171	-1.18096	5949.81	2882.31	1943.22
8	1603.84	-4.78445	-1.05137	-0.78109	5953.04	2882.11	1942.82
9	1487.36	-6.69886	-1.17057	1.58814	5954.96	2882.23	1940.45
10	1476.87	8.15162	2.19946	0.00002	5940.10	2878.85	1942.04
11	1384.41	-2.88494	-1.09856	-0.24987	5951.14	2882.16	1942.29
12	1339.26	6.64282	1.10621	-0.00076	5941.61	2879.95	1942.04
13	1276.47	5.26881	1.12379	-0.00001	5942.99	2879.93	1942.04
14	1147.17	-2.47161	-1.52433	2.908	5950.73	2882.58	1939.13
15	1096.24	1.60363	2.03123	-0.00109	5946.65	2879.02	1942.04
16	1050.03	-0.76564	1.51469	0.12032	5949.02	2879.54	1941.92
17	1007.79	21.16452	3.57982	0.00193	5927.09	2877.47	1942.03
18	984.86	-1.59304	-0.11543	-0.25629	5949.85	2881.17	1942.29
19	955.21	-1.98866	-0.11658	-0.31221	5950.24	2881.17	1942.35
20	887.38	-5.55396	-0.19725	1.37908	5953.81	2881.25	1940.66
21	800.48	-3.8161	-0.85272	-0.03961	5952.07	2881.91	1942.08
22	791.44	-3.76263	-1.45927	1.09661	5952.02	2882.52	1940.94
23	652.79	-2.7614	-1.07307	-0.75049	5951.02	2882.13	1942.79

24	602.03	-8.92556	-0.68498	-0.05459	5957.18	2881.74	1942.09
25	519.65	-6.35614	-0.78165	0.87723	5954.61	2881.84	1941.16
26	498.99	6.27718	2.30947	0.00151	5941.98	2878.74	1942.04
27	436.77	-0.69445	-1.06241	-2.50721	5948.95	2882.12	1944.55
28	409.60	7.08538	-0.23083	0.10289	5941.17	2881.29	1941.93
29	403.23	4.51847	1.96015	0.48834	5943.74	2879.09	1941.55
30	171.73	4.30433	1.55763	0.56735	5943.95	2879.49	1941.47

Tabla A9. Parámetros de rotación acordes a cada modo normal de vibración de la 2aminopirimidina mediante el método MP2/6-311++g(d,p).

Orden de	Frecuencia	(5.4)	(5.4.1	/		5 / 1 4 4	C /MIL-
energía	/cm ⁻¹	α _A /IVIHZ	α _B /IVIHZ	α _c / MHz	A _v /IVIHZ	B _v /IVIHZ	C _v /IVIHZ
1	3743.91	-1.65227	-0.12241	-0.2446	5949.92	2881.18	1942.28
2	3613.96	-1.54577	-0.14388	-0.20656	5949.81	2881.20	1942.24
3	3253.24	-0.08793	-0.52828	-0.29477	5948.34	2881.59	1942.33
4	3199.26	-1.93626	-0.11344	-0.30637	5950.20	2881.17	1942.34
5	3196.31	-1.89349	-0.13133	-0.30244	5950.16	2881.19	1942.34
6	1654.54	-0.59095	-1.14504	-3.87946	5948.85	2882.21	1945.93
7	1623.21	-5.09088	-0.17021	3.33821	5953.37	2881.23	1938.68
8	1622.51	-0.72538	-1.03711	-0.04411	5948.98	2882.10	1942.08
9	1490.58	-0.87751	-1.34152	-0.53697	5949.14	2882.40	1942.58
10	1472.07	-3.72837	-0.79795	-0.05442	5952.00	2881.86	1942.09
11	1382.43	-1.29523	-1.24219	-2.03811	5949.56	2882.30	1944.08
12	1344.82	-4.41102	-1.17981	2.22202	5952.69	2882.24	1939.80
13	1316.59	-1.33052	-1.14588	-0.83109	5949.59	2882.21	1942.87
14	1151.64	-7.99224	-0.6907	0.01688	5956.28	2881.75	1942.02
15	1099.92	-4.50706	-0.9737	-1.61447	5952.78	2882.03	1943.66
16	1063.88	-6.57431	-0.63752	1.89983	5954.86	2881.70	1940.13
17	1011.31	-4.82916	-0.92553	1.14232	5953.11	2881.99	1940.89
18	944.48	3.14611	2.03546	0.00073	5945.10	2879.01	1942.04
19	901.62	7.41535	1.75363	-0.0011	5940.81	2879.29	1942.04
20	882.24	-1.87815	-1.01858	-0.23861	5950.14	2882.08	1942.28
21	788.37	8.15022	0.99533	-0.00002	5940.07	2880.05	1942.04
22	755.09	2.89015	1.07206	-0.00081	5945.35	2879.98	1942.04
23	644.37	-1.30673	-1.03285	-3.24982	5949.57	2882.09	1945.30
24	610.59	0.43208	-0.46214	3.12531	5947.82	2881.52	1938.90
25	569.23	1.6939	0.3813	0.52849	5946.55	2880.67	1941.51
26	475.91	-0.44028	1.96834	0.01448	5948.70	2879.07	1942.02

27	466.36	4.51069	-1.15989	0.33915	5943.72	2882.22	1941.70
28	405.12	1.76954	2.58262	0.69338	5946.48	2878.46	1941.34
29	391.90	6.54565	1.77155	0.25041	5941.68	2879.27	1941.79
30	164.08	21.09859	3.68533	0.00326	5927.06	2877.35	1942.03

Tabla A10. Parámetros de rotación acordes a cada modo normal de vibración de la 2-
aminopirimidina mediante el método WB97XD/6-311++g(d,p).

Orden de	Frecuencia /cm ⁻¹	α _A /MHz	<i>l</i>	α _c /MHz	A _v /MHz	B _v /MHz	C _v /MHz
energía			α _B /IVIHz				
1	3785.75	-1.50837	-0.13168	-0.21712	5949.75	2881.19	1942.25
2	3652.03	-0.0736	-0.55198	-0.30422	5948.33	2881.60	1942.34
3	3236.11	-2.02025	-0.13436	-0.31375	5950.26	2881.19	1942.35
4	3172.16	-0.53711	-1.32083	-5.11555	5948.79	2882.37	1947.12
5	3170.31	-0.98178	-0.95186	-0.07958	5949.23	2882.00	1942.12
6	1678.68	-0.90906	-1.49478	-0.23753	5949.16	2882.54	1942.27
7	1638.23	-1.84721	-1.27286	-0.90361	5950.09	2882.32	1942.93
8	1637.82	-4.5505	-1.31805	-0.27208	5952.77	2882.37	1942.31
9	1502.26	-4.37557	-0.80944	1.95032	5952.59	2881.86	1940.10
10	1493.79	9.38183	2.16575	0.00069	5938.96	2878.90	1942.04
11	1396.32	-2.65217	-1.20413	-0.12139	5950.88	2882.25	1942.16
12	1341.56	6.44782	1.26625	-0.00052	5941.87	2879.79	1942.04
13	1270.51	6.49695	1.09585	0.00001	5941.82	2879.96	1942.04
14	1146.69	-2.77898	-1.6935	2.93781	5951.01	2882.74	1939.12
15	1107.64	5.32497	2.18616	0.00005	5942.98	2878.88	1942.04
16	1045.38	10.29386	2.1933	0.05541	5938.06	2878.87	1941.98
17	1017.41	21.08353	3.49939	0.00021	5927.36	2877.57	1942.04
18	1017.11	-1.53987	-0.10917	-0.26349	5949.78	2881.16	1942.30
19	1007.64	-2.05052	-0.11935	-0.31827	5950.29	2881.17	1942.35
20	903.63	-5.73635	-0.19831	4.43272	5953.94	2881.25	1937.63
21	834.44	-3.86463	-0.85697	-0.06108	5952.09	2881.91	1942.10
22	807.27	-3.92194	-1.70376	0.82984	5952.14	2882.75	1941.21
23	657.46	-3.81205	-1.06771	-0.82628	5952.03	2882.12	1942.86
24	605.54	-9.95916	-0.64216	-0.12443	5958.13	2881.69	1942.16
25	536.38	-6.22542	-0.97921	0.04787	5954.43	2882.03	1941.99
26	518.73	3.64868	2.58603	-0.00001	5944.64	2878.48	1942.04
27	417.42	-1.50699	-1.0992	-2.51478	5949.75	2882.15	1944.54
28	412.00	4.89755	0.06453	0.0777	5943.40	2880.99	1941.96
29	270.62	7.97309	1.95159	0.10548	5940.36	2879.11	1941.93

Orden de	Frecuencia	α _A /MHz	α _B /MHz	α _c /MHz	A _v /MHz	B _v /MHz	C _v /MHz
energía	/cm ⁻¹						
1	3744.80	18.88346	4.01947	0.00431	5929.44	2877.04	1942.03
2	3609.23	1.03798	0.93538	0.94299	5947.22	2880.12	1941.10
3	3251.56	8.6493	2.06334	0.08934	5939.64	2878.99	1941.95
4	3196.57	3.26845	1.0274	0.19508	5945.00	2880.03	1941.84
5	3193.59	1.50474	0.01255	0.08582	5946.76	2881.04	1941.95
6	1649.92	6.59188	1.76978	0	5941.69	2879.29	1942.04
7	1620.33	-3.37583	-1.93964	3.4506	5951.62	2882.99	1938.59
8	1619.39	-4.41582	-0.56171	-3.05363	5952.66	2881.62	1945.08
9	1490.13	4.05768	1.08285	0.0025	5944.21	2879.97	1942.03
10	1469.30	7.86169	1.55265	-0.00118	5940.42	2879.50	1942.04
11	1379.23	-4.43517	-0.88504	-0.20721	5952.68	2881.94	1942.24
12	1344.62	6.15222	1.82287	0.00031	5942.12	2879.23	1942.04
13	1317.25	9.3375	2.10588	0.00459	5938.95	2878.95	1942.03
14	1141.78	-4.17425	-0.84951	1.11943	5952.42	2881.90	1940.92
15	1099.10	-5.45182	-1.06601	1.40477	5953.69	2882.12	1940.63
16	1052.04	-4.76109	-1.12444	-1.11691	5953.00	2882.18	1943.15
17	1004.21	-7.85703	-1.2985	-0.01231	5956.09	2882.35	1942.05
18	1000.35	-2.80239	-0.92972	-0.87402	5951.05	2881.98	1942.91
19	997.33	-5.39011	-1.21131	2.63595	5953.63	2882.27	1939.41
20	881.71	-3.0679	-0.95574	-2.29053	5951.31	2882.01	1944.32
21	825.78	-3.92539	-0.91554	4.29664	5952.17	2881.97	1937.75
22	807.18	-2.96851	-1.02954	-4.98415	5951.21	2882.08	1947.01
23	638.65	-2.24629	-0.7661	-0.03994	5950.49	2881.82	1942.08
24	596.06	-3.89185	-0.60804	3.79206	5952.13	2881.66	1938.25
25	540.13	-2.29843	-0.80198	-4.32365	5950.55	2881.86	1946.35
26	483.23	-1.431	-0.25548	-0.30601	5949.68	2881.31	1942.34
27	437.16	-1.43894	-0.24732	-0.31004	5949.69	2881.30	1942.35
28	413.32	-0.93373	-0.34674	-0.29821	5949.19	2881.40	1942.33
29	399.58	-1.20182	-0.22362	-0.21217	5949.45	2881.28	1942.25
30	182.74	-1.22198	-0.21839	-0.24967	5949.47	2881.27	1942.29

Tabla A11. Parámetros de rotación acordes a cada modo normal de vibración de la 2aminopirimidina mediante el método MP2/aug-cc-PVTZ.