



Universidad de Valladolid

FACULTAD DE CIENCIAS

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Química

**ÁCIDOS CARBOXÍLICOS Y MEDIO INTERESTELAR: ANÁLISIS
BIBLIOGRÁFICO Y ESPECTROSCOPIA ROTACIONAL DE LOS ÁCIDOS
2-BROMOPROPANOICO Y 3-BROMOPROPANOICO**

**Autora: Stephanía Guarín Corrales
Tutoras: María Celina Bermúdez Arias y Camilla Calabrese
Año: 2024**

Agradecimientos

Dedico mi Trabajo de Fin de Grado a mis padres, por ser mis guías y mis referentes. Sin vosotros ninguno de mis éxitos sería posible.

A mis tutoras, Celina y Camilla, por vuestra dedicación y la excelente orientación que me habéis brindado a lo largo del presente trabajo. Por supuesto, un agradecimiento especial a Zhen por su colaboración y valiosa ayuda durante la realización de este estudio.

A Dani, por su apoyo incondicional, ánimo constante y comprensión en cada etapa de este proceso.

ÍNDICE

1 Introducción y objetivos.....	9
2 Fundamentos teóricos.....	21
2.1 Espectroscopía de rotación molecular.....	21
2.2 Mecánica clásica de la rotación molecular.....	22
2.2.1 Ecuación de Schrödinger y su resolución rotacional.....	22
2.2.2 Rotación de los cuerpos rígidos.	23
2.2.2.1 Momento de inercia.....	24
2.2.2.2 Tipos de trompos rotacionales.....	24
2.3 Hamiltoniano de rotación: niveles de energía.....	26
2.4 Reglas de selección y espectros rotacionales.	27
2.5 Acoplamiento de cuadrupolo nuclear.....	30
3 Cálculos computacionales.....	32
4 Metodología experimental.....	34
4.1 Procedimiento de análisis.	34
4.2 Instrumentación.	35
4.3 Condiciones experimentales.	38
5 Resultados y discusión.	39
5.1 Capítulo I: Espectroscopía de ácidos carboxílicos.....	39
5.2 Capítulo II: Estudio rotacional de ácidos carboxílicos bromados	55
5.2.1 Ácido 2-bromopropanoico	55
5.2.2 Ácido 3-bromopropanoico.....	60
6 Conclusiones.....	69
7 Bibliografía.	71
8 Anexos.	Documento adjunto

Resumen.

En el presente Trabajo de Fin de Grado (TFG) se ha combinado una recopilación bibliográfica sobre el análisis rotacional de ácidos carboxílicos y su presencia en el medio interestelar, junto con un estudio teórico computacional y experimental del 2BrPA y 3BrPA. Esto ha permitido, por un lado, comprender e interpretar investigaciones previas, y por otro, facilitar la identificación de nuevas especies químicas generando espectros sintéticos comparables con observaciones astronómicas.

Las moléculas de ácido 2-bromopropánico (2BrPA) y 3-bromopropánico (3BrPA) son sustituyentes halogenados del ácido propanoico, una molécula candidata a estar presente en el medio interestelar (ISM). Para proceder a su búsqueda y a su posible detección, se requiere el estudio del análisis por fragmentación vía halogenada de este ácido carboxílico. Así, la primera contribución principal a este proyecto es el análisis espectroscópico rotacional del ácido propanoico bromado para poder detectar en futuros estudios cómo se fragmenta esta especie, aportando nuevas perspectivas al estudio de ácidos carboxílicos en el espacio.

Abstract.

In this Bachelor's Thesis (BA), we have combined a bibliographic review on the rotational analysis of carboxylic acids and their presence in the interstellar medium (ISM) with a theoretical, computational and experimental study of 2BrPA and 3BrPA. This has allowed us, on the one hand, to understand and interpret previous research, and on the other, to facilitate the identification of new chemical species by generating synthetic spectra comparable to astronomical observations.

2-Bromo-propionic acid (2BrPA) and 3-Bromo-propionic acid (3BrPA) are halogenated derivatives of propionic acid, a candidate molecule to be present in the ISM. To search for and possibly detect them, it is essential to study the halogenated patterns of this carboxylic acid. Thus, the first major contribution to this project is the rotational spectroscopic analysis of brominated propionic acid, enabling future studies to investigate how this species is fragmented and providing new insights into the study of carboxylic acids in space.

1 Introducción y objetivos.

La química en el espacio tiene lugar en una amplia variedad de entornos y bajo condiciones ambientales diferentes llevándose a cabo mediante diversos procesos químicos. Estos incluyen reacciones en fase gaseosa, interacciones en las superficies de granos de gas y reacciones en estado sólido, impulsadas por iones y radicales generados por radiación ionizante. Dichos procesos dan lugar a una extensa gama de compuestos químicos, algunos de los cuales no son estables bajo las condiciones normales de la Tierra.¹

En particular, las nubes moleculares interestelares densas y los discos proto estelares destacan por albergar una química rica y diversa. Los materiales formados o transformados en estos entornos pueden ser transferidos eventualmente a la superficie de los planetas. Dado que el hidrógeno (H), el carbono (C), el oxígeno (O) y el nitrógeno (N) son los elementos reactivos más abundantes en el espacio (Figura 1), es común que muchos de estos compuestos sean de naturaleza orgánica.¹

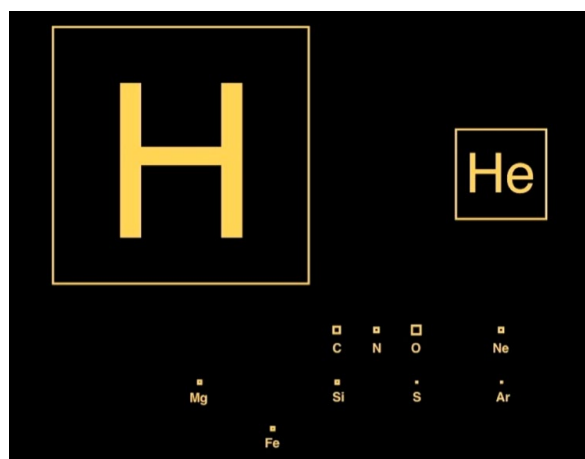


Figura 1. Tabla periódica astronómica que representa los elementos asociados con cajas de área proporcional a sus abundancias cósmicas.¹

Estos procesos químicos son universales, ya que ocurren de manera consistente en cualquier entorno espacial donde las condiciones lo permitan, por lo que es probable que los compuestos orgánicos generados estén ampliamente distribuidos por el universo.¹ En el ISM estas moléculas se detectan únicamente en las regiones más densas y, aunque casi todas han sido

observadas en fase gaseosa, hay evidencia sólida de que muchas de ellas podrían formarse en los mantos de hielo que recubren los granos interestelares (Figura 2). La composición de estas moléculas varía significativamente según el entorno: en regiones frías y densas suelen ser insaturadas (pobres en hidrógeno), mientras que en estrellas jóvenes tienden a ser saturadas (ricas en hidrógeno) y más similares a las moléculas terrestres.²

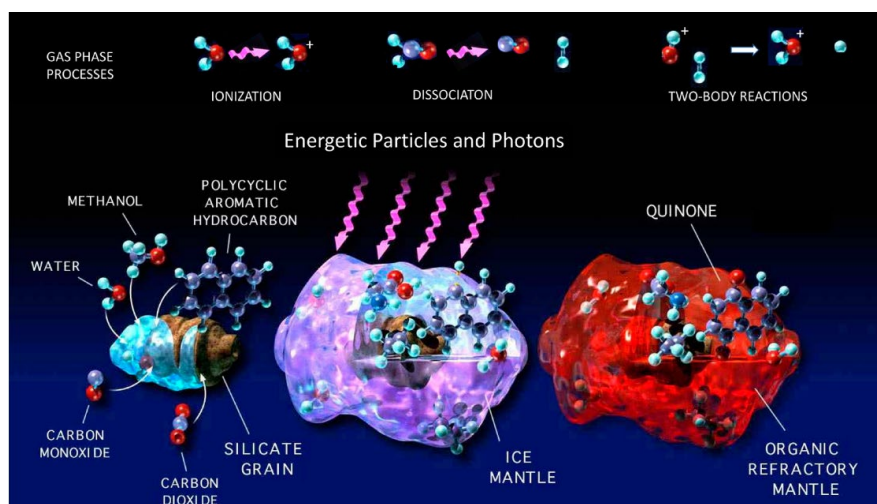


Figura 2. Diferentes procesos químicos que ocurren en diferentes entornos espaciales y producen diferentes tipos de productos al medio interestelar.¹

Las nubes moleculares interestelares densas son estructuras complejas con condiciones que varían según la región observada. Aunque solo ocupan una pequeña fracción del volumen de la galaxia, la materia interestelar constituye entre el 10 y el 15% de la masa del disco galáctico de la Vía Láctea. Estas nubes se concentran principalmente cerca del plano galáctico y en los brazos espirales.¹

Las abundancias moleculares en el contexto de la astroquímica están representadas como columna de densidad (N) en unidades de cm^{-2} (en la Tabla 1) y se refieren a la cantidad de una especie molecular en una región concreta, que se puede expresar también respecto al hidrógeno molecular (H_2), ya que la mayor parte de la masa de estas nubes está formada por hidrógeno atómico y molecular en fase gaseosa. Por tanto, N es la densidad numérica en unidades de partículas por centímetro cuadrado y se pueden determinar a partir de observaciones espectroscópicas. Las abundancias son útiles para interpretar,

en nuestro caso, las condiciones físicas como la densidad de población en las que se encuentran las moléculas en las diferentes regiones del espacio. Para hablar de las densidades promedio de las regiones “densas” se hace referencia a la densidad numérica en unidades de moléculas de hidrógeno por centímetro cúbico o unidades de volumen.²

Estas densidades promedio suelen estar en el rango de 100 a 300 H₂ cm⁻³, pero estas nubes son altamente heterogéneas y contienen regiones más densas conocidas como cúmulos o núcleos, que alcanzan densidades de hasta 10⁶ moléculas de H₂ por cm⁻³; lo que, a pesar de su densidad, sigue siendo un vacío más extremo que el de la mayoría de los sistemas terrestres. Estos núcleos tienen temperaturas extremadamente bajas, entre 10 y 20 K.¹ En la superficie de estas nubes, los materiales están expuestos a una intensa radiación del medio circundante. Sin embargo, esta radiación externa disminuye a medida que se avanza hacia las regiones internas más calmadas de estas nubes, donde los materiales están parcialmente protegidos. A pesar de esto, el interior sigue estando afectado por radiación ionizante generada por rayos cósmicos, radiación ultravioleta (UV) y electrones secundarios producto de estas interacciones.¹ Debido a las bajas temperaturas, muchos materiales volátiles se congelan en mantos de hielo que rodean los granos de polvo interestelar. La molécula más abundante en esta fase sólida es el agua (H₂O), aunque también se observan especies en grandes cantidades como el CO₂, CO, HCO, H₂CO, CH₃OH, CH₄ y NH₃. Estas moléculas se forman y se alteran por la influencia de la radiación ionizante, la cual desempeña un papel importante en la química de estos entornos.¹

Un claro ejemplo de una nube molecular densa es Sagitario B2 (Sgr B2)³, un sitio de formación de estrellas masivas con una densidad de 10⁵ H₂ cm⁻³ que se encuentra en una región dinámica cerca del centro de la galaxia. Sus temperaturas varían desde 10-20 K en regiones frías hasta 300 K en regiones más cálidas (núcleos calientes). Estas condiciones extremas fomentan la formación de una química rica y compleja, siendo una de las nubes más destacadas en cuanto a detecciones moleculares con más de 200 especies

identificadas.⁴ Sus regiones son Sgr B2(N), rica en moléculas prebióticas como aminoácidos simples y Sgr B2(M), más cálida y menos densa.

Otra nube molecular gigante es Orión KL³, la región más cercana de formación de estrellas masivas, ubicada en la Nebulosa de Orión alberga altas densidades de gas molecular con valores de $10^5 - 10^6 \text{ H}_2 \text{ cm}^{-3}$ en las regiones centrales densas de la nube con temperaturas generalmente bajas, que varían entre 20 y 100 K. Es una nube altamente heterogénea, con regiones de alta densidad y con zonas más diluidas cerca de las fuentes de radiación estelar. Orión KL está expuesta a radiación intensa de las protoestrellas masivas, especialmente de la fuente IRc2, responsable de la diversidad de moléculas por altas tasas de UV. Se destacan dos zonas principales dentro de la nube: *Hot Core*, una región más cálida y rica en moléculas orgánicas complejas como el metanol (CH_3OH), amoníaco (NH_3), ácido fórmico (HCOOH) y ácido acético (CH_3COOH), y la otra, *Compact Ridge*, siendo una región fría y densa donde los granos de polvo actúan como superficies sobre las que se forman moléculas y hielos.⁴

Por último, caben destacar TMC-1³ (nube molecular de Tauro 1) y L134N³ que se tratan de nubes moleculares oscuras de masa baja con temperaturas de aproximadamente 10 K y densidad molecular de $10^4 - 10^5 \text{ H}_2 \text{ cm}^{-3}$. Las nubes oscuras y frías de TMC-1 son ricas en moléculas de cadenas carbonadas de grande tamaño, ya que el pico de cianopoliinos (HC_3N , HC_5N , HC_7N , ...) se destaca en relación con la nube L134N, debido a su abundancia considerablemente mayor de moléculas de carbono mayoritariamente insaturadas, mientras que L134N muestra abundancias “normales” de ellas.⁴

La principal técnica utilizada para identificar moléculas orgánicas complejas (COM's) en regiones del ISM es la espectroscopía rotacional. Esta técnica permite caracterizar la presencia de compuestos químicos polares (momento dipolar permanente) incluso en las condiciones extremas de las nubes moleculares densas, donde las temperaturas suelen oscilar entre 10 y 50 K. En particular, a estas temperaturas muchas moléculas en fase gaseosa tienen poblados los niveles rotacionales más bajos, que pueden ser excitados por fuentes de radiación interestelar presentes en el cosmos. Estas condiciones pueden reproducirse experimentalmente, lo que permite identificar frecuencias

específicas asociadas a las transiciones rotacionales (Figura 3). Por este motivo, la espectroscopía de rotación es elegida por ser una técnica altamente específica, capaz de identificar de manera inequívoca las COM's a bajas temperaturas rotacionales a través del análisis de su estructura rotacional.

Gracias al uso de radiotelescopios, herramientas clave en la espectroscopía rotacional, podemos detectar y analizar las emisiones de microondas procedentes de moléculas en el ISM.⁵ Por ello, la astronomía molecular en los últimos tiempos se ha visto fuertemente influida con la llegada de radiotelescopios importantes como el *Yebes Quijote*⁶, ubicado en el Observatorio de Yebes en Guadalajara. Durante los últimos cuatro años este radiotelescopio ha logrado descubrir 90 especies moleculares nuevas, lo que representa un 28% del total de moléculas descubiertas en el espacio a lo largo de la historia de la astronomía (un mayor incremento que en los últimos 20 años). A su vez, el *Green Bank Telescope*⁷ (GBT) en Estados Unidos ha permitido el estudio de la química orgánica interestelar con una amplia cobertura de frecuencias y alta sensibilidad, de manera que ha detectado los primeros aniones interestelares con una estabilidad instrumental necesaria para medir esas líneas débiles. Sin los avances en la instrumentación, incluidos los desarrollos en técnicas de laboratorio, como los espectrómetros rotacionales, no continuaríamos con el estudio de detección de moléculas interestelares, limitando la exploración de la química del cosmos.

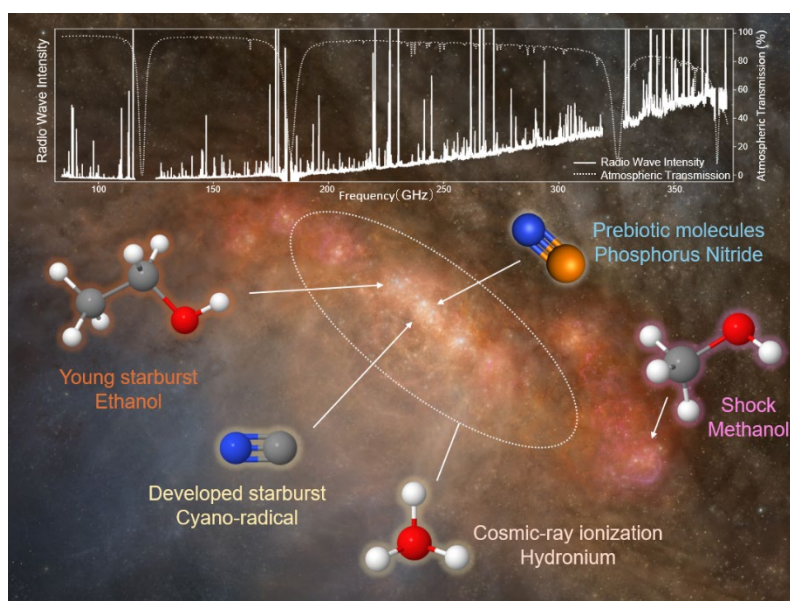


Figura 3. Ejemplo de un espectro rotacional sintético de moléculas prebióticas.⁸

Los ácidos carboxílicos (RCOOH) son moléculas orgánicas que presentan un gran interés astronómico por el hecho de considerarse biomarcadores esenciales y ser los precursores e intermediarios en reacciones químicas para formar aminoácidos, proteínas y lípidos.⁹ Por este motivo, en los últimos años han generado una atención considerable en la comunidad científica especializada en la astroquímica experimental.

A principios de la década de los 70 se reportó la primera detección interestelar del ácido más sencillo, el ácido fórmico (HCOOH), específicamente de su conformero *trans* (el más estable), en la región de formación estelar Sagitario B2(N)¹⁰. Este conformero se encuentra habitualmente en regiones con cierto grado de complejidad química. Sin embargo, el conformero *cis* solo se ha encontrado en fuentes con propiedades físicas y químicas específicas como la región de foto-disociación (PDR) de la barra de Orión¹¹ y las nubes moleculares frías L483¹² o B5¹³. Asimismo, el conformero *trans* se detectó con menor abundancia en la región PDR, pero con densidad de columna significativamente mayor que el *cis*, con un ratio de casi 3 veces mayor, consistente con su predominancia energética.¹¹ La detección del *cis*- HCOOH abre nuevas vías para detectar una variedad de conformeros menos estables en el espacio.

El ácido fórmico también se halló en la nube fría y oscura interestelar L134N¹⁴, así como en la nube gigante molecular W51¹⁴, una de las regiones de formación de estrellas de alta masa más luminosas de la galaxia. En IRAS 16293 B¹⁵ (protoestrella tipo B) se detectó a una alta temperatura de excitación de 300 K, incluso llegando a encontrar en forma de granos y/o fase gas entre las nubes Sgr B2 y Sgr C¹⁶, ubicadas en el centro galáctico (GC).

Siguiendo por los derivados del ácido fórmico, los primeros estudios del metil formato (HCOOCH_3) se observaron en 1975 tras las emisiones de las transiciones $1_{1,0} \leftarrow 1_{1,1}$ provenientes de los estados *A* y *E* de rotación interna del grupo metilo cerca de Sgr B2¹⁷. Desde este descubrimiento, aproximadamente 900 líneas del estado fundamental torsional *A* han sido detectados en distintas nubes moleculares como Orión KL¹⁸ o W51 e1/2¹⁸. Es una de las moléculas orgánicas más abundantes en los núcleos calientes interestelares siendo su columna de densidad sobre $10^{15} - 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ según la

fuelle. Investigaciones recientes, reportan la detección de esta molécula en el pico cianopoliinos de TMC-1¹⁹, la cual también contiene moléculas complejas que presentan oxígeno, como es el derivado mencionado.

Otra molécula como el etil formato ($\text{HCOOCH}_2\text{CH}_3$), se encuentra presente en el medio interestelar en sus dos confórmeros *anti* y *gauche*. La forma *anti* o *trans* fue detectada con un estudio completo de los núcleos calientes de Sagitario B2(N)²⁰ con el mismo medio en un rango de 3 mm, pero para la forma *gauche* solo se obtuvieron límites superiores, por lo que en estudios siguientes esta consiguió ser detectada por primera vez en Orión²¹. Se encontró que el confórmero *gauche* tenía líneas menos intensas que el *anti* para transiciones a 3 y 2 mm, aunque a altas frecuencias había transiciones multipletes para la forma *gauche* y empezaban a predominar en los datos de Orión.¹⁷

El ácido acético (CH_3COOH), el segundo ácido más sencillo con 2 carbonos, también fue detectado por primera vez en 1997 cerca de Sagitario B2(LMH)²² usando el BIMA y el OVRO *millimeter array*, y siguientes estudios lo detectaron con 1 transición en lugares hacia la región de formación estelar de baja masa como IRAS 16293¹⁵. Además, fue detectado hacia el suroeste del núcleo caliente de Orión KL²³, donde se forma en la superficie helada de los granos y se libera luego en forma de gas vía co-desorción con agua. Años después, se observó hacia la región de formación estelar de alta masa NGC 6334I²⁴. Los estudios del ácido acético en diferentes fuentes señalaron que esta especie parece aparecer en regiones donde la emisión de especies que contienen O y N es co-espacial, mientras que en fuentes en las que sabemos que hay una separación espacial entre estas especies, no se ha detectado ácido acético.²⁵

En cuanto a la detección del derivado del ácido acético, el metil acetato ($\text{CH}_3\text{COOCH}_3$), un estudio publicado en 2013 informó la identificación de un gran número de líneas rotacionales en la región de Orión²¹ y apunta a que tanto las reacciones en fase gaseosa como las que ocurren en los mantos de hielo sobre granos de polvo podrían contribuir a la formación de este compuesto.

Para concluir es notable resaltar que, en comparación con el ISM, los ácidos carboxílicos complejos que llevan cadenas de carbono lineales o ramificadas de hasta ocho átomos de carbono también están presentes en cometas y meteoritos²⁶, por lo que su presencia no se limita únicamente a la fase gaseosa.

Tabla 1. Abundancias de los ácidos carboxílicos detectados en cada fuente con su temperatura rotacional citada.

Abundancias de ácidos detectados			
Fuente: Sagitario SgrB2			
Nº carbonos	Nombre	Columna de densidad (N) / (cm⁻²)	T^a rot (K)
1	t-HCOOH ²⁷	1.5x10 ¹⁶	70
2	CH ₃ COOH ²⁷	3.59x10 ¹⁵	100
	HCOOCH ₃ ¹⁷	1.5x10 ¹⁵	70
3	HCOOCH ₂ CH ₃ (Anti) ²⁰	5.40x10 ¹⁶	100
Fuente: Orión KL			
Nº carbonos	Nombre	Columna de densidad (N) / (cm⁻²)	
1	t-HCOOH ¹¹	6.3x10 ¹¹	13
	c-HCOOH ¹¹	4.6x10 ¹¹	23
2	CH ₃ COOH ²³	1.53x10 ¹⁶	140
	HCOOCH ₃ ¹⁸	8.6x10 ¹⁴	44
3	CH ₃ COOCH ₃ ²¹	4.2x10 ¹⁵	150
	CH ₃ CH ₂ OCOH (Gauche) ²¹	4.5x10 ¹⁴	135
Fuente: TMC			
Nº carbonos	Nombre	Columna de densidad (N) / (cm⁻²)	
1	t-HCOOH ²⁸	1.40x10 ¹²	10
2	HCOOCH ₃ ¹⁹	1.1x10 ¹²	5

Los modelos químicos muestran que extender cadenas de carbonos es menos eficiente en condiciones de baja densidad y alta radiación. A pesar de que se hayan detectado los ácidos más sencillos como lo son el ácido fórmico o el ácido acético en fase gaseosa, es práctico medir en el laboratorio y así poder predecir de forma más exacta la presencia de ácidos carboxílicos de un número mayor de carbonos, dado que sus abundancias disminuyen a medida que aumenta la complejidad química. Esto se refleja en que estas especies comparten líneas espectrales más débiles, por lo que para ser detectadas se necesita una mayor precisión en los datos de laboratorio, es decir, una mínima incertidumbre asociada al valor de frecuencia. Por otro lado, las regiones del medio interestelar donde se forman COM's suelen venir restringidas por tener

densidades bajas, por lo que se reduce el número de colisiones que son necesarias para obtener reacciones químicas en fase gaseosa eficientes, por tanto, menos probabilidad de aumentar el número de carbonos en las especies.²

Asimismo, podemos predecir que hay 3 principales causas por las cuales no vemos fragmentos más grandes. La primera, es que los ácidos carboxílicos son altamente susceptibles a la foto-disociación inducida por radiación ultravioleta (UV) del entorno interestelar. En regiones como nubes difusas o en las proximidades de estrellas jóvenes, los ácidos se fragmentan rápidamente reduciendo su vida media en fase gaseosa, especialmente en zonas con foto disociación irradiadas (PDRs)²⁹. La segunda cuestión, mencionada anteriormente, cabe en resaltar la importancia de los avances en los equipos instrumentales a lo largo de los últimos años, ya que la falta de instrumentación adecuada juega un papel fundamental en la detección de este tipo de COM's, luego el desarrollo y la implementación de tecnologías cada vez más avanzadas es necesaria para superar todas estas limitaciones. Por último, hay que tener en cuenta que, aunque los ácidos carboxílicos tienen momento dipolar (requisito para la detección por espectroscopía de rotación molecular), sus espectros pueden ser complicados; al ser moléculas más complejas tienen muchos niveles rotacionales poblados, lo que puede dificultar la identificación clara de las líneas y se pueden solapar con las de otras especies más abundantes, sobre todo, en regiones ricas en moléculas. Los datos de laboratorio de las constantes espectroscópicas para algunos ácidos de cadena más larga pueden no estar disponibles, complicando la predicción de sus espectros. Por lo tanto, es fundamental tanto tener la recopilación necesaria de datos espectroscópicos de los ácidos ya medidos y añadir datos experimentales sobre los ácidos más complejos que todavía no se han estudiado para predecir y caracterizar con mayor certeza estas especies y poderlas detectar en el espacio.

Es por ello que tenemos como objetivo final un proyecto ambicioso que consiste en realizar un estudio de laboratorio encaminado a aportar datos experimentales para así poder detectar especies más grandes en el espacio.

En concreto, se va a llevar a cabo el análisis de la descarga o fragmentación de los ácidos carboxílicos por vía halogenada utilizando bromo (Br) como marcador para identificar los futuros fragmentos más fácilmente (ver Figura 5). Debido a que el Br posee alta masa atómica y propiedades isotópicas significativas (presente en abundancia natural del ^{79}Br con 50.69%³⁰ y ^{81}Br con 49.31%³⁰) facilita el análisis de los fragmentos reflejándose en las separaciones de las líneas espectrales, ya que los fragmentos con este sustituyente tienen un patrón identificativo (ver apartado 2.5 en Fundamentos).

Para conseguir el análisis de descarga hace falta preparar las bases de ajustes y predicción elaborando un análisis rotacional de estos ácidos carboxílicos sin fragmentación, de manera que la finalidad que persigue este TFG es la de obtener parámetros experimentales de rotación precisos que sirvan para predecir el espectro rotacional en el rango de observación del ISM para poder buscar e identificar estas moléculas.

Las moléculas estudiadas en este proyecto son el 2BrPA y el 3BrPA, sustituyentes halogenados del ácido propanoico, de los cuales no tenemos estudios previos realizados con espectroscopía rotacional y, por tanto, nos compite como objeto de estudio. De este modo, para empezar a estudiar cómo se pueden fragmentar estos ácidos carboxílicos y así poder tener una idea de cómo reproducir en el laboratorio las condiciones en las que se producen estas rupturas en el ISM, se ha encontrado inicialmente un estudio bibliográfico con espectroscopía de masas, donde se ven los efectos en las condiciones de descarga eléctrica de fragmentación de VOCs (compuestos orgánicos volátiles) mediante la ionización *Penning* pulsada en mezcla de aire-argón³¹. El uso de este tipo de descarga reduce o elimina de forma significativa los efectos de ionización electrónica no deseados, lo que implica bajo grado de fragmentación y proporciona una alta sensibilidad (bajos límites de detección).

En concreto, se recopila el estudio del espectro másico del ácido propanoico en el que fueron observados la formación de aductos asociados con agua $[\text{M}+\text{H}_2\text{O}]^+$ y clústeres de $[\text{M}+\text{NO}]^+$, que pueden dar lugar a la identificación de ésteres (Figura 4).

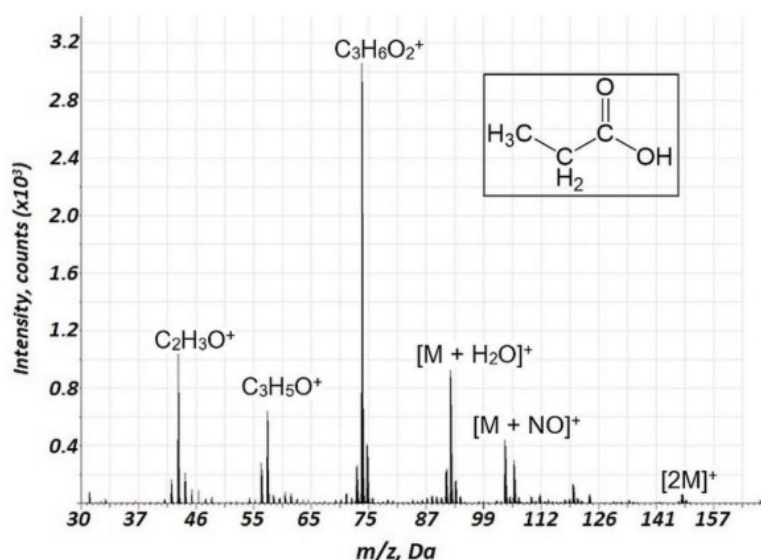


Figura 4. Espectro de masas del ácido propanoico obtenido utilizando espectrometría de masas de tiempo de vuelo con descarga luminiscente pulsada en aire (PGD-TPFMS).³¹

Este estudio nos ha servido de utilidad para observar qué fragmentos se obtendrían con el uso de descarga eléctrica, pero nos faltan datos, ya que no nos permite distinguir los isómeros de la estructura del ácido carboxílico de interés. Es por ello que debemos acudir a la espectroscopía rotacional molecular, la cual tiene la capacidad de generar información precisa sobre la estructura molecular debido a que cada isómero posee un conjunto único de constantes rotacionales que reflejan su geometría, por lo que resulta como alternativa única y específica para el campo de estudio interestelar.

Junto al estudio de las nuevas especies 2BrPA y 3BrPA, es fundamental saber qué ácidos han sido analizados para conocer y caracterizar mejor los ácidos carboxílicos y su presencia en el espacio. Por tanto, se ha llevado a cabo la recopilación de una serie de parámetros rotacionales de predicciones a través una intensa búsqueda bibliográfica sobre los ácidos más sencillos, y así introducir estos datos experimentales para predecir un espectro sintético simulado de ácidos carboxílicos. Una vez conocido cómo se estudia el modelo espectral de los ácidos y lo que hay analizado hasta ahora, se lleva a cabo la investigación del proceso teórico-experimental completo de análisis tanto espectral (abarcando un rango de 2-8 GHz) como computacional (empleando cálculos mecano cuánticos) de los ácidos de interés, aportando así un desarrollo innovador en la identificación de especies de cadena larga en el ISM.

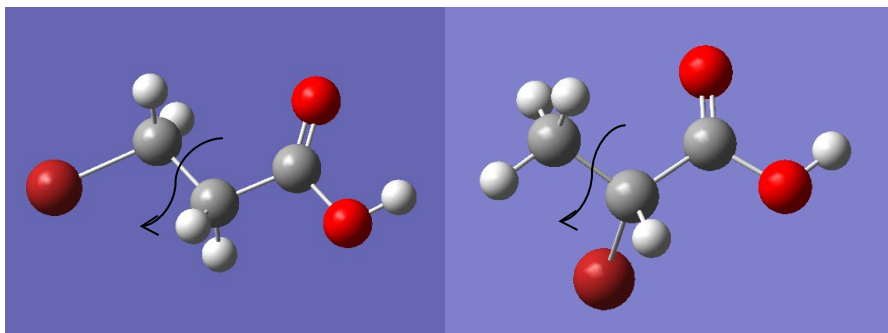


Figura 5. Confórmeros realizados en el programa Guassian 09 del 3BrPA (izda) y 2BrPA (dcha), en los cuales se marcan con una flecha las posibles fragmentaciones.

2 Fundamentos teóricos.

2.1 Espectroscopía de rotación molecular.

La espectroscopía es el estudio científico que analiza la interacción resonante entre la materia y la radiación electromagnética. En este contexto, se define como la medida de la interacción de una muestra con la luz de diferentes longitudes de onda de pertenecientes a diversas regiones del espectro electromagnético.

Las interacciones de esta radiación con la materia se clasifican en procesos de absorción y procesos de emisión, los cuales implican transiciones entre diferentes niveles o estados de energía. Para que se produzca una transición, el fotón incidente debe tener una energía igual a la diferencia energética entre los dos estados implicados. Así, la energía puede absorberse y producirse una transición a un estado excitado, lo que implica cambios en la energía electrónica, vibracional y rotacional; dando lugar a transiciones entre estos niveles de energías atómica o moleculares (ver Figura 6).³²

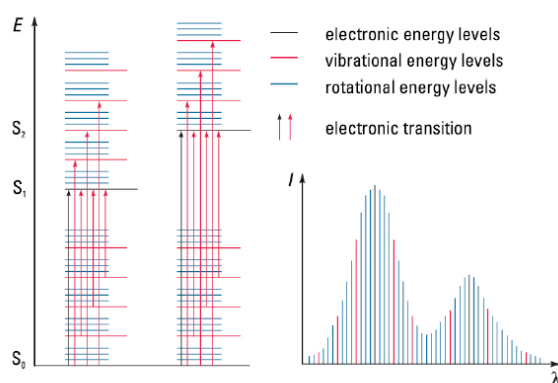


Figura 6. Transiciones electrónicas y espectros UV-VIS en moléculas.³³

Este TFG se centra en la espectroscopía rotacional, la cual abarca el estudio de las transiciones entre estados rotacionales de moléculas o complejos intermoleculares en fase gas³⁴. Esta técnica, contiene frecuencias comprendidas entre 300 MHz y 300 GHz y forman una región que se conoce

como microondas (ver Figura 7)³⁵. Las transiciones rotacionales en moléculas, por lo general, se encuentran en las regiones de IR lejano y microondas dentro del espectro. Estudiando los espectros de rotación de las moléculas, podemos determinar las longitudes de enlace e incluso ángulos de enlace en moléculas poliatómicas, y, por tanto, saber su estructura tridimensional³⁶. En cuanto a sus aplicaciones en astroquímica, la espectroscopía rotacional es esencial en la identificación de moléculas estables en el espacio interestelar, donde las condiciones gaseosas permiten la rotación libre de moléculas y el estudio de sus espectros debido a su alta resolución y precisión. Para ello, necesitamos que la molécula presente momento dipolar eléctrico permanente y que la muestra se encuentre en fase gas.³⁷

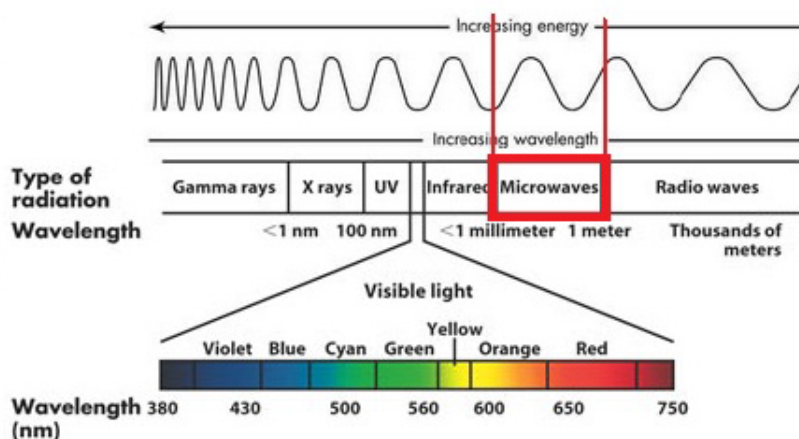


Figura 7. Rango de frecuencias en la región microondas del espectro electromagnético.³⁸

2.2 Mecánica clásica de la rotación molecular.

2.2.1 Ecuación de Schrödinger y su resolución rotacional.

El empleo de la mecánica cuántica es necesario para entender e interpretar los resultados obtenidos de la espectroscopía de rotación. La resolución de la ecuación de Schrödinger para el movimiento rotacional da información sobre las energías de los niveles de rotación y los momentos angulares, así como, las funciones de onda asociadas a esas energías y momentos a través de sus números cuánticos:

$$\hat{H}\psi = \hat{E}\psi \quad \text{Ecuación (1)}$$

Donde ψ es la función de onda del sistema, $\hat{H}$ es el operador Hamiltoniano que representa la energía total del sistema y $\hat{E}$ es la energía total del sistema. En nuestro estudio, nos centramos en la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para el movimiento de rotación, el cual establece la rotación de la molécula como un todo que da lugar a distintas orientaciones de la molécula en el espacio:

$$\hat{H}_{rot}\psi_{rot} = \hat{E}_{rot}\psi_{rot} \quad \text{Ecuación (2)}$$

A continuación, se expondrán los principios teóricos generales empleados en la espectroscopía de rotación. Para una información más detallada se puede consultar la literatura especializada.³⁹

2.2.2 Rotación de los cuerpos rígidos.

Para poder describir estos estados rotacionales, se considera una molécula diatómica en la cual los dos átomos están unidos por un enlace rígido sin poder vibrar y con las longitudes de enlace fijas³⁶. Este modelo para la rotación se denomina el modelo del rotor rígido, y con él, se aproxima que la amplitud de la vibración es pequeña comparada con la longitud del enlace (Figura 8).

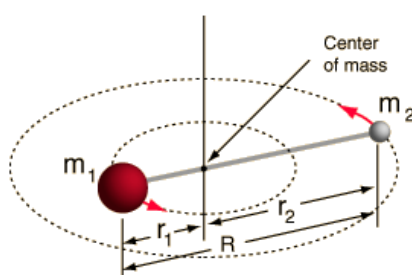


Figura 8. Rotor rígido de dos partículas.⁴⁰

La estrategia general que se adopta para discutir el espectro molecular y la información que contiene es encontrar expresiones para los niveles energéticos de las moléculas y después, calcular las frecuencias de transición aplicando las reglas de selección. A continuación, se predice la apariencia del espectro

teniendo en cuenta los momentos de transición y las poblaciones de los niveles rotacionales.

2.2.2.1 Momento de inercia.

El momento de inercia de una molécula respecto de un eje se define como la suma de las masas de los átomos que forman la molécula multiplicadas por las distancias cuadradas desde cada átomo hasta el eje de rotación correspondiente.

$$I = \sum_i m_i r_i^2 \Leftrightarrow \text{kg m}^2 \quad \text{Ecuación (3)}$$

Donde m_i es la masa de la partícula y r_i es la distancia perpendicular del átomo i desde el eje principal de rotación. El momento de inercia depende de las masas de los átomos presentes y de la geometría molecular, por lo que la espectroscopía rotacional nos aporta información sobre las distancias y ángulos de enlace.⁴¹

2.2.2.2 Tipos de trompos rotacionales.

Las propiedades rotacionales de cualquier molécula pueden ser expresadas en términos de los momentos de inercia que pasan por tres ejes perpendiculares. En general, los momentos de inercia se refieren a los ejes principales como a , b y c , siempre y cuando se cumpla que $I_c \geq I_b \geq I_a$; por tanto, los ejes se establecen cumpliendo este criterio.⁴¹

Así, las moléculas se pueden clasificar en cuatro grupos dependiendo de la magnitud de los tres momentos de inercia:

- Lineales: presentan un solo momento de inercia (el que pasa por el eje principal de la molécula) y es igual a cero. Válidos para grupos puntuales como C_{∞} y $D_{\infty h}$. Ejemplos: CO_2 , OCS , HCl y $\text{HC}\equiv\text{CH}$.

$$I_B = I_c \quad I_a = 0$$

- Trompos esféricos: presenta los tres momentos de inercia iguales. Válido para grupos puntuales como O_h , T_d o I_h . Ejemplos: CH_4 , SiH_4 y SF_6 . Estas moléculas al tener momento dipolar eléctrico igual a cero, son inactivas en microondas (MW).

$$I_B = I_c = I_A$$

- Trompos simétricos: presenta dos momentos de inercia iguales entre sí y diferentes al tercero. El único eje de la molécula es su eje principal. Válido para grupos puntuales con eje C_n ($n > 2$) o eje S_4 . Hay dos tipos:

Prolate: el eje principal de simetría se ubica en el eje a . Presenta forma de elipsoide alargado y tiene un semieje largo distinto (a) y dos semiejes cortos (b y c iguales). Ejemplo: cloroformo (CH_3Cl).

$$I_B = I_c > I_A$$

Oblate: el eje principal de simetría se ubica en el eje c . Presenta forma de elipsoide achatada y tiene dos semiejes largos iguales (a y b) y un semieje corto distinto (c). Ejemplo: benceno (C_6H_6).

$$I_A = I_B < I_c$$

- Trompos asimétricos: presentan tres momentos de inercia distintos, es decir, los tres semiejes diferentes. Válido para grupos puntuales con C_n ($n \leq 2$). Ejemplos: H_2O , H_2CO y CH_3OH . En este TFG nos centraremos en este grupo.

$$I_A < I_B < I_c$$

2.3 Hamiltoniano de rotación: niveles de energía.

La expresión clásica de la energía cinética rotacional de un cuerpo que presenta tres ejes principales es la siguiente:

$$H = E = \frac{1}{2}I_A\omega_A^2 + \frac{1}{2}I_B\omega_B^2 + \frac{1}{2}I_C\omega_C^2 \quad \text{Ecuación (4)}$$

Como el momento angular sobre el eje a es $L_A = I_A\omega_A$, se sustituye y se llega a la expresión mecano cuántica del operador Hamiltoniano:

$$\hat{H} = \frac{\hat{L}_A^2}{2I_A} + \frac{\hat{L}_B^2}{2I_B} + \frac{\hat{L}_C^2}{2I_C} \quad \text{Ecuación (5)}$$

Siendo L_A , L_B y L_C los operadores del momento angular. Una vez llegamos a esta ecuación clave, podemos describir los niveles de energía rotacionales de los diferentes tipos de rotores.

Los niveles de rotación de los sistemas mencionados en el apartado anterior, están degenerados $2J+1$ a causa de la proyección del vector momento angular de rotación sobre el eje de simetría. Aparece otro número cuántico K para etiquetar la degeneración ($K = 0, 1, 2 \dots J$). La resolución de valores propios se expresa de la siguiente manera:

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

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

La primera expresión está referida al trompo simétrico prolato y la segunda al oblate, donde A , B y C son las constantes de rotación, que se corresponden con:

$$A = \frac{h}{8\pi^2 I_A} ; B = \frac{h}{8\pi^2 I_B} ; C = \frac{h}{8\pi^2 I_C} \quad \text{Ecuación (6)}$$

Siendo J y K los números cuánticos de rotación.

Para los trompos asimétricos, donde ($A > B > C$), la ecuación de Schrödinger no tiene una solución exacta, pero es posible su resolución por combinación lineal de ecuaciones para los trompos prolate y oblate, considerándose como intermedio entre ambos y pudiéndose construir un diagrama de correlación para sus niveles de energía (Figura 9).

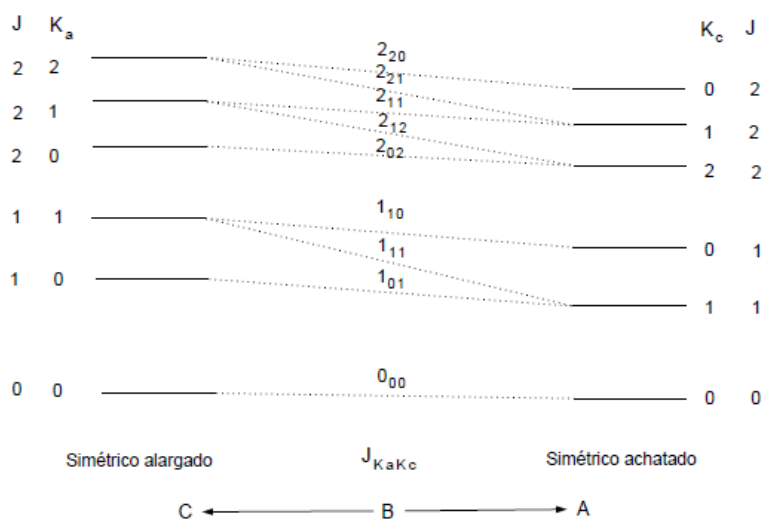


Figura 9. Diagrama de correlación para trompos prolate (izqda) y oblate (dcha).⁴²

Los niveles se designan según el valor de J y valores del valor absoluto de K de los estados del trompo simétrico y se resuelve la degeneración de los niveles asociada a K . Como podemos ver en la figura anterior, para un J determinado, los niveles de K_a aumentan al subir de energía para un trompo simétrico prolate; sin embargo, para un trompo simétrico oblate, para un J determinado, los niveles de K_c disminuyen al subir en energía. Así, se designan los niveles para: $|K_a| < K < |K_c|$.

2.4 Reglas de selección y espectros rotacionales.

Las reglas de selección para transiciones rotacionales de moléculas poliatómicas implican que la molécula tenga momento dipolar eléctrico permanente. Es decir, para que la molécula dé un espectro rotacional puro debe ser polar⁴¹, por lo que su momento dipolar debe ser distinto de cero, $\mu_0 \neq 0$, así que no se cumple para moléculas de trompo esférico, trompo simétricas oblate y lineales simétricas.⁴²

Las reglas de selección se obtienen resolviendo la integral del momento dipolar de transición:

$$\int \psi'^* \mu \psi'' d\tau = \langle J', M_J' | \mu | J'', M_J'' \rangle \neq 0 \quad \text{Ecuación (7)}$$

Donde $\mu \neq 0$ es el momento dipolar permanente, ψ son las funciones de onda de rotación de la molécula, J' se refiere al estado vibracional superior y J'' al estado vibracional inferior. Las reglas de selección para los números cuánticos J y M_J son:

- $\Delta J = 0, \pm 1$; es la conservación del momento angular
- $\Delta M_J = 0, \pm 1$; solo tiene sentido en presencia de un campo externo.

Para las moléculas trompo-asimétricas, en cuanto al momento de transición hay que considerar los números cuánticos J , K_a y K_c que dan lugar a tres posibles transiciones (ver Figura 10):

- Transición tipo a (para $\mu_a \neq 0$):

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad \Delta K_a = 0, \pm 2, \pm 4 \dots \quad \Delta K_c = \pm 1, \pm 3, \pm 5 \dots$$

- Transición tipo b (para $\mu_b \neq 0$):

$$\Delta J = \pm 1 \quad \Delta K_a = \pm 1, \pm 3, \pm 5 \dots \quad \Delta K_c = \pm 1, \pm 3, \pm 5 \dots$$

- Transición tipo c (para $\mu_c \neq 0$):

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad \Delta K_a = \pm 1, \pm 3, \pm 5 \dots \quad \Delta K_c = 0, \pm 2, \pm 4 \dots$$

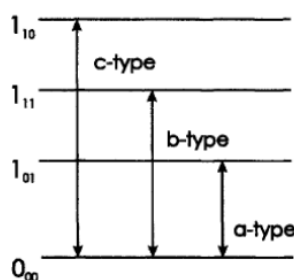


Figura 10. Transiciones de tipo a, b y c de los trompos asimétricos:

$$J', K'_a, K'_c \leftarrow J'', K''_a, K''_c. ^{43}$$

Por último, para describir el espectro de rotación, tenemos en cuenta las reglas de selección y la aproximación del rotor rígido para moléculas diatómicas y lineales:

$$F(J + 1) - F(J) = \nu = 2B (J + 1) \quad \text{Ecuación (8)}$$

El espectro de rotación consiste en una serie armónica de líneas (espaciado constante) de frecuencias $2B, 4B, 6B, \dots$ que se puede observar en la Figura 11.

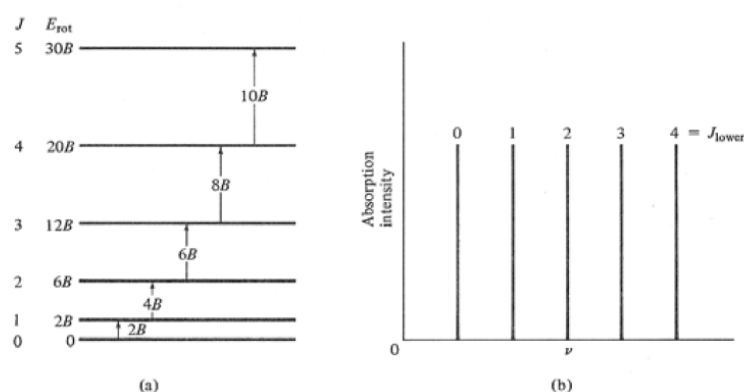


Figura 11. (a): Niveles de energía de un rotor rígido diatómico con transiciones permitidas. (b): Espectro de absorción de un rotor.⁴³

Como la separación entre líneas contiguas no es constante, existe un ligero decrecimiento del espaciado a medida que J' crece, ya que las moléculas no son rotores rígidos, por lo que su rotación está restringida a los efectos de la distorsión centrífuga, para el modelo de un rotor semirrígido se cumple:

- Los enlaces son “elásticos”: cuanto más rápido rote la molécula ($\uparrow J$), mayor es la fuerza centrífuga que alarga el enlace.
- El alargamiento del enlace está impedido por la fuerza restauradora caracterizada por la constante de fuerza k (ley de Hooke).

Estas alteraciones estructurales existentes en todo movimiento de rotación obligan a considerar un modelo semirrígido:

$$E_{\text{rot}} = F(J) = BJ(J + 1) - D_J J^2(J + 1)^2 \quad \text{Ecuación (9)}$$

Donde el parámetro D_J es la constante de distorsión centrífuga. Es elevada cuando el enlace se estira fácilmente. La molécula al alargar el enlace necesita realizar un gasto de energía que se realiza a costa de la energía de rotación. Luego, a la ecuación (9) se le añade el término para la distorsión centrífuga:

$$\nu = F(J + 1) - F(J) = 2B (J + 1) - 4D_J (J + 1)^3$$

Ecuación (10)

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

Ecuación (11)

En la ecuación (11), el último término se corresponde a parte de las transiciones en $J+1$ componentes cuya separación crece con K^2 .

2.5 Acoplamiento de cuadrupolo nuclear.

Las moléculas que se estudian en este trabajo, el 2BrPA y el 3BrPA, contienen en su estructura un átomo de Br. Este átomo contiene dos isótopos principales, ^{79}Br y ^{81}Br , ambos con espín nuclear⁴⁴ $I = \frac{3}{2}$. Como poseen espín mayor que $\frac{1}{2}$, poseen una distribución de carga no esférica presentando un momento cuadrupolo nuclear (Q), lo que genera una estructura hiperfina⁴⁵ en los espectros de microondas. Esto se traduce en múltiples señales para una misma transición rotacional, en lugar de una única línea, debido al desdoblamiento de cada transición rotacional en el espectro de rotación molecular.

La interacción entre el momento cuadrupolo nuclear (Q)⁴⁶ del átomo y el gradiente del campo eléctrico de la molécula en la posición de dicho núcleo, produce un acoplamiento de momento angular de espín (I) y de rotación (J) generando una división del nivel de energía rotacional. Este efecto lleva a describir un nuevo número cuántico de momento angular total F :

$$F = J + I$$

Ecuación (12)

El cual puede tomar valores entre:

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

Las constantes de acoplamiento de cuadrupolo nuclear son muy sensibles al entorno eléctrico cerca del cuadrupolo y a la orientación de los ejes de inercia. Por eso, las constantes de acoplamiento cuadrupolar sirven para la identificación inequívoca de conformeros con constantes de rotación similares⁴⁷, que es lo que nos interesa en el presente TFG.

3 Cálculos computacionales.

La Química Computacional es una rama de la Química que estudia cuantitativamente los sistemas químicos sin acudir a la experimentación, es decir, complementándola, desarrollando teorías y modelos que intenten describir el comportamiento de estos sistemas. En nuestro caso, para el campo de la Química Interestelar⁴⁸ las metodologías teóricas tienen un gran valor predictivo al ser la única alternativa posible ante la dificultad de realizar experimentos.

Dentro de la Química Computacional existen dos grandes categorías: la Mecánica Molecular (MM) y la Mecánica Cuántica (MC). Esta última es una rama que se ocupa del estudio de las propiedades electrónicas de los sistemas basándose en la resolución de la ecuación de Schrödinger. La MC emplea distintos métodos, como el *ab initio*⁴⁹, que se basan únicamente en constantes universales, sin necesidad de datos experimentales. Entre ellos cabe mencionar el método de *Hartree-Fock* (HF), que aproxima la repulsión electrónica de forma promediada y se utiliza para calcular geometrías y energías relativas de conformaciones pequeñas (menor de 100 átomos) debido a que los cálculos más avanzados son costosos. Por otro lado, los métodos *post-HF*⁴⁹ incorporan la correlación electrónica (variacionales, perturbativos o acoplados) y dentro de este tipo de métodos destaca el de *Møller-Plesset* o *MP2*, el cual es preciso para estados de transición y radicales libres, aunque está limitado a sistemas con menos de 50 átomos.

Otro método como la *Teoría del Funcional de la Densidad* (DFT) está basado en la densidad electrónica (ρ) como funcional de la energía del estado fundamental. Uno de los funcionales más utilizados es el *B3LYP*⁵⁰, y consta de un híbrido que equilibra precisión y costo. Sus aplicaciones son el ajuste de estructuras moleculares, energías de enlace y espectros electrónicos. Como limitaciones, este modelo no tiene en cuenta las interacciones de largo alcance.

Para completar un cálculo computacional de este tipo, a parte del método se acoplan a él unas funciones de base que han de elegirse. Estas funciones

matemáticas aproximan las funciones de onda utilizando combinación de funciones que describen orbitales atómicos. Las bases de Pople son muy utilizadas como, por ejemplo: *STO-3G*, *6-31G* y *6-311G*⁵¹. A veces, según el interés, se añaden las funciones de polarización que moldean mejor las densidades electrónicas en entornos moleculares y también es posible añadir funciones difusas, que se extienden a regiones espaciales más alejadas del núcleo⁴⁹.

Para este trabajo se ha empleado el conjunto de bases B3LYP-GD3(BJ)/Def2-TZVP, lo que representa una combinación de un funcional de la DFT (B3LYP) con una corrección de dispersión (GD3(BJ)) y una base de orbitales gaussianos (Def2-TZVP). Es buena para estructuras moleculares orgánicas que emplean un átomo pesado como el bromo, así que el uso de bases de orbitales con pseudopotenciales efectivos⁵² como el Def2-TZVP (*Triple-Zeta Valence plus Polarization*)⁵³ son una excelente elección, ya que simplifican el tratamiento de electrones internos y abarcan un estudio más preciso para cálculos detallados.

5 Metodología experimental.

5.1 Procedimiento de análisis.

El conjunto de programas utilizados en este estudio consta del paquete SPFIT/SPCAT de Pickett⁵⁴, que es la herramienta más utilizada actualmente para llevar a cabo el análisis de espectros rotacionales de alta resolución y para su predicción, especialmente en bases de datos de espectroscopia para aplicaciones astrofísicas, como es este caso. Presenta la ventaja de que un solo paquete permite abordar problemas moleculares muy diversos y un funcionamiento de forma muy rápida.

El primero, llamado SPFIT, se utiliza para ajustar las frecuencias de las transiciones asignadas a los parámetros de un hamiltoniano modelo. Toma como punto de partida los parámetros moleculares como las constantes rotacionales y los momentos dipolares previamente calculados. Este programa permite realizar un ajuste de mínimos cuadrados por la asignación de las transiciones rotacionales con las frecuencias experimentales, de manera que se pueden obtener valores experimentales de constantes rotacionales y de distorsión centrífuga. El segundo programa llamado SPCAT, se utiliza para predecir frecuencias e intensidades a partir de los parámetros ajustados/calculados y proporciona acceso a frecuencias de transición, intensidades y anchos de línea, así como números cuánticos asociados a cada transición.⁵⁴ Haciendo uso del SPFIT y SPCAT podemos predecir espectros experimentales para identificar especies y determinar propiedades moleculares.

En el SPCAT se requieren archivos con extensión “.int” y “.var”. En el archivo “.int” introducimos la función de partición rotacional que se calcula a la temperatura rotacional de trabajo, los valores de las componentes de momento dipolar μ_a , μ_b y μ_c , además del valor de frecuencia máxima de predicción. El archivo “.var” se requiere de las constantes de rotación A , B y C

calculadas/ajustadas, las constantes de distorsión centrífuga y otras constantes espectroscópicas específicas como las constantes de acoplamiento cuadrupolar.

Para ajustar un espectro, se necesita utilizar el SPFIT y preparar los inputs “.par” y “.lin”. El archivo con extensión “.par” es similar al “.var” mencionado anteriormente, ya que en él se realiza el ajuste y es donde se modifican los parámetros espectroscópicos. En el archivo “.lin” introducimos las transiciones rotacionales con sus números cuánticos, acompañadas de su frecuencia experimental y el error estándar relativo. Una vez se introducen todos estos datos en los inputs se ejecuta el programa SPFIT mediante el empleo de *Símbolo del sistema* o *Windows PowerShell*. El output se crea en un archivo con extensión “.fit” donde podemos encontrar el resultado del ajuste y los errores calculados para cada una de las transiciones y asociados a las constantes. En este trabajo se ha utilizado el paquete AABS (*Assignment and Analysis of Broadband Spectra*) de Z. Kisiel⁵⁵, en el cual encontramos dos programas: el ASCP, un programa gráfico para poder visualizar las predicciones espectrales introducidas del SPCAT y el SVIEW, un programa que se utiliza para visualizar el espectro experimental.

5.2 Instrumentación.

En este trabajo se ha utilizado el espectrómetro de microondas de banda ancha con transformada de Fourier y pulso “Chirped” (CP-FTMW)⁵⁶ para estudiar las transiciones rotacionales del monómero de los ácidos 2BrPA y 3BrPA gracias a la adquisición del espectro de rotación de cada especie molecular.

El CP-FTMW emplea un pulso de microondas de banda ancha, en el cual se emite cada pulso cubriendo un amplio rango de frecuencias de una sola vez (2-8 GHz). Este pulso excita las moléculas en sus niveles rotacionales y se recoge la señal de emisión molecular en el dominio del tiempo y se transforma mediante una Transformada de Fourier (FT) en el dominio de frecuencias.

En este sistema, el AWG (*Arbitrary Waveform Generator*) es el encargado de generar el impulso “Chirped” de microondas y conectado a este le sigue una cadena compuesta por una serie de amplificadores (TWT) que intensifican la potencia de la señal. A continuación, este pulso amplificado se transmite a través de una antena de bocina de emisión hacia la cámara de vacío de haz molecular. En esta cámara se produce la interacción entre el pulso de microondas amplificado y la muestra molecular expandida supersónicamente. Esta interacción hace que las moléculas emitan radiación a sus frecuencias características dentro de la región del intervalo de barrido (2-8 GHz) y la señal emitida que se recoge tras la excitación se conoce como decaimiento de inducción libre (FID), la cual se detecta con una antena de recepción al otro extremo de la cámara. Acto seguido, la señal se recoge y se registra en el dominio temporal por un osciloscopio digital (*Digital Phosphor Oscilloscope*) donde mediante una FT se transforma en el dominio de frecuencias, obteniendo así el espectro de 2 a 8 GHz completo. El esquema del funcionamiento general del instrumento se puede observar en la Figura 12.

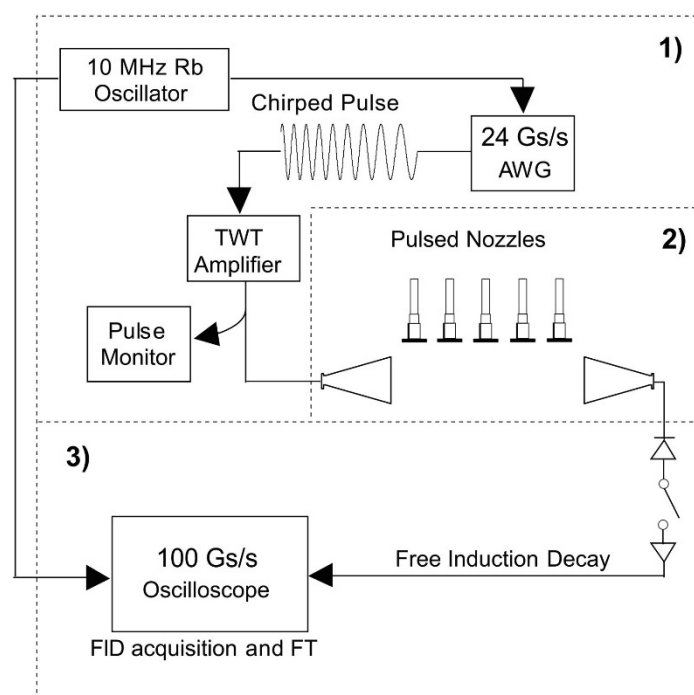


Figura 12. Esquema del espectrómetro de banda ancha CP-FTMW de 2-8 GHz dividido en 3 partes: 1) Generación y amplificación de pulsos; 2) Cámara de alto vacío y sistema de inyección; 3) Amplificación y detección de FID. ⁵⁷

Por otro lado, el sistema de introducción de muestra consta de un recipiente metálico en el que se coloca la muestra, el cual tiene un pequeño orificio llamado tobera o “nozzle” que se conecta a una válvula. Dicha válvula abre la tobera para permitir que la muestra sea arrastrada por un gas portador inerte, en nuestro caso neón (Ne), a presiones alrededor de 3 bares hacia la cámara de expansión de alto vacío ($P \approx 10^{-5}$ bar). Este fuerte cambio de presión en condiciones adiabáticas da lugar a una expansión supersónica que favorece un jet frío ($T_{\text{rot}} \approx 1\text{-}2$ K) de baja densidad molecular. De este modo, la expansión supersónica favorece la población de los niveles rotacionales más bajos originando un espectro con mayor simplicidad espectral y reduciendo el número de colisiones intermoleculares.

Debido a la disposición entre el sistema de introducción (cavidad superior) y las dos antenas en posición perpendicular (extremos) como se visualiza en la Figura 13, las transiciones no presentarán desdoblamiento Doppler, pero aumentará ligeramente el ensanchamiento de línea ($\text{FWHH} \approx 10$ kHz y un error de la medida ± 10 kHz) en comparación a una posición lineal entre ambas partes del instrumento.



Figura 13. Espectrómetro CP-FTMW de la Facultad de Ciencias de la UVa.

5.3 Condiciones experimentales.

La espectroscopía de rotación se desarrolla en fase gaseosa, por lo que es necesario evaporar las muestras que se desean medir. El ácido 2-bromopropanoico (CAS: 598-72-1, 25 g, pureza > 98.0%, $T_{eb} = 205^{\circ}\text{C}$) es una muestra comercial líquida amarillenta, que una vez introducida en el recipiente del nozzle, se calienta a una temperatura de 70°C hasta que se evapora. De manera similar, el 3-bromopropanoico (CAS: 590-92-1, 25 g, pureza > 98.0%, $T_{eb} = 142^{\circ}\text{C}$) es una muestra sólida, en forma de polvo blanquecino, que se calienta a 80°C antes de ser inyectada en la cámara de vacío. A continuación, se espera a que las condiciones de presión en el interior de la cámara vuelvan a ser óptimas para obtener un vacío adecuado. Una vez termina el tiempo de espera, se empieza a registrar el espectro durante 24 horas para obtener finalmente el espectro de rotación de interés.

6 Resultados y discusión.

6.1 Capítulo I: Espectroscopía de ácidos carboxílicos.

Con el objetivo de simular un espectro sintético de rotación, se ha recopilado una serie de parámetros espectroscópicos como constantes rotacionales, de distorsión centrífuga y momentos dipolares, correspondientes a los ácidos carboxílicos que pueden estar presentes en el ISM. Para ello, se han seleccionado los ácidos que han sido analizados, tanto detectados como no detectados, de uno a cuatro átomos de carbono; así como algunos derivados insaturados con dobles enlaces. Esta búsqueda bibliográfica que se muestra a lo largo de este capítulo tiene el fin de explicar la variabilidad de especies químicas que se han llegado a identificar en el laboratorio por medio de esta técnica espectroscópica y que son necesarias para la detección de futuras especies. A continuación, se muestran los resultados experimentales bibliográficos de estas moléculas, las cuales han sido agrupadas de la siguiente manera:

- Ácidos detectados: con 1 carbono (ácido fórmico), con 2 carbonos (ácido acético y metil formato) y con 3 carbonos (metil acetato y etil formato).
- Ácidos no detectados: con 3 carbonos (ácido propanoico), con 3 carbonos y doble enlace (ácido acrílico y vinil formato), con 4 carbonos (etil acetato) y con 4 carbonos y doble enlace (vinil acetato).

La recopilación bibliográfica sobre el análisis espectroscópico de ácidos carboxílicos es crucial para construir un espectro sintético, ya que la bibliografía nos proporciona parámetros rotacionales esenciales para modelar el espectro de rotación. Además, podemos extraer datos sobre efectos conformacionales, ya que los ácidos carboxílicos pueden presentar múltiples conformeros con distintas constantes rotacionales. Sin una base sólida de datos previos analizados, la identificación de COM's en el espacio sería mucho más compleja, por lo que la recopilación de trabajos previos nos permite establecer criterios

de búsqueda y optimizar tiempo y recursos, llegando incluso a brindar referencias sólidas para interpretar resultados y aportar nuevas ideas sobre el estudio de ácidos carboxílicos en el ISM.

De esta manera, se realizará en primera instancia el espectro sintético de ácidos carboxílicos detectados en el rango de 75 a 110 GHz con la idea de simularlo en una de las fuentes más ricas en abundancia de este tipo de moléculas, como lo es Orión, la nube molecular mencionada en la introducción de este TFG. Se introducen los datos experimentales recogidos de las siguientes tablas bibliográficas en programas de ajuste SPFIT/SPCAT⁵⁴, y después se generan los archivos correspondientes en los cuales se recogen las frecuencias asignadas a las transiciones rotacionales del espectro de la especie correspondiente.

Ácidos = 1 carbono

Ácido fórmico (HCOOH)

Es el ácido carboxílico más simple y tiene dos isómeros dependiendo si los dos átomos de hidrógeno están en posición *cis* o *trans* entre sí. Su geometría es plana debido a la deslocalización de los electrones π a lo largo de la cadena. Ambos conformeros presentan simetría C_s y son rotores asimétricos prolata. El *trans* es su conformero más estable y su estabilidad se debe a la alta barrera energética que impide su conversión espontánea al conformero *cis* en condiciones típicas de las nubes moleculares frías. El conformero *cis* es menos estable y solo ha sido detectado en regiones con alta radiación ultravioleta como en la Barra de Orión¹¹ donde un mecanismo de “fotoswitching” podría inducir su conversión a partir del conformero *trans*. El ácido fórmico ha sido detectado mediante transiciones por debajo de 1 THz usando técnicas de espectroscopía de microondas (región submilimétrica⁵⁸, Tabla 2), y también presenta características debido a los modos vibracionales asociados al grupo carboxílico, por lo que la espectroscopía infrarroja lejana (FTIR)⁵⁸ también juega papel en su detección.

Tabla 2. Constantes rotacionales y distorsión centrífuga de las especies *trans* y *cis* del ácido fórmico.

Ácido fórmico ⁵⁸		
Constantes de rotación (MHz)	t-HCOOH	c-HCOOH
A	77512.2354(11)	86461.6235(22)
B	12055.10645(19)	11689.18453(44)
C	10416.11512(19)	10283.99637(50)
Constantes de distorsión centrífuga (KHz)		
Δ_J	9.99603(23)	8.35515(97)
Δ_{JK}	-86.2486(20)	-71.4412(43)
Δ_K	1702.447(15)	2361.672(46)
δ_J	1.948815(32)	1.41773(10)
δ_K	42.7318(48)	40.747(47)
Momentos dipolares (D)		
μ_a	1.396	2.650
μ_b	0.260	2.710
μ_c	0.000	0.000

Ácidos = 2 carbonos

Ácido acético (CH₃COOH)

El ácido acético es una molécula asimétrica oblate y puede adoptar dos estructuras isoméricas, el conformero más estable de menor energía (por tanto, mayor probabilidad de detección en el ISM) *trans*⁵⁹ y el conformero *cis* de mayor energía. Ambos, pertenecen al grupo de simetría C_s y poseen una geometría molecular plana en el grupo carboxilo en la que la disposición del ángulo del H unido al -COO- los diferencia. El ácido acético se detectó mediante espectroscopía de rotación en varias regiones de formación estelar, principalmente en Sgr B2²² y en Orión KL²³ sugiriendo su formación en entornos importantes con temperaturas y densidades altas. Sin embargo, en la información disponible, no se especifica cuál de los dos conformeros fue identificado en dichas detecciones. Pese a esto, es común que las investigaciones espectroscópicas se centren en el conformero *trans* debido a su mayor estabilidad energética. Así, suponemos este conformero en el análisis de las frecuencias realizado para el espectro rotacional entre 8 y 400 GHz (Tabla 3)⁶⁰, el cual permite una predicción precisa de todas las líneas intensas en la región milimétrica. Además, la detección de sus estados vibracional fundamental y primeros estados excitados ($\nu_t = 1, 2$)²⁴ han permitido entender

gran parte de las líneas que no habían sido identificadas en regiones como fuentes ricas en sustancias químicas.

Tabla 3. Parámetros moleculares para el estado fundamental del *trans* ácido acético.

Ácido acético ⁶⁰	
Constantes de rotación (MHz)	t-CH ₃ COOH
<i>A</i>	11335.5814
<i>B</i>	9478.7335
<i>C</i>	5324.9958
Constantes de distorsión centrífuga (KHz)	
Δ_J	4.3766
Δ_{JK}	4.034
Δ_K	2.863
δ_J	1.7755
δ_K	6.566
Momentos dipolares (D)	
μ_a	0.860
μ_b	1.470
μ_c	0.000

Metil formato (HCOOCH₃)

Es el éster más sencillo, con geometría asimétrica prolata (grupo puntual C_s) posee un grupo funcional éster derivado del ácido fórmico y un grupo metilo responsable de varios modos de rotación y vibración, ya que presenta un enlace C=O con un momento dipolar que lo hace visible en la espectroscopía de infrarrojo⁶¹, así como otros modos vibracionales de *stretching* por cada enlace representativo de su estructura. Se trata de una de las moléculas responsables de muchas transiciones rotacionales en el espacio, detectándose más de 500 líneas en el estado fundamental desde su descubrimiento interestelar en 1975 en la fuente Sgr B2⁶² y su formación en núcleos calientes de nubes como Orión KL¹⁸, lo cual todo esto lleva a un espectro rotacional denso. El espectro rotacional del metil formato se caracteriza por tener dos tipos de simetrías (simetría A y E) en referencia a los estados rotacionales del grupo metilo, debido a la torsión interna de este alrededor del enlace C-O y el acoplamiento con la rotación global de la molécula. En el espectro sintético que hemos realizado figura la simetría del estado A, ya que es más sencilla de interpretar y los datos espectroscópicos recopilados en la Tabla 4 con frecuencias entre 0,9 y 250 GHz.

Tabla 4. Parámetros moleculares para el estado fundamental del metil formato.

Metil formato ⁶³		
Constantes de rotación (MHz)	Simetría A	Simetría E
<i>A</i>	19982.2389(499)	19982.21949(685)
<i>B</i>	6914.01332(138)	6914.05985(338)
<i>C</i>	5304.47963(129)	5304.5094(333)
Constantes de distorsión centrífuga (KHz)		
Δ_J	6.0589(164)	6.0600(862)
Δ_{JK}	-21.2897(423)	-21.443(155)
Δ_K	79.133(154)	81.68(148)
δ_J	1.87101(188)	1.90756(414)
δ_K	3.9508(619)	3.276(131)
Momentos dipolares (D)		
μ_a	1.630	
μ_b	0.680	
μ_c	0.000	

Ácidos = 3 carbonos

Metil acetato (CH₃COOCH₃)

Posee una geometría aproximadamente plana con un tipo de rotor asimétrico prolata y el desafío de analizar el espectro del metil acetato consiste en la rotación de dos grupos metilo (-CH₃) no equivalentes con uno de baja barrera y otro de barrera intermedia, como se puede ver en la Figura 15. Tiene una gran cantidad de transiciones rotacionales pertenecientes a las cinco especies de simetría A, E₁, E₂, E₃ y E₄ (Figura 14) las cuales fueron detectadas en el año 2013 en la región IRc2 de la nebulosa de Orión²¹, por lo que su espectro rotacional ha sido estudiado extensivamente con el CP-FTMW⁶⁴ y en el rango milimétrico. Estas especies de simetría surgen de las interacciones entre la rotación general de la molécula y las rotaciones internas de los dos grupos metilo (producen desdoblamientos adicionales al espectro), así como la interacción de estos metilos entre sí, lo cual estas posibles barreras de torsión afectan a su espectro rotacional introduciendo complicaciones en la asignación de sus líneas espectrales y el ajuste de parámetros espectroscópicos. Por esta razón, no se incluirá al espectro sintético.

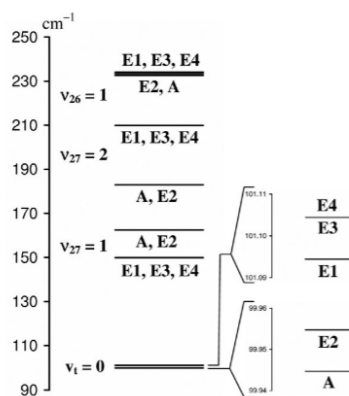


Figura 14. Los niveles de energía más bajos para el metil acetato en $J=0$ con sus especies de simetría. Para el estado fundamental ($v_1=0$) se muestra la energía del punto cero y las cinco especies de simetría a la derecha.⁶⁴

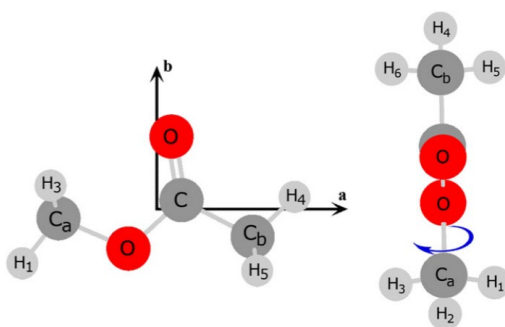


Figura 15. Geometría del metil acetato con la vista desde el eje c (izda) y b (dcha) positivo.⁶⁵

Etil formato (HCOOCH2CH3)

Es un éster derivado del ácido fórmico y presenta rotación alrededor del enlace simple entre el grupo formilo (HCOO-) y el grupo etilo (-CH2CH3). Por ello, presenta dos tipos de confórmeros: el *anti*, que fue detectado en 2009 en la fuente SgrB2²⁰ (la emisión del confórmero *gauche* fue muy débil como para ser detectada claramente en dicho estudio) y, por otro lado, el *gauche* que fue hallado por primera vez en el año 2013 en Orión²¹ (ambos confórmeros fueron identificados a través de 52 líneas espectrales claras para el *anti* y 38 para el *gauche*). Este último es el isómero que nos interesa en este apartado debido a la fuente seleccionada. El confórmero *anti*, se corresponde al mínimo de energía (más estable), el cual posee una forma esquelética plana, mientras que el confórmero *gauche* se produce principalmente por una rotación fuera del plano del grupo etilo alrededor del enlace O-C. Ambos tienen el grupo etilo (-CH2CH3) en *cis* respecto al átomo de oxígeno más alejado, lo que significa que

los átomos o grupo de átomos están en el mismo lado de la molécula (Figura 16). El siguiente estudio del etil formato se ha centrado en el rango ondas submilimétricas y las constantes espectroscópicas determinadas en su estudio (Tabla 5) han permitido predecir numerosas transiciones para cada conformero:

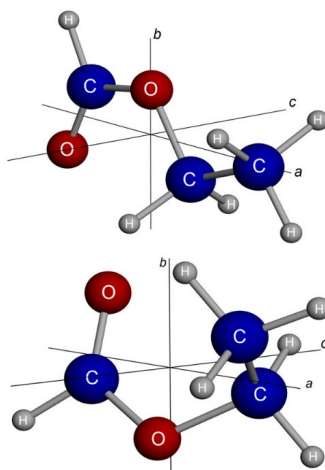


Figura 16. Geometrías de los conformeros trans (arriba) y el gauche (abajo) del etil formato.⁶⁶

Tabla 5. Parámetros espectroscópicos para ambos conformeros basados en el estado fundamental vibracional del etil formato.

Etil formato ⁶⁶		
Constantes de rotación (MHz)	Anti	Gauche
A	17746.68029(297)	9985.58184(298)
B	2904.733015(169)	3839.60988(99)
C	2579.148290(182)	3212.86762(87)
Constantes de distorsión centrífuga (KHz)		
Δ_J	0.06243410(268)	5.93910(91)
Δ_{JK}	-3.48608(285)	-32.3373(38)
Δ_K	51.3539(120)	78.7548(167)
δ_J	0.1017021(129)	2.00186(36)
δ_K	-0.9852(33)	7.1777(187)
Momentos dipolares (D)		
μ_a	1.850	1.440
μ_b	0.690	1.050
μ_c	0.000	0.250

A continuación, se recoge la predicción del espectro sintético de cinco de los ácidos carboxílicos, el t-fórmico (amarillo), el c-fórmico (violeta), el t-acético (azul), el metil formato (verde) y, por último, el *gauche* etil formato (rosa); distribuidos de manera en que se asocia a cada especie un color correspondiente a las líneas de las frecuencias y transiciones asignadas, señaladas en la parte superior del programa. A primera vista (Figura 17), si fijamos intensidades de línea bajas podemos empezar a visualizar que predomina el *trans* ácido fórmico en el espectro. Estas transiciones mayoritarias se corresponden con las de tipo *a*, aunque también podemos encontrar en menor proporción las de tipo *b*, lo esperado con respecto a sus valores de componentes de momento dipolar (ver Tabla 2). Por otro lado, el etil formato se destaca debido a que aparece en zonas específicas del espectro, con dos líneas muy intensas a 102.989 GHz y a 100.375 GHz, ambas de tipo *a*. En cuanto a los demás, a nivel global (Figura 18), cada ácido sigue un patrón de separación de líneas muy definido, por lo que se puede identificar de manera asequible en el espectro completo.

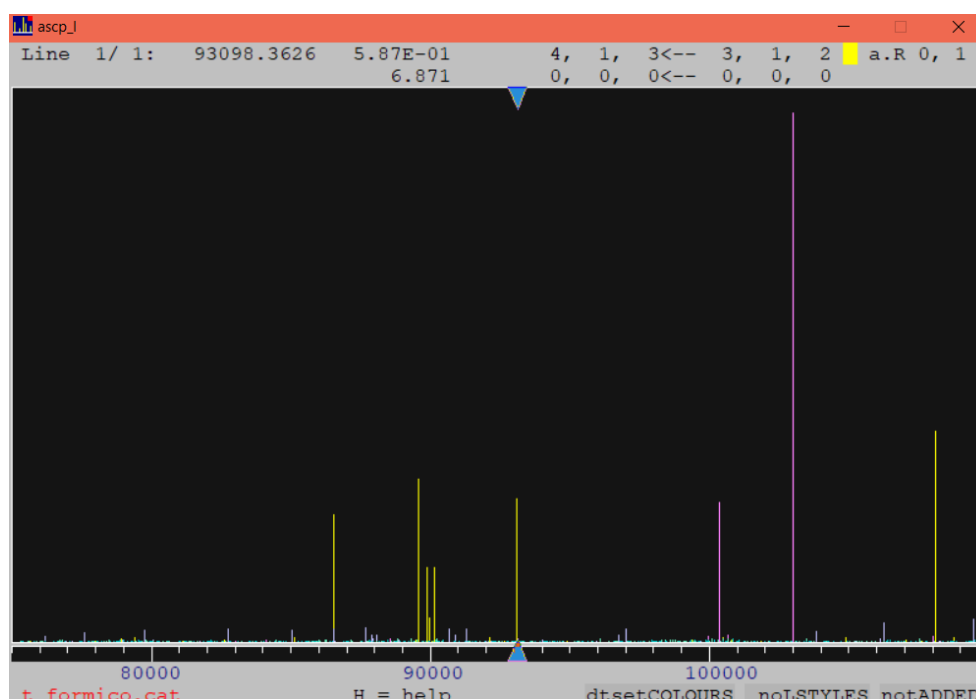


Figura 17. Espectro sintético ampliado de ácidos carboxílicos detectados de 75 a 110 GHz.

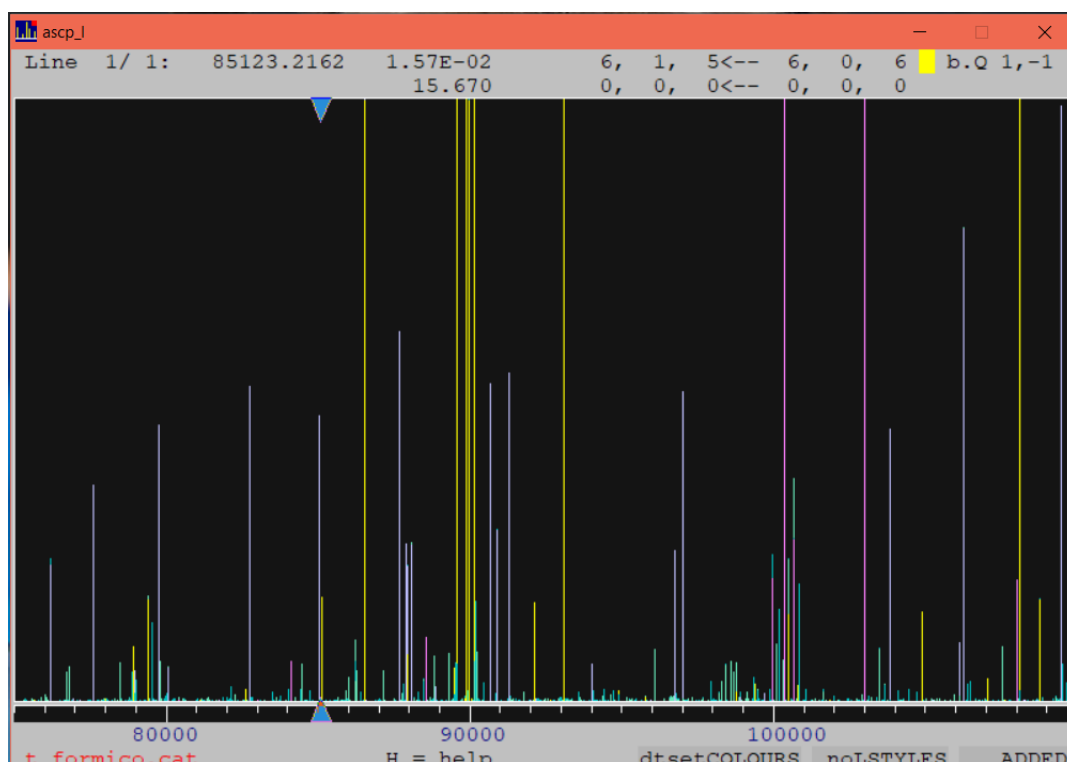


Figura 18. Espectro rotacional sintético de ácidos carboxílicos detectados de 75 a 110 GHz.

En cuanto a los ácidos no detectados, se lleva a cabo el mismo planteamiento anterior teniendo en cuenta un mayor número de moléculas analizadas, por tanto, se espera mayor complejidad de interpretación del espectro y mayor cantidad de líneas espectrales debido a las múltiples transiciones rotacionales de cada molécula. De este modo, se ha simulado el espectro sintético de los siguientes ácidos a detectar, siguiendo el mismo orden de carbonos:

Ácido propanoico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$)

Su alta estabilidad termoquímica sugiere que esta molécula sea una posible candidata en la detección en el medio interestelar, ya que es el compuesto termodinámicamente más estable de la familia isomérica con fórmula $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$, en la que ya se han detectado dos isómeros en el ISM, como lo son el metil acetato y el etil formato.⁶⁷ Por esta razón hemos escogido un derivado halogenado de este ácido. Se trata de un trompo asimétrico prolata con transiciones de tipo *b* dominantes y se realizó un estudio de su espectro rotacional del conjunto de estados fundamental y de torsión del metilo en el rango de frecuencias de 150 a 545 GHz para poder proporcionar predicciones

precisas para uso astronómico.⁶⁷ Su búsqueda en las dos regiones de formación estelar de alta masa como lo son SgrB2⁶⁷ (IRAM 30M) y Orión KL⁶⁷ (ALMA) no ha tenido éxito a lo largo de los últimos años, sin embargo, la precisión de los datos espectroscópicos recopilados (Tabla 6) podría dar lugar a la detección de esta molécula, proporcionando pistas sobre las regiones en donde sería más abundante.

Tabla 6. Parámetros moleculares del ácido propanoico.

Ácido propanoico⁶⁷	
Constantes de rotación (MHz)	
<i>A</i>	10155.358(2)
<i>B</i>	3817.887(1)
<i>C</i>	2875.174(1)
Constantes de distorsión centrífuga (KHz)	
Δ_J	0.751(11)
Δ_{JK}	3.576(10)
Δ_K	3.30(8)
δ_J	-0.1870(6)
δ_K	-0.0093(2)
Momentos dipolares (D)	
μ_a	0.190
μ_b	1.537
μ_c	0.000

Ácido pirúvico (CH₃COCOOH)

Esta molécula es la principal precursora biológica del aminoácido alanina por resultado de una aminación reductora. Esta alanina se encuentra en abundancia en meteoritos, indicando así que el ácido pirúvico se trata de un objetivo astroquímico de detección de interés interestelar. Por desgracia, no ha sido detectado hasta ahora en el ISM, ya que análisis en la fuente Sagitario B2(N)⁶⁸ concluyeron que tiene un espectro rotacional complejo debido a que sus líneas suelen estar muy mezcladas con transiciones de moléculas detectadas previamente o tiene una relación señal-ruido muy baja como para permitir un análisis concreto, por lo que su detección requeriría técnicas observacionales más precisas o explorar otras fuentes. Los resultados del estudio del laboratorio (Tabla 7) se utilizaron para guiar su búsqueda en 30 fuentes interestelares distintas, pero no tuvieron éxito. Las asignaciones para

el estado fundamental hasta 1 THz permitieron un ajuste de los parámetros moleculares, incluida la adición de varias constantes de distorsión centrífuga consiguiendo una extensión del espectro rotacional para el ácido pirúvico. El ácido pirúvico tiene simetría C_s , por lo que su momento dipolar está orientado en el plano de simetría ab . Presentando rotación interna del metilo, se han utilizado los datos espectroscópicos de la simetría A de la molécula en el programa para la obtención del espectro.

Tabla 7. Cálculos de las constantes espectroscópicas que hacen referencia al estado fundamental del ácido pirúvico.

Ácido pirúvico ⁶⁹		
Constantes de rotación (MHz)	Simetría A	Simetría E
A	5536.05036(24)	5535.16445(38)
B	3583.70727(13)	3583.26026(17)
C	2204.854868(89)	2204.86002(10)
Constantes de distorsión centrífuga (KHz)		
Δ_J	0.688626(72)	0.669073(90)
Δ_{JK}	- 0.64888(25)	- 0.84751(29)
Δ_K	1.4848(10)	1.4951(13)
δ_J	0.271023(34)	0.261227(43)
δ_K	0.66456(19)	0.49798(21)
Momentos dipolares (D)		
μ_a	2.27(2)	
μ_b	0.35(2)	
μ_c	0.000	

Ácidos = 3 carbonos y doble enlace

Ácido acrílico ($\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$)

Es el ácido carboxílico más sencillo insaturado, cuya estructura química presenta un doble enlace C-C, característica que lo convierte en un candidato interesante a detectar, la cual combina un grupo funcional carboxílico y una insaturación. Existe en dos formas planares estables, *s-cis* y *s-trans* (nomenclatura IUPAC) definidas por la disposición de dos enlaces dobles alrededor del enlace C-C simple. Se ha establecido que la estructura *s-cis* es la más estable, por lo que se aplicará este confórmero a nuestro estudio. La investigación experimental del ácido acrílico se llevó a cabo entre los rangos de 130 a 360 GHz en condiciones de expansión supersónica con el CP-FTMW⁷⁰

llegando a temperaturas rotacionales comparables con el medio interestelar con el fin de buscarlo en regiones como Orión KL⁷⁰, SgrB2⁷⁰ y W51⁷⁰. Aunque no se encontraron características espectrales del ácido acrílico en la dirección de estas nubes, el ajuste de datos espectroscópicos permitió la determinación de las constantes de distorsión centrífuga (Tabla 8) para los isómeros *trans* y *cis*, útiles para obtener mejores predicciones de las líneas de transición a frecuencias más altas.

Tabla 8. Constantes espectroscópicas del *s-cis* y *s-trans* del ácido acrílico.

Ácido acrílico ⁷⁰		
Constantes de rotación (MHz)	s-cis	s-trans
<i>A</i>	11078.87327(19)	10716.20452(45)
<i>B</i>	4251.971260(81)	4388.30110(13)
<i>C</i>	3073.397662(83)	3114.31077(10)
Constantes de distorsión centrífuga (KHz)		
Δ_J	0.662086(58)	0.683756(71)
Δ_{JK}	5.20116(16)	5.42718(82)
Δ_K	4.70200(73)	3.9778(44)
δ_1	-0.2248528(98)	-0.244260(28)
δ_2	-0.0731989(40)	-0.084519(12)
Momentos dipolares (D)		
μ_a	0.56(10)	1.70(4)
μ_b	1.35(5)	1.10(5)
μ_c	0.000	0.000

Vinil formato (HCOOCH=CH₂)

Es uno de los derivados de ácidos carboxílicos insaturados más sencillos y la estructura molecular del conformero *cis-trans* (más estable) es de un rotor asimétrico plano casi alargado de simetría *C_s* con momento dipolar eléctrico orientado en el plano de inercia *ab*. La presencia del grupo formiato (HCOO-) unido al grupo vinilo (-CH=CH₂) hace que su disposición molecular genere un momento dipolar significativo, lo que facilita la detección de sus transiciones rotacionales en el espectro microondas.

Las regiones de formación estelar de alta masa son las mejores candidatas para esta especie, como Orión KL⁷¹ y SgrB2⁷¹, ya que al estar relacionada con la estructura hidrocarbonada de moléculas muy abundantes como el metil y etil formato (previamente detectadas en dichas fuentes) motiva a la búsqueda del vinil formato en el ISM. Se proporciona el conjunto de constantes

espectroscópicas (Tabla 9) cubriendo un rango de frecuencias de 80 a 360 GHz para representar las transiciones medidas del estado fundamental del confórmero más estable utilizando un espectrómetro de absorción de ondas milimétricas.

Tabla 9. Ajustes globales para el estado fundamental del vinil formato.⁷¹

Vinil formato ⁷¹	
Constantes de rotación (MHz)	
<i>A</i>	20391.47934(25)
<i>B</i>	3184.151243(37)
<i>C</i>	2757.735370(37)
Constantes de distorsión centrífuga (KHz)	
Δ_J	0.717093(18)
Δ_{JK}	-8.82527(25)
Δ_K	118.0508(36)
δ_1	-0.1379641(20)
δ_2	-0.00877161(90)
Momentos dipolares (D)	
μ_a	1.1(1)
μ_b	1.0(1)
μ_c	0.000

Ácidos = 4 carbonos

Etil acetato (CH₃COOCH₂CH₃)

El etil acetato se puede clasificar en dos de sus confórmeros más relevantes debido a la rotación alrededor de los enlaces del grupo etilo (-CH₂CH₃), el *trans* que tiene simetría *C_s* con todos los átomos ubicados dentro del plano que contiene la molécula, y un confórmero *gauche* con simetría *C₁* (Figura 19). Además, esta especie cuenta con dos grupos metilo que pueden mostrar rotación interna con diferencias de barrera energética significativas, por lo que tendremos en cuenta las transiciones de las especies de simetría A y E. Con espectrómetros de microondas con transformada de Fourier de haz molecular (MB-FTMW), fueron analizados los espectros en los rangos de frecuencia de 4 a 40 GHz con el fin de obtener los ajustes experimentales de la forma *trans* del etil acetato (Tabla 10). Cabe señalar que no se encontraron transiciones de tipo c, por eso en la tabla señalamos como “No observable”, mientras que para las otras dos componentes se toman valores arbitrarios (en nuestro espectro

simulado) de momento dipolar 1.00 Debyes señalándolas como “Observable”. Se han utilizado los datos espectroscópicos de la simetría A de la molécula en el programa para la obtención del espectro.

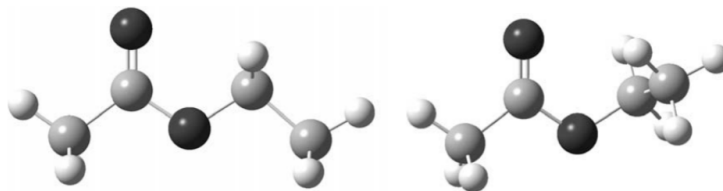


Figura 19. Conformeros *trans* (izda) y *gauche* (dcha) del etil acetato.⁷²

Tabla 10. Ajustes de las constantes moleculares del *trans*-etil acetato.

Etil acetato ⁷²		
Constantes de rotación (MHz)	Simetría A	Simetría E
<i>A</i>	8.452754(16)	8.4486787(97)
<i>B</i>	2.09388122(83)	2.09403132(48)
<i>C</i>	1.73342466(24)	1.73352516(28)
Constantes de distorsión centrífuga (KHz)		
Δ_J	0.1727(16)	
Δ_{JK}	1.376(12)	
Δ_K	12.86(19)	
δ_J	0.003451(71)	
δ_K	0.625(39)	
Momentos dipolares (D)		
μ_a	Observable	
μ_b	Observable	
μ_c	No observable	

Ácidos = 4 carbonos y doble enlace

Vinil acetato (CH₃COOCH=CH₂)

Es una molécula con búsqueda interesante en el ISM, ya que está relacionada con el metil acetato y es el éster carboxílico insaturado más simple después del vinil formato. Es un rotor asimétrico con grupo puntual de simetría *C*₁ y presenta transiciones de tipo *b* relevantes debido a su alto valor de momento dipolar (μ_b). Su conformero más estable es aquel en el que el grupo carbonilo (C=O) del acetato y el doble enlace C=C del grupo vinilo están en posición *trans* (grupos en lados opuestos, Figura 20). El vinil acetato, al igual que otras moléculas orgánicas complejas mencionadas, también posee una torsión del grupo metilo

diferenciable en relación con el resto de la molécula, por lo que existe diferencias de barrera energética en este caso también. Su espectro rotacional se midió con el CP-FTMW abarcando frecuencias desde 125 hasta 305 GHz en la referencia y proporcionó datos de líneas de transición y constantes correspondientes al conformero más estable (ver la Tabla 11).

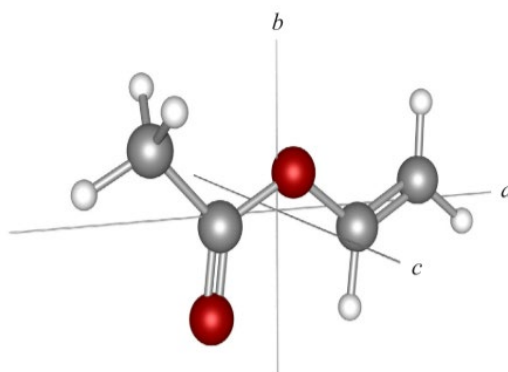


Figura 20. Conformero de más baja energía del vinil acetato en el sistema principal de ejes.⁷³

Tabla 11. Constantes moleculares obtenidos para el estado fundamental del vinil acetato.

Vinil acetato ⁷³	
Constantes de rotación (MHz)	
A	9076.272(41)
B	2544.414(60)
C	1832.239(42)
Constantes de distorsión centrífuga (KHz)	
Δ_J	0.2742(36)
Δ_{JK}	-0.195(16)
Δ_K	11.421(23)
δ_J	0.0834(18)
δ_K	0.4721(70)
Momentos dipolares (D)	
μ_a	0.3800
μ_b	1.5755
μ_c	0.0000

Se obtiene el espectro sintético (ver la Figura 21) de seis ácidos carboxílicos no detectados en el mismo rango de frecuencias, donde en este caso, se observan las líneas coloreadas acordes a los ácidos propanoico (amarillo), pirúvico (azul), acrílico (rojo), vinil formato (verde fosforito), etil acetato (rosa) y vinil acetato (verde claro).

De esta forma, se puede apreciar que en cuanto a intensidad y número de líneas el ácido propanoico domina gran parte del espectro con transiciones de tipo *b*, lo esperable con una componente de momento dipolar *b* tan alto. Seguido de este, predominan las líneas asociadas al ácido pirúvico con transiciones tipo *a*, componente con valor absoluto mucho más elevado que el caso del ácido anterior, por lo que su contribución al espectro también es bastante notable. Por último, en menor medida se pueden identificar el resto de ácidos generando así un espectro rotacional completo con intensidad relativa muy variada y con gran cantidad de líneas.

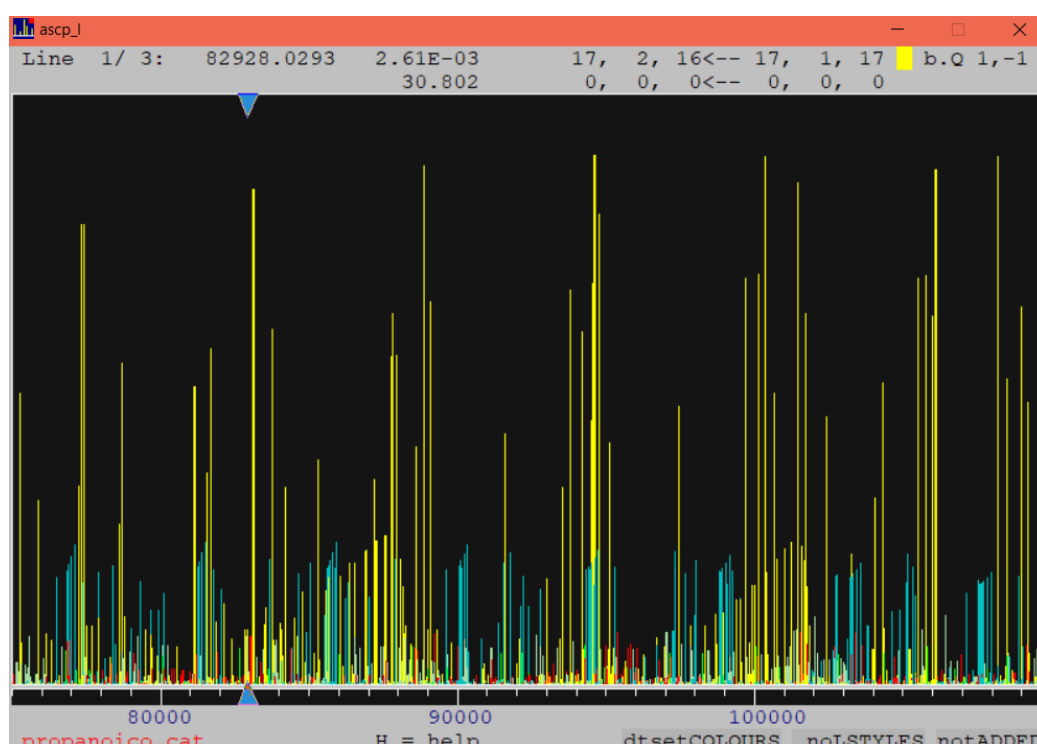


Figura 21. Espectro rotacional sintético de ácidos carboxílicos no detectados de 75 a 110 GHz.

6.2 Capítulo II: Estudio rotacional de ácidos carboxílicos bromados

Como se indica en la introducción, los ácidos carboxílicos bromados, como el 2-bromopropanoico (2BrPA) y 3-bromopropanoico (3BrPA), han sido seleccionados como objeto de estudio en este proyecto a fin de facilitar el análisis de descargas mediante fragmentación de estos ácidos carboxílicos.

6.2.1 Ácido 2-bromopropanoico

El 2BrPA es un derivado halogenado del ácido propanoico que posee un átomo de Br unido al carbono en posición 2 (carbono α , adyacente al grupo carboxilo -COOH). Se trata de un trompo asimétrico que pertenece al grupo puntual de simetría C_1 .

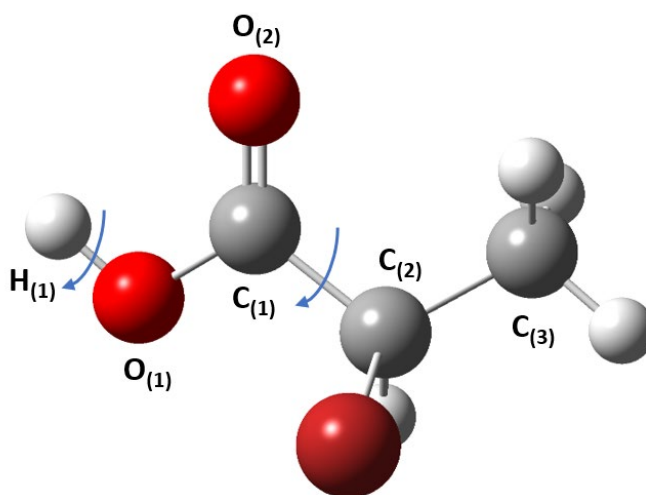


Figura 22. Posibles ángulos diedros que da lugar a los conformeros más estables del 2BrPA.

En un principio se realiza una búsqueda conformacional de los posibles conformeros del 2BrPA. Para ello, se han localizado los distintos ángulos diedros que pudiesen dar lugar a conformaciones estables. Empezando por la molécula estirada en el plano y dejando fija la orientación del -COOH (Figura 22), tenemos el ángulo diedro $O_1\widehat{C_1C_2}C_3$ con la torsión del metilo, el cual da lugar a 3 posiciones equivalentes. Dos de ellas conducen al conformero I y el conformero II.

Por otra parte, vemos que esta molécula presenta el ángulo diedro $H_1\widehat{O_1C_1O_2}$ que determina la posición del H carboxílico. Es por ello que vemos un conformero III en la que este ángulo tiene un valor cerca de 180° , mientras que en los otros dos este ángulo tiene un valor cercano a 0° .

A continuación, se calculan las energías de las posibles estructuras a un nivel bajo de cálculo, como B3LYP/6-31++G(d,p), con el objetivo de estimar cuáles son las más estables. De ahí, las estructuras más estables se reoptimizaron empleando un nivel de cálculo más preciso, B3LYP-GD3(BJ)/Def2-TZVP, lo que permitió encontrar tres especies, como se muestra en la Figura 23. Finalmente, se obtuvieron los parámetros teóricos calculados de los conformeros I y II del 2BrPA (Tabla 12).

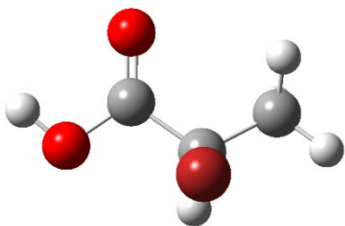
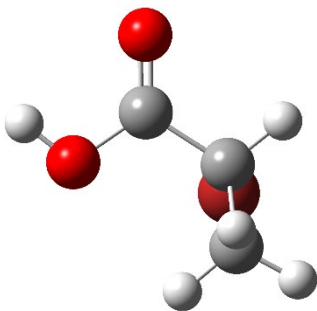
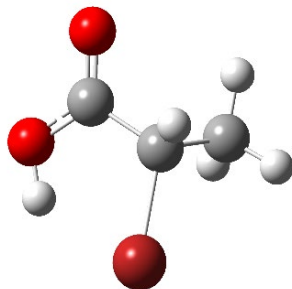
I		II		III	
					
$\Delta E / \text{cm}^{-1}$	0.0	$\Delta E / \text{cm}^{-1}$	195.8	$\Delta E / \text{cm}^{-1}$	822.2

Figura 23. Estructuras de los 3 conformeros más estables del 2BrPA diseñadas en Gaussian16W.

El conformero II se encuentra a una diferencia energética de 195.8 cm^{-1} del conformero I. Esto podría ser debido a que el hidrógeno del grupo carboxilo en el conformero I se encuentra más alejado del grupo metilo (molécula más alargada), por tanto, hay menor impedimento estérico y mayor estabilidad. Luego, el conformero II es menos estable y, por esta razón, cabe esperar que sea mucho menos abundante y pueda no observarse en el espectro. De igual manera es el caso del conformero III, que presenta incluso menor estabilidad. En cuanto al conformero I, presenta un momento dipolar apreciable en el eje c con un valor mayor de 1.00 D, mientras que a y b están por debajo. Luego, se

espera que el espectro esté dominado por transiciones de tipo μ_c ($\Delta K_a = \pm 1, \pm 3 \dots; \Delta K_c = 0, \pm 2 \dots$) correspondientes a este confórmero.

Se obtiene el espectro rotacional de 2-8 GHz utilizando el espectrómetro CP-FTMW, como se observa en la Figura 24.

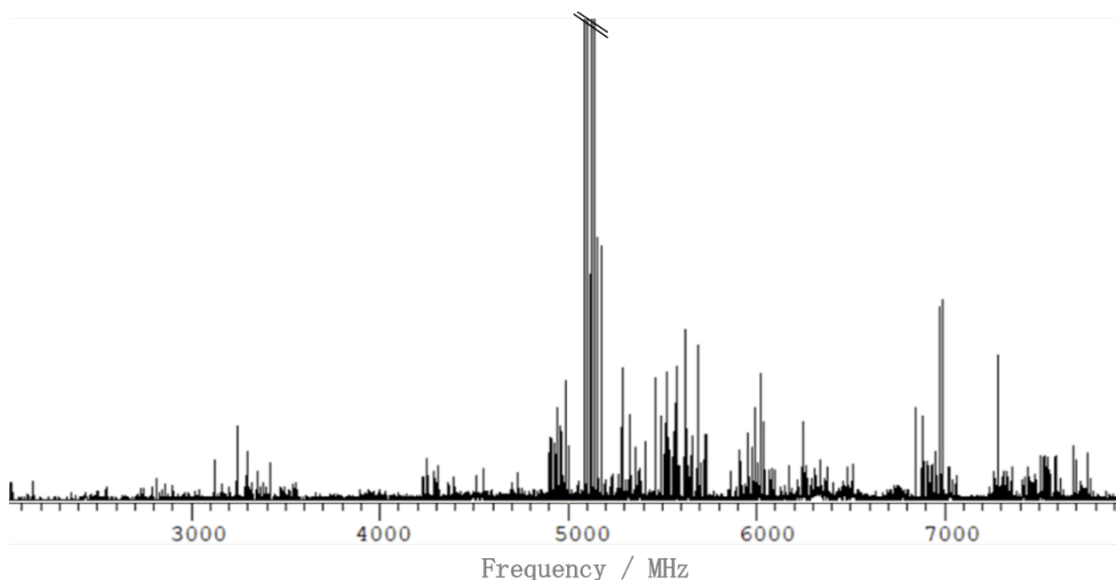


Figura 24. Espectro de rotación del 2BrPA en el rango de 2-8 GHz.

Como se puede observar, predomina un grupo de señales muy intensas en la zona media del espectro, en torno a 5.1 GHz (ver la Tabla 17, en “Anexos”) acorde a las transiciones $1_{1,0} \leftarrow 0_{0,0}$ de tipo μ_c con $\Delta K_a \pm 1$ y $\Delta K_c = 0$, las cuales se corresponde fundamentalmente a las predichas para el confórmero I.

En cuanto al confórmero II, no se pudo hallar en el espectro habiendo buscado transiciones lo suficientemente intensas sin éxito, como cabía esperar.

Al analizar las transiciones, se observa que cada una presenta más de una señal. Esto es debido a la presencia de la estructura hiperfina que surge de las propiedades nucleares del átomo de Br. En particular, el momento eléctrico cuadrupolar que altera la distribución de carga cuando adquiere un valor distinto de cero, causando la subdivisión de los niveles energéticos y, por tanto, la aparición de más señales.⁴⁷ En la Figura 25 se muestra, ampliando la escala con más detalle, una transición significativa del 2BrPA en la que se observa el efecto del cuadrupolo ($F' \leftarrow F''$), el cual genera el desdoblamiento de la transición en varias componentes.

A su vez, debido a la dependencia de los parámetros espectroscópicos de rotación con la masa, la espectroscopía de rotación permite identificar distintas especies isotópicas. Gracias a la alta resolución e intensidad del espectro obtenido mediante el CP-FTMW, ha sido posible asignar transiciones de los dos isotopómeros monosustituídos presentes en abundancia natural del ^{79}Br (abundancia 50.69%)³⁰ y ^{81}Br (49.31%)³⁰ de los conformeros I y II del 2BrPA, obteniéndose sus respectivas constantes de rotación y de acoplamiento de cuadrupolo nuclear.

Es por ello que podemos ver cómo se desdoblán las componentes hiperfinas de cuadrupolo en el espectro de rotación, en el cual vemos cómo los dos isótopos de Br provocan desplazamientos en las frecuencias, los cuales se ven reflejados en las líneas espectrales de la Figura 25. Esto es debido a que los isótopos mencionados presentan una diferencia de masa que afecta al momento de inercia I generando un ligero desplazamiento en las constantes de rotación B y C , comprobando así en el espectro que el isotopómero I con ^{79}Br aparece a frecuencias ligeramente más altas que las del ^{81}Br .

En cuanto a la intensidad de estas líneas, se ve que son bastante similares dado que los isótopos de Br tienen abundancias casi iguales en intensidad, separadas por diferencias de frecuencia pequeñas.

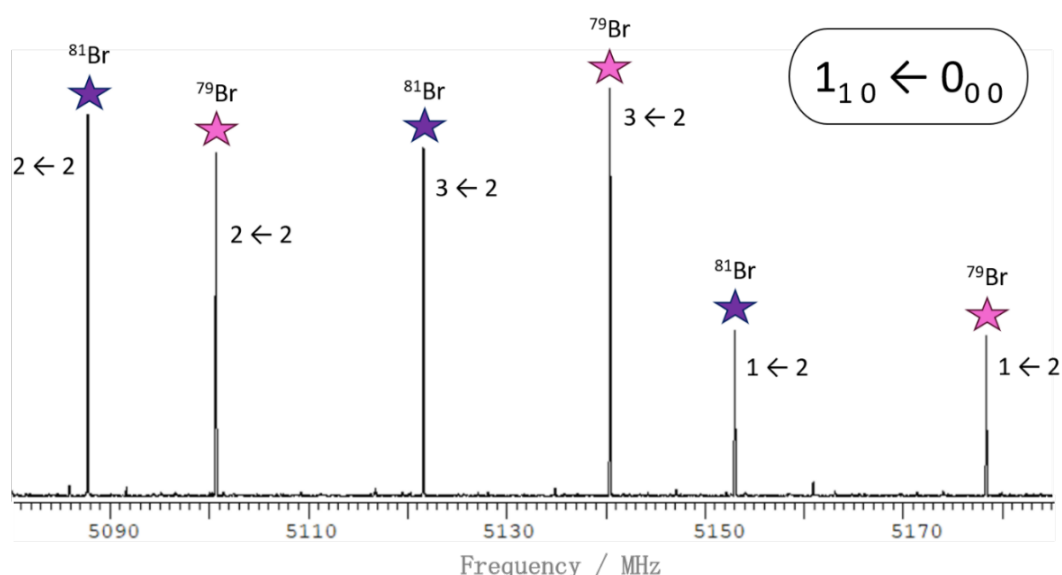


Figura 25. Ampliación del espectro de rotación del 2BrPA donde se observa el acoplamiento debido al cuadrupolo ($F' \leftarrow F''$) y el patrón de transiciones tipo c del conformero I señaladas con estrellas.

Tabla 12. Comparación de los parámetros experimentales y teóricos (calculados) para los conformeros I y II del 2BrPA según los isótopos de Br en la región de 2 a 8 GHz.

2BrPA	Exp ⁷⁹ Br	Calc ⁷⁹ Br- Conf I	Exp ⁸¹ Br	Calc ⁸¹ Br-Conf I	Calc ⁷⁹ Br-Conf II	Calc ⁸¹ Br-Conf II
^[1] A/MHz	3558.79169(91)	3540.3	3555.9905(10)	3537.46	3614.75	3611.61
B/MHz	1573.10601(39)	1541.88	1558.52237(46)	1527.58	1471.45	1458.31
C/MHz	1258.00633(37)	1249.4	1248.44133(43)	1239.77	1284.04	1273.66
^[2] Δ_J /kHz	0.341(13)	0.371	0.321(16)	-	0.361	-
Δ_K /kHz	-	0.307	-	-	1.041	-
Δ_{JK} /kHz	1.147(66)	0.803	1.191(77)	-	0.968	-
δ_1 /kHz	-0.0618(69)	-0.072	-0.0714(80)	-	-0.098	-
δ_2 /kHz	-	-0.020	-	-	0.025	-
^[4] $3/2 \chi_{aa}$ /MHz	509.1481(65)	506.32	428.0289(76)	426.37	511.42	430.46
$1/4 (\chi_{bb} - \chi_{cc})$	1.0982(19)	4.68	0.7535(22)	3.75	16.90	13.88
χ_{ab} /MHz	280.65(14)	271.18	-233.68(20)	-226.00	287.38	-239.51
χ_{ac} /MHz	272.57(18)	251.63	227.17(26)	210.39	-224.60	187.11
χ_{bc} /MHz	129.608(75)	119.48	-107.52(10)	-99.18	-110.49	-91.80
^[3] $ \mu_a $ /D	Observada	0.78	Observada	0.78	0.78	0.79
$ \mu_b $ /D	No observada	0.20	No observada	0.20	1.90	1.89
$ \mu_c $ /D	Observada	1.71	Observada	1.71	0.76	0.76
^[5] N (nº líneas ajustadas)	61	-	61	-	-	-
^[6] ΔE /cm ⁻¹	-	0	-	0	195.8	195.8
^[7] σ (RMS)/kHz	3.8	-	4.4	-	-	-

^[1]A, B y C son las constantes de rotación; ^[2] Δ_J , Δ_K , Δ_{JK} , δ_1 y δ_2 son las constantes de distorsión centrífuga; ^[3] μ_a , μ_b y μ_c son las componentes del momento dipolar en los tres ejes principales; ^[4] χ_{aa} , χ_{bb} , χ_{cc} , χ_{ab} , χ_{ac} y χ_{bc} son las constantes del acoplamiento cuadrupolar; ^[5]N es el número de transiciones asignadas; ^[6] ΔE es la diferencia energética entre los dos estados conformacionales y ^[7] σ es la desviación RMS (root-mean-square) del ajuste. Los números entre paréntesis son el error estándar en unidades de los últimos dígitos.

Para concluir, pudimos observar también transiciones de tipo μ_a con $\Delta K_a = 0$ y $\Delta K_c \pm 1$, en un rango entre 5.6 y 6.0 GHz, a partir del ajuste con la transición tipo c para el conformero I.

Una vez se identifican estas transiciones, se realiza un proceso de ajuste iterativo mediante el uso de programas SPFIT/SPCAT⁵⁴ y nos lleva a obtener los parámetros rotacionales experimentales a partir de los parámetros teóricos calculados inicialmente. Los ajustes y predicciones se realizaron usando un Hamiltoniano de rotor semirrígido H_R con la reducción S en la representación I' (Δ_J , Δ_K , Δ_{JK} , δ_1 y δ_2), ayudando a la determinación de las constantes de rotación

y de distorsión centrífuga, así como del conjunto de constantes de acoplamiento de cuadrupolo. En la Tabla 12 se muestra el resultado del ajuste y su comparación con los valores calculados.

Las constantes de rotación obtenidas experimentalmente muestran una gran similitud con los parámetros rotacionales predichos teóricamente del conformero I, por lo que esto permite la identificación evidente de esta especie. En total fueron medidas 61 líneas equivalentes hasta el número cuántico $J = 6$, una variedad de transiciones que nos ha permitido realizar un ajuste con un error de trabajo (RMS) bajo. Las constantes de distorsión centrífuga para el isotópomo I con ^{81}Br no figuran en la columna, ya que son muy parecidas con las calculadas para el ^{79}Br . De igual forma ocurre para isotópomo II con ^{81}Br respecto las calculadas para el ^{79}Br de dicho conformero.

6.2.2 Ácido 3-bromopropoico.

Se trata de un trompo asimétrico que presenta un espacio conformacional definido por 3 ángulos de torsión (Figura 26). El primero, es el que se corresponde al ángulo diedro $\text{Br}\widehat{\text{C}_3\text{C}_2\text{C}_1}$, el cual conduce a tres posibles orientaciones alternadas. Después, el ángulo $\text{O}_1\widehat{\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3}$ que conduce a dos posibles orientaciones mínimas, con el CO o C-OH eclipsando el enlace $\text{C}_1\text{-C}_2$ (*trans* y *cis*, respectivamente). Por último, el ángulo $\text{H}_1\widehat{\text{O}_1\text{C}_1\text{O}_2}$ que conduce a dos posibles orientaciones mínimas (*trans* y *cis*), aunque se sabe que generalmente se prefiere la orientación *trans* (ángulo diedro cerca de 0°) para el HOC=O . Dicho esto, en total habrían 12 conformeros. Sin embargo, algunos de ellos son equivalentes, por lo que el número de especies no equivalentes es 8. Con ello, se optimizaron a nivel de cálculo B3LYP-GD3(BJ)/Def2-TZVP las estructuras de dichas especies no equivalentes. No obstante, analizando las energías relativas de todas ellas nos quedamos con las 4 especies más estables para nuestro estudio rotacional (Figura 27). Los parámetros moleculares del 3BrPA de la Tabla 13 se han obtenido siguiendo los pasos descritos en el apartado 5.2.1.

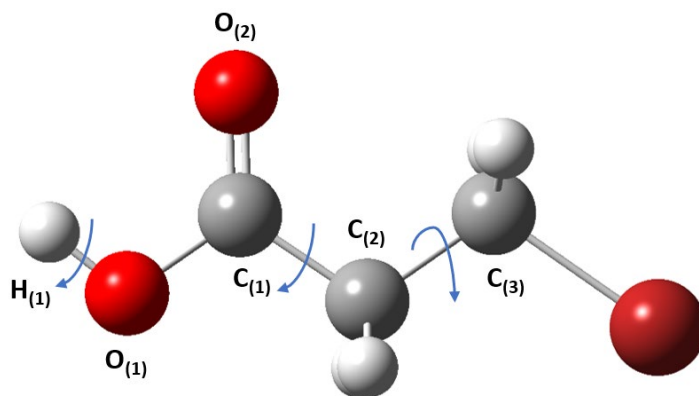


Figura 26. Posibles ángulos diedros que dan lugar a los conformeros más estables del 3BrPA.

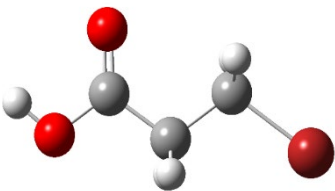
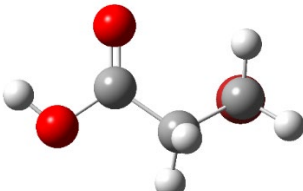
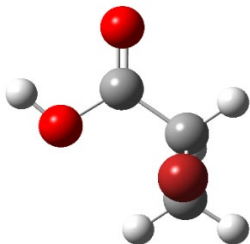
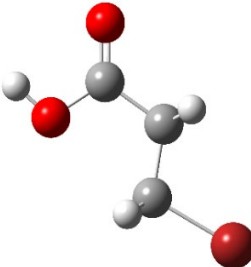
Tabla 13. Parámetros rotacionales teóricos de los 4 conformeros más estables.

3BrPA	Conf I	Conf II	Conf III	Conf IV
A/MHz	9113.11	4977.67	4602.28	9022.13
B/MHz	758.28	1071.7	1145.47	764.23
C/MHz	706.12	1045.52	1104.3	710.72
$ \mu_a /D$	1.66	1.53	0.54	0.83
$ \mu_b /D$	0.97	1.82	2.54	1.77
$ \mu_c /D$	0	1.1	1.02	0
D_J/kHz	0.031	0.723	0.713	0.032
D_K/kHz	9.009	30.88	9.349	7.261
D_{JK}/kHz	0.332	-4.72	-1.055	0.352
χ_{aa}/MHz	428.06	54.9	38.46	439.01
χ_{bb}/MHz	-158.95	174.96	232.79	-169.77
χ_{cc}/MHz	-269.11	-229.86	-271.26	-269.24
$3/2 \chi_{aa}/MHz$	642.09	82.35	57.69	658.51
$(\chi_{bb} - \chi_{cc})/4/MHz$	27.54	101.21	126.01	24.87

Al observar la Tabla 13 y la Figura 27, se identifican 2 parejas de conformeros: I y IV y II y III. Los isómeros I y IV se caracterizan porque su estructura principal está en el plano, el cual viene definido principalmente por un ángulo de torsión $\widehat{OCC}$ de 180° . En contraste, se puede distinguir cómo en los conformeros II y III los átomos pesados están situados fuera del plano con un ángulo de torsión diferente (60° de diferencia respecto el uno del otro). Esto quiere decir que los conformeros I y IV presentan una rotación parecida al encontrarse en el mismo plano y los conformeros II y III se disponen en planos de simetría opuestos. De

esta forma, se puede esperar que los momentos de inercia sean aproximadamente iguales dos a dos y, por tanto, sus constantes de rotación también lo serán.

Figura 27. Estructuras de los 4 conformeros más estables del 3BrPA diseñadas en Gaussian16W.

I		II	
			
$\Delta E / \text{cm}^{-1}$	0.0	$\Delta E / \text{cm}^{-1}$	48.5
III		IV	
			
$\Delta E / \text{cm}^{-1}$	284.4	$\Delta E / \text{cm}^{-1}$	463.5

Teniendo en cuenta los valores en las componentes del momento dipolar calculados (mayor de 1.00 D en algunas componentes) se puede esperar la presencia de dos especies abundantes: el conformero I y seguido de este, el conformero II, ya que solo hay 50 cm^{-1} de diferencia respecto el uno del otro.

Con esto en mente se obtuvo el espectro del 3BrPA de 2-8 GHz en el CP-FTMW, como se refleja en la Figura 28. Entre las señales más intensas del espectro, se pueden destacar grupos de transiciones quasi-equidistantes relacionadas con diferentes J de transiciones tipo μ_a con $\Delta K_a = 0$ y $\Delta K_c \pm 1$, las cuales son equivalentes al conformero I.

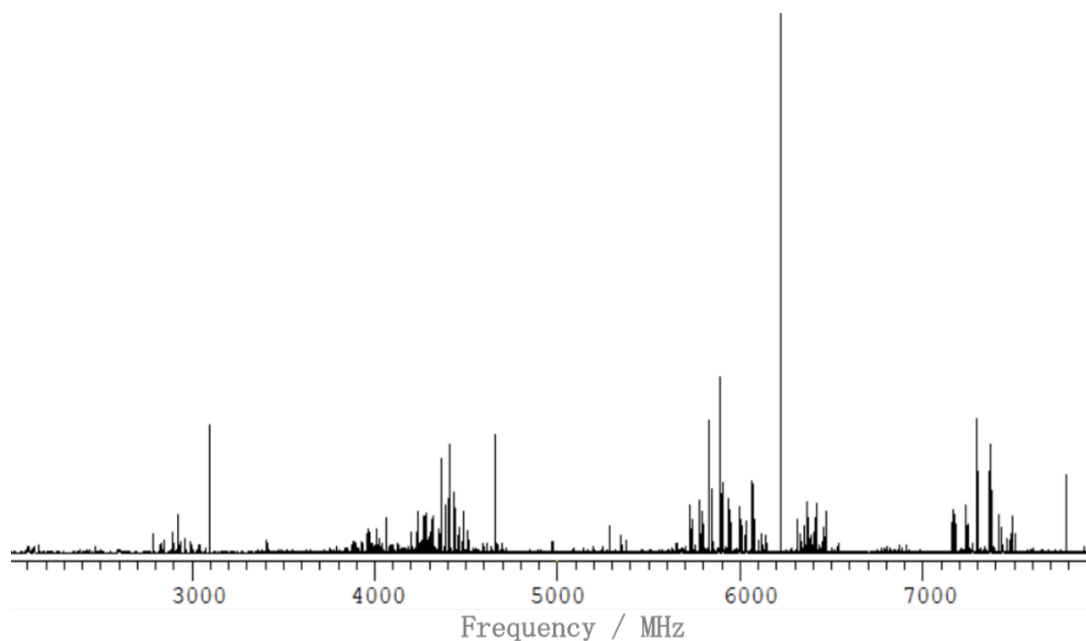


Figura 28. Espectro de rotación del 3BrPA en el rango de 2-8 GHz.

Dicho esto, el conformero I se asignó identificando primero las transiciones de tipo *a* separadas una distancia de $B+C$, la cual podemos ver que predomina en el espectro (Figura 29), ya que la distancia entre dos transiciones consecutivas de un mismo conformero corresponde a la suma de las constantes de rotación $B+C$, que en este caso es aproximadamente 1500 MHz o 1.5 GHz.

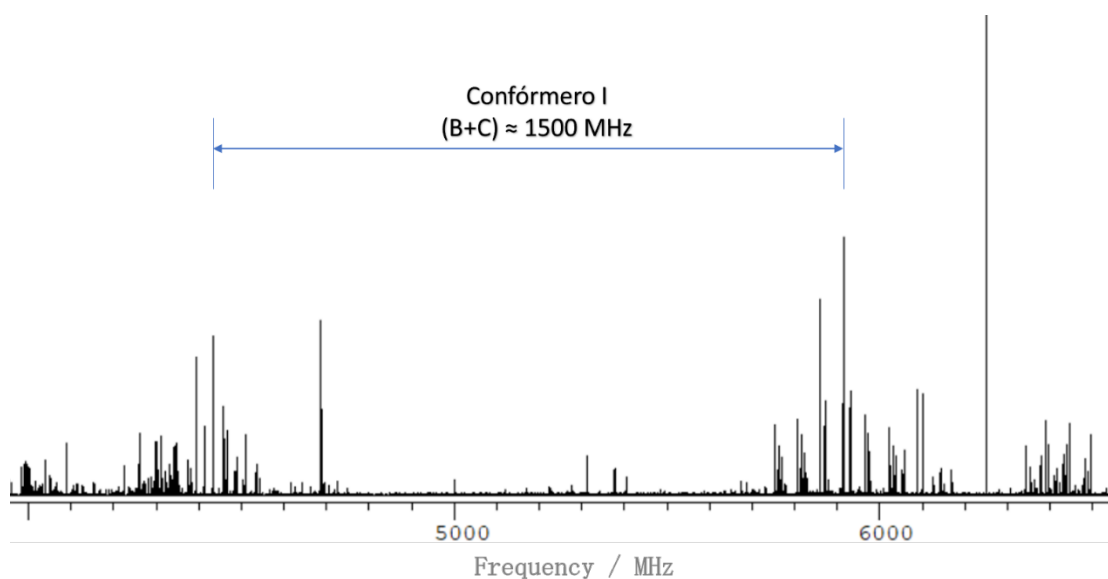


Figura 29. Ampliación del espectro rotacional donde se analiza la distancia $(B+C)$ correspondiente al conformero I del 3BrPA.

Por último, para este conformero se han observado transiciones tipo μ_b con muy bajas intensidades, como, por ejemplo, un grupo de señales concreto de 4 frecuencias correspondientes a las transiciones $2_{12} \leftarrow 3_{03}$ alrededor de 3.8 GHz y otro de 6 frecuencias correspondientes a transiciones $1_{11} \leftarrow 2_{02}$ entre 5.2 - 5.4 GHz. Se pueden comprobar los valores de las frecuencias vinculadas a estas transiciones en la Tabla 19 en “Anexos”.

Cabe destacar que la señal más intensa a 6.25 GHz no se corresponde al conformero I, sino, a una señal electrónica del osciloscopio.

Tras identificar los grupos de señales más significativos se procede a la identificación individual ampliando la escala. En el espectro se observa más de una componente para cada transición, de modo que para la molécula de 3BrPA presenciamos también la existencia de la estructura hiperfina y la separación por los isótopos. Para explicar esto, se muestra con mayor claridad el efecto del cuadrupolo sobre uno de los grupos de señales más intensas alrededor de 6 GHz con transiciones fácilmente identificables para el conformero I (ver la Figura 30).

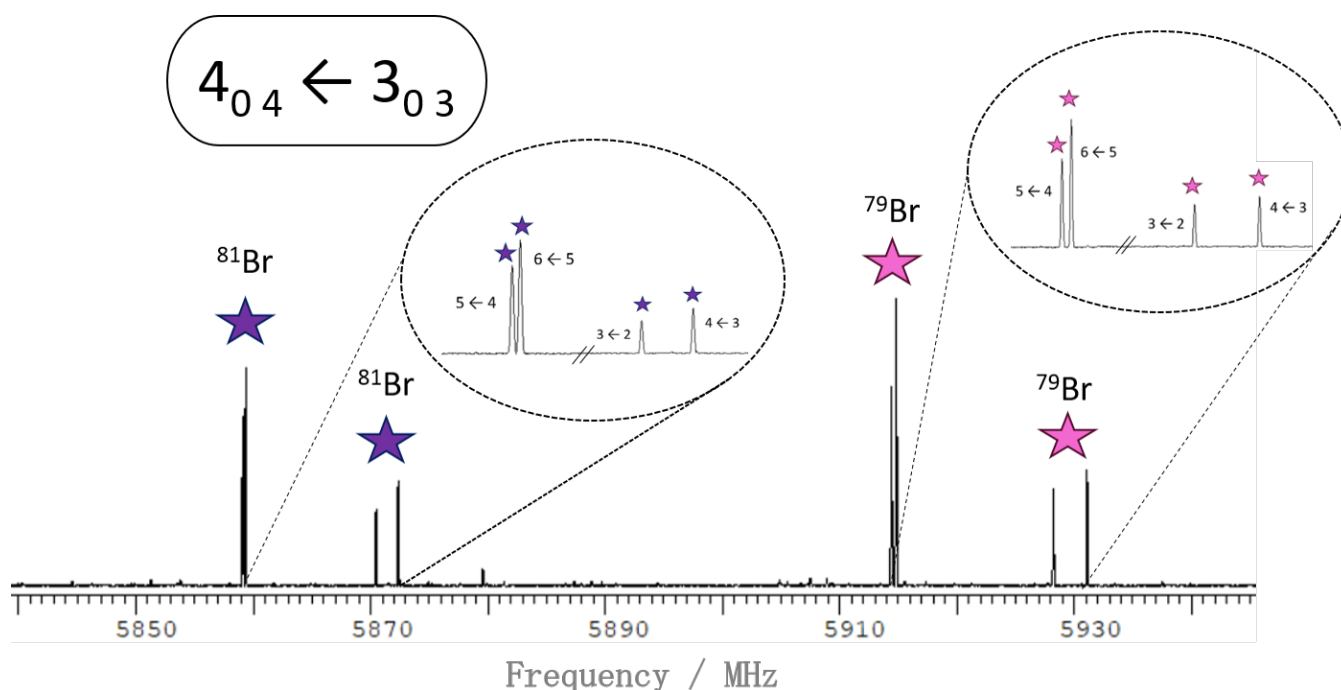


Figura 30. Ampliación del espectro de rotación del 3BrPA donde se observa un patrón típico de transiciones tipo a del conformero I señaladas con estrellas.

En un primer vistazo a la Figura 30, se puede identificar que para la transición $4_{04} \leftarrow 3_{03}$ existe un patrón de transiciones de tipo μ_a . En ella, podemos ver que se generan 2 grupos de componentes para cada isótopo como consecuencia de la estructura hiperfina mencionada.

Si se amplía la resolución de esta imagen, para el primer grupo de líneas espectrales del ^{81}Br (Figura 31) se observa este patrón claramente donde a frecuencias más bajas se encuentra el primer grupo de componentes con intensidades altas y a frecuencias más altas el siguiente grupo de componentes con intensidades más bajas. Las 4 señales observadas se corresponden a frecuencias con una $\Delta F = 1$ en su constante de acoplamiento. Este mismo efecto se puede observar para el segundo grupo de líneas asociadas a esta transición para el isótopo de ^{79}Br (Figura 32). Para comprobar los valores de las frecuencias vinculadas a estas transiciones, podemos ir a las Tablas 19 y 20 localizadas en el apartado “Anexos” de este TFG.

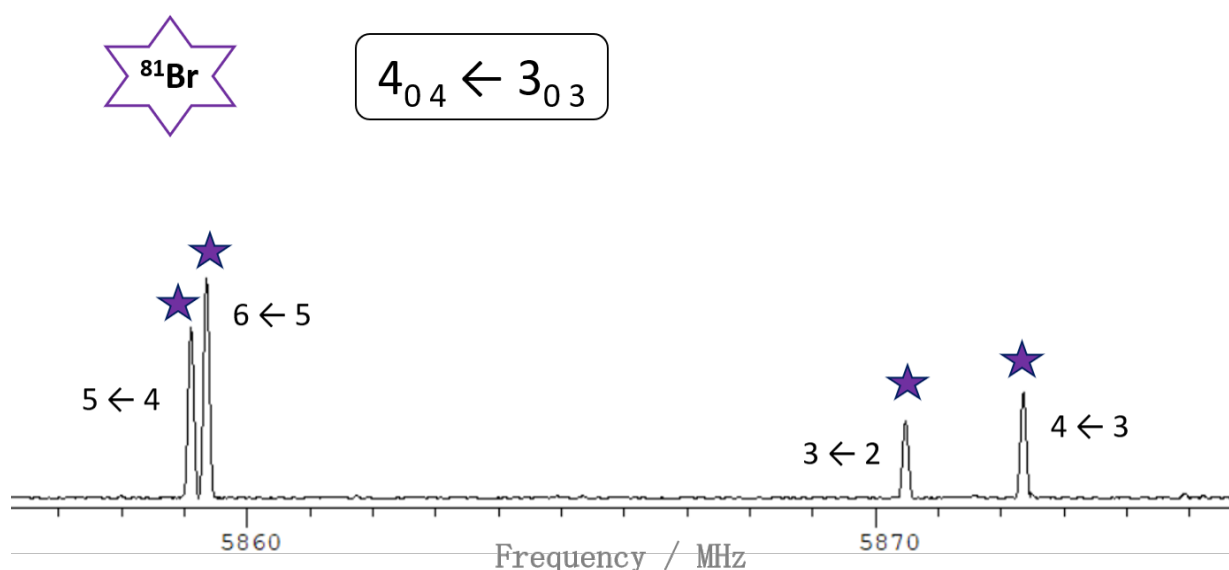


Figura 31. Ampliación del espectro de rotación del 3BrPA donde se observa el acoplamiento debido al cuadrupolo ($F' \leftarrow F''$) y se señalan grupos de componentes del isótopo ^{81}Br del conformero I.

En total se midieron 102 transiciones hasta el número cuántico $J = 5$ pertenecientes al isotopómero I con ^{79}Br , y 80 transiciones hasta $J = 6$ con ^{81}Br . Los ajustes y predicciones se realizaron en términos del Hamiltoniano de rotor semirrígido H_R con la reducción S en la representación I' (Δ_J , Δ_K , Δ_{JK} , δ_1 y δ_2) para la determinación precisa de las constantes de rotación y el conjunto de

constantes de acoplamiento de cuadrupolo. Los parámetros rotacionales obtenidos tras este ajuste se muestran en la Tabla 14.

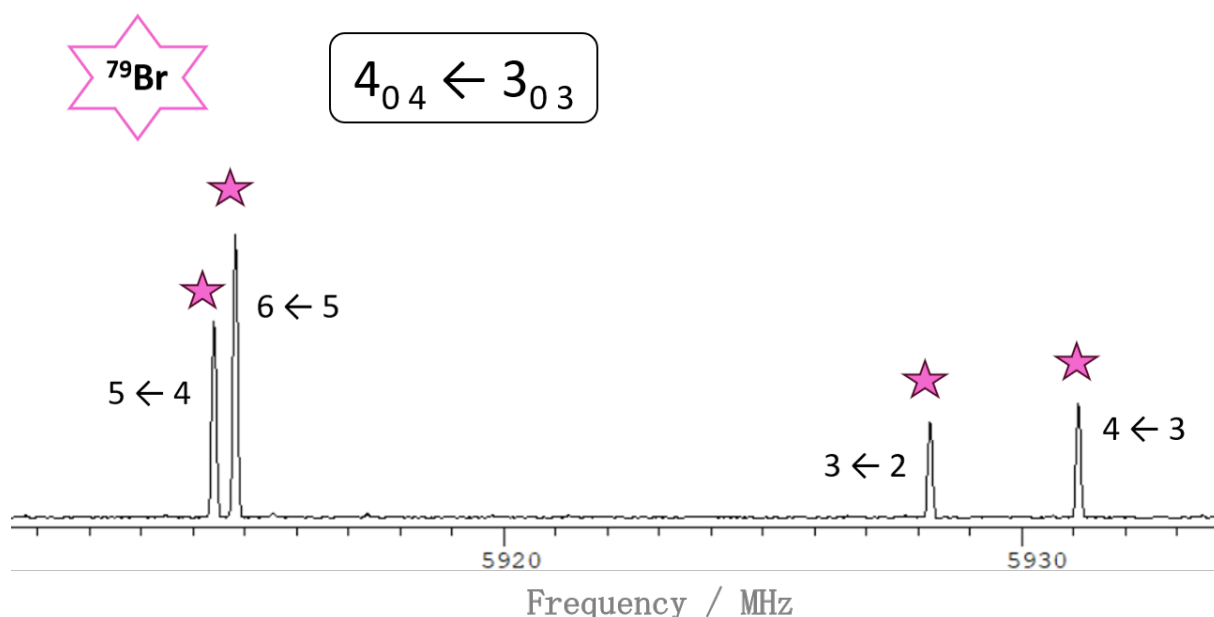


Figura 32. Ampliación del espectro de rotación del 3BrPA donde se observa el acoplamiento debido al cuadrupolo ($F' \leftarrow F''$) y se señalan grupos de componentes del isótopo ^{79}Br del conformero I.

Tabla 14. Comparación de los parámetros experimentales y teóricos (calculados) para el conformero I del 3BrPA según los isótopos de Br en la región de 2 a 8 GHz.

3BrPA	Exp ^{79}Br	Calc ^{79}Br -Conf I	Exp ^{81}Br	Calc ^{81}Br -Conf I
$^{[1]}A/\text{MHz}$	9063.0354(34)	9113.11	9063.284(66)	9111.77
B/MHz	766.72667(43)	758.28	759.21985(50)	750.84
C/MHz	713.41981(42)	706.12	706.90729(47)	699.65
$^{[2]}3/2 \chi_{aa}/\text{MHz}$	658.639(12)	642.089	550.498(15)	537.723
$1/4 (\chi_{bb} - \chi_{cc})$	29.1719(48)	27.540	24.3267(70)	23.009
χ_{ab}/MHz	286.752(37)	269.985	239.27(16)	225.808
$^{[3]} \mu_a /\text{D}$	Observado	1.66	Observado	1.66
$ \mu_b /\text{D}$	Observado	0.97	Observado	0.97
$ \mu_c /\text{D}$	No observado	0.00	No observado	0.00
$^{[4]}N$ (nº líneas ajustadas)	102	-	80	-
$^{[5]}\sigma$ (RMS) /kHz	8.3	-	5.8	-

$^{[1]}A$, B y C son las constantes de rotación; $^{[2]}\chi_{aa}$, χ_{bb} , χ_{cc} y χ_{ab} son las constantes del acoplamiento cuadrupolar; $^{[3]}\mu_a$, μ_b y μ_c son las componentes del momento dipolar en los tres ejes principales; $^{[4]}N$ es el número de transiciones asignadas y $^{[5]}\sigma$ es la desviación RMS (root-mean-square) del ajuste. Los números entre paréntesis son el error estándar en unidades de los últimos dígitos.

Como se puede observar en la tabla, se corresponden bien los parámetros experimentales con los predichos teóricamente, por lo que esto permite la identificación adecuada de esta especie como el confórmero I. En este caso, podemos ver que hay mayor número de líneas ajustadas, por lo que implica un ligero aumento en el error de trabajo el cual se ve reflejado en el valor de RMS. De igual manera, para el confórmero II se comenzó identificando las transiciones con diferentes J de tipo μ_a con $\Delta K_a = 0$ y $\Delta K_c \pm 1$. Además, también se han identificado varios grupos de transiciones de tipo μ_b (ver en la Tabla 21 en “Anexos”).

Es importante señalar que las transiciones del confórmero I son más intensas que las del confórmero II, lo que confirma una mayor estabilidad del confórmero I, en concordancia con los valores energéticos calculados teóricamente.

Finalmente, ajustando las constantes de rotación teóricas obtenidas se muestra el resultado de un ajuste preliminar y comparación con los valores teóricos en la Tabla 15.

Tabla 15. Comparación de los parámetros experimentales y teóricos (calculados) para el confórmero II del 3BrPA en la región de 2 a 8 GHz.

3BrPA	Exp Br	Calc Br-Conf II
^[1] A/MHz	5053.0682(34)	5053.0667
B/MHz	1090.28014(38)	1090.2800
C/MHz	1058.86739(67)	1058.8672
^[2] 3/2 χ_{aa} /MHz	65.2132(242)	65.1951
1/4 ($\chi_{bb} - \chi_{cc}$)	80.7439(99)	80.7574
χ_{ab} /MHz	367.693(34)	367.686
χ_{ac} /MHz	-150.644(47)	-150.694
χ_{bc} /MHz	194.893(22)	19.4854
^[3] $ \mu_a $ /D	Observado	1.53
$ \mu_b $ /D	Observado	1.82
$ \mu_c $ /D	No observado	1.1
^[4] N (nº líneas ajustadas)	42	-
^[5] σ (RMS) /kHz	3151.32	-

^[1]A, B y C son las constantes de rotación; ^[2] χ_{aa} , χ_{bb} , χ_{cc} , χ_{ab} , χ_{ac} y χ_{bc} son las constantes del acoplamiento cuadrupolar; ^[3] μ_a , μ_b y μ_c son las componentes del momento dipolar en los tres ejes principales; ^[4]N es el número de transiciones asignadas y ^[5] σ es la desviación RMS (root-mean-square) del ajuste. Los números entre paréntesis son el error estándar en unidades de los últimos dígitos.

Las constantes de rotación obtenidas experimentalmente coinciden en gran medida con los parámetros rotacionales calculados para el confórmero II, lo que nos ha permitido identificar esta especie claramente en un primer ajuste preliminar.

7 Conclusiones.

En el presente TFG se ha llevado a cabo un análisis detallado de los ácidos carboxílicos en el espacio desde el punto de vista de la espectroscopia de rotación. Además, se ha analizado completamente el espectro de rotación del 2BrPA y 3BrPA en la región de microondas (2-8 GHz) utilizando un espectrómetro de banda ancha CP-FTMW, lo que ha permitido obtener parámetros espectroscópicos muy precisos que posibilitarán futuros estudios mediante descargas eléctricas para analizar las fragmentaciones del ácido propanoico e identificar la generación de nuevas especies.

La primera parte del trabajo ha consistido en la recopilación bibliográfica de todos aquellos ácidos carboxílicos de 1 a 4 átomos de carbono analizados previamente por espectroscopía de microondas. Una vez recogidos todos estos datos espectroscópicos experimentales, se ha llevado a cabo la simulación de dos espectros rotacionales sintéticos en los cuales hemos recogido, por un lado, los ácidos detectados en una fuente arbitraria y, por otra parte, los ácidos no detectados con el fin de analizar la complejidad y variabilidad de esta búsqueda bibliográfica a lo largo de décadas de investigación. Es así como visibilizamos el desarrollo y avance de estas técnicas espectroscópicas por parte de los autores mencionados.

Una vez estudiamos lo que se ha analizado en el laboratorio y detectado en el espacio anteriormente con esta herramienta, conseguimos obtener los resultados experimentales del 2BrPA y 3BrPA en la segunda parte del trabajo. Para ello, hemos partido obteniendo los parámetros de rotación teóricos de los confórmeros más estables para cada ácido carboxílico optimizando la geometría mediante cálculos mecanocuánticos. A partir de esta base de predicciones teóricas, hemos realizado el ajuste del espectro rotacional de cada ácido y hemos podido asignar una serie de transiciones correspondientes al rango de 2-8 GHz pudiendo identificar a partir de transiciones tipo *a*, *b* y *c* los confórmeros I del 2BrPA y los confórmeros I y II del 3BrPA. De esta manera, se han obtenido unas constantes de rotación experimentales muy precisas, además de determinar las constantes de distorsión centrífuga y de

acoplamiento de cuadrupolo nuclear debido a la presencia de los isótopos ^{79}Br y ^{81}Br presentes en nuestras especies moleculares. Luego, la presencia de un átomo halogenado pesado como marcador nos facilita aún más el estudio de identificación estructural molecular.

Este análisis nos va a permitir identificar todas aquellas líneas que aparezcan en un futuro espectro de descargas para poder observar, por comparación de ambos espectros, la fragmentación vía halogenada de dichos ácidos monosustituidos. Finalmente, para confirmar la presencia de moléculas en el ISM, los investigadores comparan las señales detectadas por los radiotelescopios con las “huellas dactilares” de dichas moléculas (sus espectros rotacionales), obtenidas previamente en el laboratorio.

En definitiva, hemos visto que la espectroscopía molecular rotacional es una técnica útil y esencial para identificar nuevas especies en diversas regiones del espacio, ya que nos proporciona datos rotacionales experimentales característicos de moléculas candidatas a su presencia o no en el espacio.

8 Bibliografía.

1. Sandford, S. A. *et al.* Prebiotic Astrochemistry and the Formation of Molecules of Astrobiological Interest in Interstellar Clouds and Protostellar Disks. *Chemical Reviews* vol. 120 4616–4659
Preprint at <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00560> (2020).
2. Herbst, E. & Van Dishoeck, E. F. Complex organic interstellar molecules. *Annu Rev Astron Astrophys* **47**, 427–480 (2009).
3. Friberg, P. & Hjalmarson, Å. Molecular clouds in the Milky Way. in *Molecular Astrophysics* 3–34 (Cambridge University Press, 2009).
doi:10.1017/cbo9780511564680.003.
4. Hartquist, T. W. *Molecular Astrophysics: A Volume Honouring Alexander Dalgarno*. (Cambridge University Press, Cambridge, 1990).
doi: 10.1017/CBO9780511564680.
5. Kellermann, K. I. & Moran, J. M. The development of high-resolution imaging in radio astronomy. *Annu Rev Astron Astrophys* **39**, 457–509 (2001).
6. El Debate. El gran radiotelescopio de Yebes, en Guadalajara, detecta nuevas especies moleculares en el cosmos. *El Debate*
https://www.eldebate.com/ciencia/20241113/gran-radiotelescopio-yebes-guadalajara-detecta-nuevas-especies-moleculares-cosmos_244663.html (2024).
7. Masui, K. W. *et al.* Measurement of 21 cm brightness fluctuations at $z \sim 0.8$ in cross-correlation. *Astrophysical Journal Letters* **763**, (2013).
8. ALMA. Stellar Explosions and Cosmic Chemistry. *National Radio Astronomy Observatory* <https://public.nrao.edu/news/stellar-explosions-and-cosmic-chemistry/> (2024).
9. Zhu, C., Turner, A. M., Abplanalp, M. J. & Kaiser, R. I. Formation and High-order Carboxylic Acids (RCOOH) in Interstellar Analogous Ices of Carbon Dioxide (CO₂) and Methane (CH₄). *Astrophys J Suppl Ser* **234**, 15 (2018).
10. Winnewisser, G. & Churchwell, E. DETECTION OF FORMIC ACID IN SAGITTARIUS B2 BY ITS 2(11)-2(12) TRANSITION. *Astrophys J* **200**, 33–36 (1975).
11. Cuadrado, S. *et al.* Trans-cis molecular photoswitching in interstellar Space. *Astron Astrophys* (2016) doi:10.1051/0004-6361/201629913.
12. Agúndez, M., Marcelino, N., Cernicharo, J., Roueff, E. & Tafalla, M. A sensitive λ 3 mm line survey of L483: A broad view of the chemical composition of a core around a Class 0 object. *Astron Astrophys* **625**, (2019).

13. Taquet, V. *et al.* Chemical complexity induced by efficient ice evaporation in the Barnard 5 molecular cloud. *Astron Astrophys* **607**, (2017).
14. W.M. Irvine *et al.* Detection of formic acid in the cold, dark cloud L 134N. *Astron Astrophys* **229**, 9–12 (1990).
15. Cazaux, S. *et al.* THE HOT CORE AROUND THE LOW-MASS PROTOSTAR IRAS 162932422: SCOUNDRELS RULE! *Astrophys J* **593**, 51–55 (2003).
16. Requena-Torres, M. A. *et al.* Organic molecules in the Galactic center Hot core chemistry without hot cores. *Astron Astrophys* **455**, 971–985 (2006).
17. E. Churchwell and G. Winnewisser. Observations of Methyl Formate in the Galactic Center. *Astron Astrophys* **45**, 229–231 (1975).
18. Kobayashi, K., Ogata, K., Tsunekawa, S. & Observatory, N. R. *TORSIONALLY EXCITED METHYL FORMATE IN ORION KL and Shuro Takano. The Astrophysical Journal* vol. 657 (2007).
19. Agundez, M. *et al.* O-bearing complex organic molecules at the cyanopolyyne peak of TMC-1: Detection of C₂H₃CHO, C₂H₃OH, HCOOCH₃, and CH₃OCH₃. *Astron Astrophys* **649**, (2021).
20. Belloche, A. *et al.* Increased complexity in interstellar chemistry: detection and chemical modelling of ethyl formate and n-propyl cyanide in Sagittarius B2(N). *Astron Astrophys* **499**, 215–232 (2009).
21. Tercero, B. *et al.* Discovery of methyl acetate and gauche ethyl formate in orion. *Astrophysical Journal Letters* **770**, (2013).
22. Mehringer, D. M., Snyder, L. E., Miao, Y. & Lovas, F. J. DETECTION AND CONFIRMATION OF INTERSTELLAR ACETIC ACID. *Astrophys J* **480**, (1997).
23. Favre, C. *et al.* The complexity of Orion: an ALMA view. II. gGg'-Ethylene Glycol and Acetic Acid. *Astron Astrophys* **604**, 9 (2017).
24. Xue, C. *et al.* ALMA Detection of Vibrationally Excited (v t = 1, 2) Acetic Acid toward NGC 6334I. *Astrophys J* **882**, 118 (2019).
25. Remijan, A., Shiao, Y.-S., Friedel, D. N., Meier, D. S. & Snyder, L. E. A SURVEY OF LARGE MOLECULES OF BIOLOGICAL INTEREST TOWARD SELECTED HIGH-MASS STAR-FORMING REGIONS. *Astrophys J* **617**, 384–398 (2002).
26. Kim, Y. S. & Kaiser, R. I. Abiotic formation of carboxylic acids (RCOOH) in interstellar and solar system model ices. *Astrophysical Journal* **725**, 1002–1010 (2010).

27. Belloche, A., Müller, H. S. P., Menten, K. M., Schilke, P. & Comito, C. Complex organic molecules in the interstellar medium: IRAM 30 m line survey of Sagittarius B2(N) and (M). *Astronomy and Astrophysics* vol. 559 Preprint at <https://doi.org/10.1051/0004-6361/201321096> (2013).
28. Cernicharo, J. *et al.* Discovery of HC₃O⁺ in space: The chemistry of O-bearing species in TMC-1. *Astron Astrophys* **642**, (2020).
29. Walsh, C. *et al.* Complex organic molecules in protoplanetary disks. *Astron Astrophys* **563**, (2014).
30. Berglund, M. & Wieser, M. E. Isotopic compositions of the elements 2009 (IUPAC technical report). in *Pure and Applied Chemistry* vol. 83 397–410 (2011).
31. Kravtsov, D. *et al.* Volatile Organic Compound Fragmentation in the Afterglow of Pulsed Glow Discharge in Ambient Air. *Molecules* **27**, (2022).
32. Owen, T. *Fundamentos de La Espectroscopia UV-Visible Moderna: Conceptos Básicos*. (Agilent Technologies, 1996).
33. Agilent Technologies. *Los Fundamentos de La Espectroscopia: Teoría*. (2016).
34. Uriarte Hernando, I. TESIS_URIARTE_HERNANDO_ICIAR. (Universidad del País Vasco - Euskal Herriko Unibertsitatea, 2018).
35. del Mazo Vivar, A. & Maillo, S. V. Calculation of the wavelength of the radiation leaks from a microwave oven. *Revista Eureka* **20**, (2023).
36. David M. Hanson, Erica Harvey, Robert Sweeney & Theresa Julia Zielinski. 7.1: Introducción a la Rotación. *Chemical Education Digital Library (ChemEd DL)* [https://espanol.libretexts.org/Quimica/Qu%C3%ADmica_F%C3%ADsica_y_Te%C3%B3rica/Libro%3A_Estados_cu%C3%A1nticos_de_%C3%A1tomos_y_mol%C3%A9culas_\(Zielinski_et_al.\)/07%3A_Estados_rotacionales/7.01%3A_Introducci%C3%B3n_a_la_Rotaci%C3%B3n](https://espanol.libretexts.org/Quimica/Qu%C3%ADmica_F%C3%ADsica_y_Te%C3%B3rica/Libro%3A_Estados_cu%C3%A1nticos_de_%C3%A1tomos_y_mol%C3%A9culas_(Zielinski_et_al.)/07%3A_Estados_rotacionales/7.01%3A_Introducci%C3%B3n_a_la_Rotaci%C3%B3n).
37. C. N. BANWELL. *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*. (McGraw-Hill Book Company Europe, 1972).
38. Como calienta la comida el microondas? *WordPress* <https://sepiacomercializadora.wordpress.com/2014/04/15/como-calienta-la-comida-el-microondas/> (2014).
39. Gordy, W. 1909- & Cook, R. L. (Robert L. 1936-. *Microwave Molecular Spectra / Walter Gordy, Robert L. Cook*. vol. 18 (Wiley, 1984).
40. Momento de inercia. <https://web.ua.es/es/cuantica/docencia/qce/teoria/node140.htm>.
41. Peter Atkins & Julio de Paula. *ATKINS' PHYSICAL CHEMISTRY*. (Oxford University Press, 2006).

42. Sancho-García, J. C. *Rotación En Moléculas Poliatómicas (Profundizando En El Estudio de Transiciones En La Región MW)*. (2012).
43. Sieghard Albert, Karen Keppler Albert, Hans Hollenstein, Carine Manca Tanner & Martin Quack. *Fundamentals of Rotation - Vibration Spectra. Handbook of High-resolution Spectroscopy* (Wiley, Zurich, Switzerland, 2011). doi:10.1002/9780470749593.
44. Cano, J. P. Elementos Químicos. <https://www.educaplus.org/sp2002/7isotopos/br7.html>.
45. Peter F. Bernath. *Spectra of Atoms and Molecules*. (2020).
46. Foley, H. M. Note on the Nuclear Electric Quadrupole Spectrum of a Homonuclear Diatomic Molecule in a Magnetic Field. *Physical Review* **71**, 747–751 (1947).
47. Townes, C. H., Schawlow, A. L. & Ramsey, N. F. Microwave Spectroscopy. *Am J Phys* **24**, 294 (1956).
48. Pagni, R. Astrochemistry---From Astronomy to Astrobiology (Andrew M. Shaw). *Journal of Chemical Education - J CHEM EDUC* **84**, (2007).
49. Frank Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*. vol. Third Edition (Wiley, 2016).
50. Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J Chem Phys* **98**, 5648–5652 (1993).
51. Hehre, W. J., Ditchfield, R. & Pople, J. A. 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* **56**, 2257–2261 (1972).
52. Nicklass, A., Dolg, M., Stoll, H. & Preuss, H. Ab initio energy-adjusted pseudopotentials for the noble gases Ne through Xe: Calculation of atomic dipole and quadrupole polarizabilities. *J Chem Phys* **102**, 8942–8952 (1995).
53. Weigend, F. & Ahlrichs, R. 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* **7**, 3297–3305 (2005).
54. Pickett, H. M. The Fitting and Prediction of Vibration-Rotation Spectra with Spin Interactions. *J Mol Spectrosc* **148**, 37–377 (1991).
55. Kisiel, Z. *et al.* Rotational spectrum of trans–trans diethyl ether in the ground and three excited vibrational states. *J Mol Spectrosc* **233**, 231–243 (2005).
56. Brown, G. G. *et al.* A broadband Fourier transform microwave spectrometer based on chirped pulse excitation. *Review of Scientific Instruments* **79**, (2008).

57. Pérez, C. *et al.* Broadband Fourier transform rotational spectroscopy for structure determination: The water heptamer. *Chem Phys Lett* **571**, 1–15 (2013).
58. Winnewisser, M. *et al.* Rotational spectra of cis-HCOOH, trans-HCOOH, and trans-H¹³COOH. *J Mol Spectrosc* **216**, 259–265 (2002).
59. Maçôas, E. M. S., Khriachtchev, L., Pettersson, M., Fausto, R. & Räsänen, M. Rotational Isomerism in Acetic Acid: The First Experimental Observation of the High-Energy Conformer. *J Am Chem Soc* **125**, 16188–16189 (2003).
60. G. Wlodarczak & J. Demaison. Acetic acid, CH₃COOH-Astrophysical predictions. *Astron Astrophys* **192**, 313–315 (1988).
61. Van Scheltinga, J. T., Marcandalli, G., McClure, M. K., Hogerheijde, M. R. & Linnartz, H. Infrared spectra of complex organic molecules in astronomically relevant ice matrices: III. Methyl formate and its tentative solid-state detection. *Astron Astrophys* **651**, (2021).
62. R. D. Brown *et al.* Discovery of interstellar methyl formate. *Astrophys J* **197**, 29–31 (1975).
63. Bauder, A. Microwave spectra of molecules of astrophysical interest. XVI. Methyl formate. *J Phys Chem Ref Data* **8**, 583–618 (1979).
64. Nguyen, H. V. L. *et al.* Extension of the measurement, assignment, and fit of the rotational spectrum of the two-top molecule methyl acetate. *J Mol Spectrosc* **299**, 17–21 (2014).
65. Tudorie, M. *et al.* A fitting program for molecules with two inequivalent methyl tops and a plane of symmetry at equilibrium: Application to new microwave and millimeter-wave measurements of methyl acetate. *J Mol Spectrosc* **269**, 211–225 (2011).
66. Medvedev, I. R., De Lucia, F. C. & Herbst, E. The millimeter- and submillimeter-wave spectrum of the trans and gauche conformers of ethyl formate. *Astrophysical Journal, Supplement Series* **181**, 433–438 (2009).
67. Ilyushin, V. V. *et al.* Submillimeter wave spectroscopy of propanoic acid (CH₃CH₂COOH) and its ISM search. *J Mol Spectrosc* **379**, (2021).
68. Wright, C. J., Smith, R. N., Kroll, J. A., Shipman, S. T. & Widicus Weaver, S. L. Extending the Millimeter/Submillimeter Wave Spectrum of Ground State Pyruvic Acid for Comparison to Astronomical Data. *ACS Earth Space Chem* **6**, 482–495 (2022).
69. Kisiel, Z., Pszczółkowski, L., Białkowska-Jaworska, E. & Charnley, S. B. The millimeter wave rotational spectrum of pyruvic acid. *J Mol Spectrosc* **241**, 220–229 (2007).

70. Alonso, E. R. *et al.* The millimeter wave spectrum of s-cis-and s-trans-acrylic acid in its ground vibrational state. *Journal of Molecular Spectroscopy* **316** (2015) 84–89 (2015).
71. Alonso, E. R. *et al.* MILLIMETER WAVE SPECTRUM AND ASTRONOMICAL SEARCH FOR VINYL FORMATE. *Astrophys J* **832**, 42 (2016).
72. Jelisavac, D. *et al.* The microwave spectrum of the trans conformer of ethyl acetate. *J Mol Spectrosc* **257**, 111–115 (2009).
73. Kolesníková, L. *et al.* Laboratory millimeter wave spectrum and astronomical search for vinyl acetate. *Astron Astrophys* **577**, (2015).