



---

**Universidad de Valladolid**

Facultad de Ciencias

## **TRABAJO FIN DE GRADO**

Grado en Química

### **Espectroscopía de rotación y modelización molecular del etinilciclohexano**

***Autor:***

*Jairo Fernández Nieto*

***Tutor/es:***

*Alberto Eugenio Lesarri Gómez*



## Índice

|                           |    |
|---------------------------|----|
| Resumen                   | 4  |
| Abstract                  | 4  |
| Antecedentes              | 5  |
| Objetivos                 | 8  |
| Materiales y métodos      | 9  |
| Resultados                | 31 |
| Conclusiones              | 56 |
| Bibliografía              | 57 |
| Lista de Tablas y Figuras | 59 |
| Anexos                    | 62 |

## **1. Resumen**

El presente trabajo tiene como finalidad describir las propiedades espectroscópicas, conformacionales, estructurales y energéticas de la molécula de etinilciclohexano, empleando datos experimentales del espectro de rotación (2-18 GHz) y cálculos teóricos de orbitales moleculares. Se ha observado el espectro de rotación de los conformeros ecuatorial y axial de la molécula, así como de todos los isotopólogos monosustituidos de  $^{13}\text{C}$  en abundancia natural de la forma ecuatorial, determinándose los parámetros de rotación. Se han medido las intensidades relativas del espectro, determinando que la forma ecuatorial es más estable y calculando la separación energética con la forma axial. Finalmente, se ha determinado la estructura de la forma ecuatorial utilizando el método de sustitución y un ajuste efectivo. Todos los datos experimentales se han comparado con las predicciones teóricas, empleando métodos ab initio (MP2) y teoría del funcional de la densidad (B3LYP).

## **2. Abstract**

The present work aims to describe the spectroscopic, conformational, structural and energetic properties of the ethynylcyclohexane molecule, using experimental data of the rotation spectrum (2-18 GHz) and molecular orbitals theoretical calculations. The rotational spectrum of the equatorial and axial conformers of the molecule have been observed, together with the  $^{13}\text{C}$  monosubstituted isotopologues in natural abundance of the equatorial form, with rotation parameters being determined. The relative intensities of the spectrum have been measured, determining that the equatorial form is the most stable and calculating the energy separation with the axial form. Finally, the structure of the equatorial form has been determined using the substitution method and an effective fit. All experimental data have been compared with theoretical predictions using ab initio methods (MP2) and density functional theory (B3LYP).

### 3. Antecedentes

Este trabajo se enmarca dentro de una línea de investigación de la estructura molecular en fase gas de diferentes anillos saturados de seis miembros con uno o varios sustituyentes. Los anillos de seis miembros se presentan en la naturaleza, son sustancias sintetizables y presentan conformaciones más sencillas que otros anillos de mayor o menor tamaño<sup>[1]</sup>. Esto se debe a la predominancia del conformero silla, que se corresponde con el mínimo global de energía y que, generalmente, no se ve afectado por cambios químicos en el anillo. El ciclohexano presenta seis enlaces axiales a la molécula y seis enlaces en el plano ecuatorial. Un anillo de ciclohexano puede convertir su silla en otra invertida, produciendo un cambio en la orientación de los sustituyentes (topomerización). En ciclohexanos monosustituídos, el proceso de topomerización se convierte en un proceso de isomerización<sup>[2]</sup>.

En el grupo de investigación se han realizado una serie de trabajos recientes y similares al presente, incluyendo las moléculas de ciclohexano<sup>[3]</sup>, piperidina<sup>[3]</sup> y fluorociclohexano<sup>[4]</sup>. El estudio estructural de los anillos isoelectrónicos de ciclohexano y piperidina está justificado al ser dos moléculas base para moléculas orgánicas complejas. En ambos casos se determinó una estructura de equilibrio para estas moléculas empleando una combinación de datos espectroscópicos de diferentes isotopólogos de la molécula y resultados computacionales, empleando diferentes metodologías teórico-experimentales. La comparación con cálculos teóricos ab initio permitió obtener parámetros estructurales de gran precisión, que permiten una comparación con otras familias de compuestos. Se examinaron igualmente los posibles cambios que genera la presencia de un átomo de nitrógeno endocíclico.

La propuesta de estudio de la molécula de etinilciclohexano (Figura 1) surgió por pertenecer a la misma familia de anillos de seis miembros que las moléculas previamente estudiadas. La molécula de etinilciclohexano es una molécula de ciclohexano que presenta un grupo etinil como sustituyente en uno de sus carbonos. El grupo etinil es la unión de dos átomos de carbono mediante un triple enlace. Este grupo etinil es más voluminoso que un átomo halogenado, como el caso del fluorociclohexano. El grupo etinil no presenta un carácter extractor de carga (como sí presenta el flúor, nitrógeno, oxígeno u otros átomos más

electronegativos), lo que se refleja en un menor momento dipolar pero mayor simplicidad del espectro al no contar con momento de cuadrupolo nuclear.



**Figura 3.1.** Etinilciclohexano ecuatorial (izquierda) y axial (derecha).

Existen antecedentes de estudio de la molécula de etinilciclohexano. En 1980, Damiani, Corbelli y Scappini realizaron un análisis del espectro de rotación del estado de vibración fundamental y de un primer estado excitado de vibración (a  $130\text{ cm}^{-1}$ ) empleando espectroscopía de microondas con modulación de Stark en la región de 8 a 26,5 GHz<sup>[5]</sup> (constantes de rotación en Tabla 3.1). Se estudiaron las dos conformaciones silla ecuatorial y axial, determinándose que la forma ecuatorial es más estable y que la separación energética entre los dos conformeros era de  $600(200)\text{ cal mol}^{-1}$  ( $2,5(8)\text{ kJ mol}^{-1}$ ). Gracias a este trabajo se pudo realizar una primera determinación de la estructura de la molécula de etinilciclohexano (Tabla 3.2). Sin embargo, debido a disponer únicamente de información sobre el isotópologo principal ( $^{12}\text{C}$ ), se asumió que varios parámetros estructurales eran idénticos a los de las moléculas de propano, ciclohexano y metilacetileno, lo que implica que la precisión de la determinación estructural es baja. Por otra parte, la menor precisión de frecuencia de las medidas realizadas con la técnica de modulación de Stark (250-500 kHz) implica que no fue posible obtener parámetros de distorsión centrífuga. Por último, no se realizó ningún tipo de cálculo teórico de orbitales moleculares sobre la molécula que permitiera comparar los resultados espectroscópicos, conformacionales, estructurales y energéticos con los datos experimentales. Todos estos aspectos se han examinado en este trabajo.

**Tabla 3.1.** Parámetros de rotación determinados por Damiani, Corbelli y Scappini<sup>[5]</sup> para el etinilciclohexano.

|         | Ecuatorial   | Axial        |
|---------|--------------|--------------|
| A / MHz | 4246,1 (1)   | 2994,441 (6) |
| B / MHz | 1386,451 (1) | 1730,834 (7) |
| C / MHz | 1121,707 (1) | 1540,004 (6) |

**Tabla 3.2.** Estructura del etinilciclohexano determinada por Damiani, Corbelli y Scappini<sup>[5]</sup>.

| Parámetro        | Ecuatorial             | Axial     |
|------------------|------------------------|-----------|
| r(C-C) / Å       | [1,531] <sup>[a]</sup> | [1,531]   |
| r(C-H) / Å       | [1,096]                | [1,096]   |
| r(C≡C) / Å       | [1,2073]               | [1,2073]  |
| r(≡C-H) / Å      | [1,0602]               | [1,0602]  |
| r(C-C≡) / Å      | 1,49 (1)               | 1,49 (1)  |
| ∠(CCC) / grados  | 111,2 (5)              | 111,4 (5) |
| ∠(HCH) / grados  | 107,7 (5)              | 107,5 (5) |
| ∠(HCC≡) / grados | 106,3 (9)              | 102,4 (9) |

<sup>[a]</sup>Los valores entre corchetes se asumieron como constantes y se fijaron a moléculas relacionadas.

## 4. Objetivos

El objetivo de este trabajo consiste en realizar un estudio del espectro de rotación de la molécula de etinilciclohexano en la región centimétrica del espectro electromagnético (2-18 GHz), a fin de poder disponer de:

- a) **Información espectroscópica detallada**, en particular constantes de rotación y de distorsión centrífuga.
- b) **Información sobre el equilibrio conformacional axial-ecuatorial**, determinando experimentalmente la forma más estable y la separación energética entre las dos conformaciones.
- c) **Información estructural precisa**, incluyendo en este trabajo la determinación de las estructuras de sustitución y efectiva.
- d) **Información energética, estructural y espectroscópica teórica** a partir de cálculos de orbitales moleculares mediante métodos mecanocuánticos ab initio y de teoría del funcional de la densidad.



## 5. Materiales y métodos

### 5.1 Espectroscopía de rotación

Partiendo de la aproximación de Born-Oppenheimer, escribimos el Hamiltoniano  $\hat{H}_N$  para el movimiento nuclear como la suma de la energía cinética nuclear  $T_N$  y el término de energía potencial  $U$ , el cual se resuelve mediante la ecuación de Schrödinger<sup>[6,7,8,9]</sup>:

$$\hat{H}_N \psi_N = E \psi_N$$

Para una molécula poliatómica, las manipulaciones necesarias para darle a la expresión mecano-clásica de la energía cinética una forma adecuada para el tratamiento mecano-cuántico son complejas. Omitimos estas manipulaciones y nos limitamos a dar su resultado. La expresión clásica de la energía cinética  $T_N$  de los núcleos es la suma de varios términos:

$$T_N = T_{tras} + T_{rot} + T_{vib} + T_{vib-rot}$$

El primer término es la energía cinética traslacional de la molécula como un todo y su efecto no es más que el de sumar una constante a la energía total, y por ello omitiremos este término. Los términos segundo y tercero son las energías cinéticas rotacional y vibracional de la molécula. Para obtener la función Hamiltoniana mecano-clásica, sumamos la energía potencial  $U$  a la ecuación citada, siendo  $U$  una función de las posiciones relativas de los núcleos.

Los sistemas de coordenadas utilizados son los siguientes: La traslación de la molécula se describe dando las coordenadas del centro de masas mediante un sistema de coordenadas cartesianas fijo en el espacio. La rotación se describe especificando la orientación de la molécula con respecto a un sistema de ejes no giratorio XYZ con origen en el centro de masas (estos ejes se trasladan con la molécula). La vibración de la molécula se describe con relación a un sistema con origen en el centro de masas y que gira con la molécula; se dice que estos ejes están fijos en la molécula. Los ejes fijos en la molécula también se emplean en la ecuación de Schrödinger electrónica para obtener  $U$ .

El término de interacción vibración-rotación hace que sea difícil manejar el Hamiltoniano del movimiento nuclear de una molécula poliatómica. Con frecuencia, este término es pequeño comparado con los demás. Haremos la aproximación inicial de omitir  $T_{vib-rot}$ . En la energía cinética rotacional  $T_{rot}$  intervienen los momentos de inercia de la molécula, que a su vez dependen de la configuración nuclear instantánea. Sin embargo, los movimientos vibracionales son mucho más rápidos que los rotacionales, por lo que podemos hacer la aproximación de calcular los momentos de inercia promediados para los movimientos vibracionales. Con estas aproximaciones, la función Hamiltoniana mecano-clásica para el movimiento nuclear es:

$$H_N = T_{rot} + [T_{vib} + U]$$

Hemos escrito entre corchetes la energía potencial  $U$  con  $T_{vib}$  porque estas dos cantidades dependen de las coordenadas de cada uno de los núcleos con relación a los demás, mientras que  $T_{rot}$  promediado sobre las vibraciones, no. El operador Hamiltoniano mecano-cuántico se obtiene sustituyendo las cantidades clásicas por operadores:

$$\hat{H}_N = \hat{T}_{rot} + [\hat{T}_{vib} + U]$$

$$\hat{H}_N = \hat{H}_{rot} + \hat{H}_{vib}$$

donde en el Hamiltoniano rotacional interviene la energía cinética de rotación, y en el Hamiltoniano vibracional intervienen los términos entre corchetes de la ecuación superior. Debido a la separación (aproximada) del Hamiltoniano nuclear en dos partes, cada una dependiente de coordenadas distintas, deducimos que la función de onda nuclear es aproximadamente un producto de funciones de onda rotacionales y vibracionales, y la energía molecular es (aproximadamente) la suma de las energías rotacionales y vibracionales. Para obtener las energías y funciones de onda rotacionales, empleamos  $\hat{H}_{rot}$  para formar una ecuación de Schrödinger rotacional; análogamente, usamos  $\hat{H}_{vib}$  para obtener las energías y funciones de onda vibracionales.

Mientras que para las moléculas diatómicas la interacción vibración-rotación sólo añadía una pequeña corrección a la energía, para una serie de moléculas poliatómicas la interacción de

vibración-rotación lleva consigo correcciones relativamente grandes. Análogamente, aunque la separación de Born-Oppenheimer de los movimientos electrónicos y nucleares se cumple sumamente bien para moléculas diatómicas, a veces falla para moléculas poliatómicas, dando lugar a interacciones sustanciales entre los movimientos electrónicos y nucleares.

Para estados electrónicos de moléculas poliatómicas para los que el spin electrónico neto  $S$  es distinto de cero, obtenemos una interacción entre los momentos angulares rotacional y de spin. No consideramos este caso, sino que nos limitaremos a energías rotacionales de estados electrónicos singletes, como la molécula estudiada en este trabajo. Son raras las moléculas poliatómicas en las que los estados electrónicos fundamentales no son singletes.

Para considerar la mecánica cuántica de la rotación de una molécula poliatómica tenemos que considerar antes la expresión mecano-clásica de la energía rotacional. Consideramos que la molécula es un rotor rígido, cuyas dimensiones se obtienen promediando para los movimientos vibracionales. La mecánica clásica de la rotación de un cuerpo rígido en tres dimensiones es complicada, y nos limitaremos a resumir los resultados.

Tenemos un conjunto de  $n$  masas puntuales (los núcleos) que se mantienen fijos unos con relación a otros, pero que tienen libertad para girar como un todo. En la expresión de la energía rotacional intervienen los momentos de inercia del cuerpo. El momento de inercia  $I_\alpha$  de un cuerpo rígido con respecto a un eje  $\alpha$  se define como:

$$I_\alpha \equiv \sum_{i=1}^n m_i r_i^2$$

Donde  $r_i$  es la distancia desde la partícula de masa  $m_i$  al eje  $\alpha$ . Evidentemente,  $I_\alpha$  depende del eje  $\alpha$  elegido. Nos limitaremos a tratar los casos de ejes que pasan por el centro de masas molecular. Podemos hacer una especie de representación tridimensional de los correspondientes momentos de inercia como sigue. Desde todo posible eje  $\alpha$  que pase por el centro de masas, trazamos a cada lado del centro de masas una distancia numéricamente igual a  $1/(I_\alpha)^{1/2}$ . El resultado será un conjunto de puntos que forman una superficie en el espacio tridimensional. Se puede demostrar que esa superficie es un elipsoide con centro en

el centro de masas. Ese elipsoide se llama elipsoide de inercia o elipsoide de momentos. El elipsoide de inercia tiene tres ejes principales mutuamente perpendiculares, que designamos por  $a$ ,  $b$  y  $c$ . Estos ejes son los ejes principales de inercia de la molécula; los correspondientes momentos de inercia con respecto a estos tres ejes,  $I_a$ ,  $I_b$ ,  $I_c$ , son los momentos principales de inercia. Los ejes se consideran de forma que:

$$I_a \leq I_b \leq I_c$$

Los elementos de simetría de una molécula ayudan a localizar sus ejes principales. Evidentemente, una operación de simetría molecular tiene que llevar el elipsoide de inercia a una orientación que sea indistinguible de su posición original.

Los rotores se clasifican como sigue: Si los tres momentos principales de inercia son iguales, tenemos un trompo esférico. Si dos momentos principales de inercia son iguales, tenemos un trompo simétrico. Un trompo simétrico alargado tiene  $I_b = I_c$  y el eje  $a$  (el eje de menor momento principal) es el eje de simetría; un trompo simétrico achatado tiene  $I_a = I_b$ , y el eje  $c$  es el eje de simetría. Si los tres momentos principales son distintos, tenemos un trompo asimétrico. Así pues:

$$\text{Trompo esférico: } I_a = I_b = I_c$$

$$\text{Trompo simétrico alargado: } I_a \neq I_b = I_c$$

$$\text{Trompo simétrico achatado: } I_a = I_b \neq I_c$$

$$\text{Trompo asimétrico: } I_a \neq I_b \neq I_c$$

Para una molécula con poca o ninguna simetría, el hallar los ejes y momentos principales es más complicado. Se puede demostrar que, para cualquier molécula, la ecuación del elipsoide de inercia es:

$$I_{xx}x^2 + I_{yy}y^2 + I_{zz}z^2 + 2I_{xy}xy + 2I_{xz}xz + 2I_{yz}yz = 1$$

donde el sistema de coordenadas  $xyz$  es un sistema de ejes fijos en la molécula con origen en el centro de masas y una orientación arbitraria, y donde los momentos de inercia  $I_{xx}$ ,  $I_{yy}$ ,  $I_{zz}$  y los productos de inercia  $I_{xy}$ ,  $I_{xz}$ ,  $I_{yz}$  para el sistema  $xyz$  se definen por:

$$I_{xx} \equiv \sum_i m_i (y_i^2 + z_i^2) \qquad I_{xy} \equiv -\sum_i m_i x_i y_i$$

Los términos en  $xy$ ,  $xz$  e  $yz$  aparecen debido a que los ejes de coordenadas no coinciden con los ejes principales. El primer miembro de la ecuación del elipsoide es una forma cuadrática real y se puede escribir como la ecuación matricial:

$$x' I_{xyz} x = 1$$

Donde  $x$  sea el vector columna con los elementos  $x$ ,  $y$ ,  $z$  e  $I_{xyz}$  es la matriz simétrica

$$I_{xyz} = \begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{xy} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{xz} & I_{yz} & I_{zz} \end{pmatrix}$$

$I_{xyz}$  se denomina tensor de inercia. Sea  $L$  la matriz cuadrada de los vectores propios de  $I_{xyz}$ ; puesto que  $I_{xyz}$  es simétrica,  $L$  se puede elegir de forma que sea ortogonal. Designemos por  $I_a$ ,  $I_b$  e  $I_c$  los valores propios de  $I_{xyz}$ . Entonces:

$$L' I_{xyz} L = I_{abc}$$

Donde  $I_{abc}$  es la matriz diagonal de valores propios con elementos diagonales  $I_a$ ,  $I_b$ ,  $I_c$ . Podemos reducir la forma cuadrática de la ecuación del elipsoide a una suma de cuadrados definiendo unas nuevas variables  $a$ ,  $b$ ,  $c$  de forma que:

$$a \equiv L' x = L^{-1} x, \quad x = L a$$

Donde  $a$  es el vector columna con elementos  $a$ ,  $b$ ,  $c$ . Así pues,  $a = I_{11}x + I_{21}y + I_{31}z$ , con ecuaciones análogas para  $b$  y  $c$ . Sustituyendo en la ecuación anteriormente citada implica que:

$$I_a a^2 + I_b b^2 + I_c c^2 = 1$$

En dos dimensiones, cuando los ejes de coordenadas coinciden con los ejes principales de una elipse, ésta tiene por ecuación  $x^2/s^2 + y^2/t^2 = 1$ , donde  $s$  y  $t$  son las semilongitudes de los ejes

principales. La generalización a tres dimensiones prueba que la ecuación obtenida es la ecuación de un elipsoide cuyos ejes principales coinciden con los ejes de coordenadas. La transformación ortogonal de coordenadas es una rotación de los ejes arbitrarios  $xyz$  a los ejes  $abc$  en el sistema  $xyz$ .

Por lo tanto, los pasos que hay que dar para obtener los ejes y momentos principales de una molécula con poca o ninguna simetría son los siguientes: (1) Hallar el centro de masas. (2) Fijar un sistema arbitrario de coordenadas  $xyz$  con origen en el centro de masas. (3) calcular los momentos y productos de inercia en ese sistema para obtener la matriz  $I_{xyz}$ . (4) Hallar los valores propios y los vectores propios normalizados de  $I_{xyz}$ . Los valores propios son los momentos principales de inercia  $I_a, I_b, I_c$ . La transpuesta de la matriz ortogonal de vectores propios da los cosenos directores del sistema de ejes principales  $abc$  con respecto a los ejes  $xyz$ .

Consideremos ahora la expresión mecano-clásica de la energía rotacional de un cuerpo rígido. En cualquier instante, se puede considerar que el cuerpo está girando con velocidad angular  $\omega$  alrededor de algún eje en el espacio, siendo  $\omega$  un vector cuyo módulo es la velocidad de cambio del ángulo con el eje de rotación, y cuya dirección es la del eje de rotación. La relación entre  $\omega$  y la velocidad  $v_i$  de la  $i$ -ésima partícula del cuerpo es  $v_i = \omega \times r_i$ , donde  $r_i$  es un vector que va desde cualquier punto del eje de rotación hasta la partícula  $i$ . Resulta que, si referimos la rotación a los ejes principales, la expresión de la energía cinética rotacional toma la forma sencilla:

$$T_{rot} = \frac{1}{2} I_a \omega_a^2 + \frac{1}{2} I_b \omega_b^2 + \frac{1}{2} I_c \omega_c^2$$

Donde  $I_a, I_b, I_c$  son los momentos principales de inercia, y  $\omega_a, \omega_b, \omega_c$  son las componentes de la velocidad angular según los tres ejes principales. Para formar el operador Hamiltoniano, necesitamos la energía en función de los momentos angulares, no de las velocidades angulares. Sea  $P$  el momento angular del cuerpo rígido, tenemos:

$$P = \sum_{i=1}^n m_i r_i \times v_i$$

Si usamos los ejes principales, puede demostrarse que las componentes de  $P$  según estos ejes son:

$$P_a = I_a \omega_a \quad P_b = I_b \omega_b \quad P_c = I_c \omega_c$$

Y por tanto llegamos a:

$$T_{rot} = \frac{P_a^2}{2I_a} + \frac{P_b^2}{2I_b} + \frac{P_c^2}{2I_c}$$

Este es el Hamiltoniano mecano-clásico para la rotación de un cuerpo rígido. Para formar el operador Hamiltoniano mecano-cuántico para un cuerpo rígido en rotación, sustituimos  $P_a$ ,  $P_b$  y  $P_c$ , en la ecuación obtenida, por operadores. Estos serán operadores diferenciales que dependerán de las coordenadas que describan la rotación. Las coordenadas adecuadas son las que describen la orientación de la molécula con relación a un sistema de coordenadas giratorio  $XYZ$  con centro en el centro de masas. A este sistema no giratorio le llamaremos sistema de coordenadas fijo en el espacio, aunque, estrictamente hablando, se traslada con la molécula. Para especificar la orientación de los ejes principales fijos a la molécula,  $a$ ,  $b$  y  $c$ , con respecto a los ejes fijos en el espacio,  $X$ ,  $Y$  y  $Z$ , tenemos que especificar tres ángulos. Situando el origen en el centro de masas (punto  $O$ ), especificamos primero la orientación de uno de los ejes principales, por ejemplo el eje  $c$ , dando los ángulos  $\theta$  y  $\phi$ , siendo  $\theta$  el ángulo que forman  $OZ$  u  $Oc$ , y  $\phi$  el ángulo que forman  $OX$  y la proyección de  $Oc$  en el plano  $XY$ . Una vez especificada la orientación del eje  $c$ , especificamos las de los ejes  $a$  y  $b$  dando el ángulo de rotación alrededor del eje  $c$ ; llamaremos  $\chi$  a este ángulo. Los ángulos  $\theta$ ,  $\phi$  y  $\chi$  se llaman ángulos eulerianos. Sus intervalos de variación son:

$$0 \leq \theta \leq \pi \quad 0 \leq \phi \leq 2\pi \quad 0 \leq \chi \leq 2\pi$$

La recta de intersección de los planos  $XY$  y  $ab$  se llama línea de los nodos. Ahora necesitamos los operadores correspondientes a  $P_a$ ,  $P_b$  y  $P_c$  en la ecuación previamente citada. Puesto que  $L_z = -i\hbar\partial/\partial\phi$ , y no hay nada especial acerca del eje  $z$ , el operador correspondiente a la componente del momento angular según algún eje es  $-i\hbar\partial/\partial\beta$ , donde  $\beta$  es el ángulo de rotación alrededor de ese eje. Los ángulos de rotación con respecto a los ejes  $OZ$ ,  $Oc$  y  $ON$  son

$\phi$ ,  $\chi$  y  $\theta$ , respectivamente. Por lo tanto, los operadores correspondientes a las componentes de  $P$  según esos ejes son:

$$P_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \quad P_c = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \chi} \quad P_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \theta}$$

Para deducir las expresiones de  $P_a$ ,  $P_b$ ,  $P_c$ , tenemos que relacionar estos operadores con los operadores citados, para lo cual expresamos las magnitudes físicas correspondientes a los operadores en función de  $P_a$ ,  $P_b$ ,  $P_c$ . De acuerdo con las definiciones del producto escalar, la componente  $P_N$  es el producto escalar de  $P$  por el vector unitario  $e_N$  dirigido según ON:

$$P_N = e_N \cdot P$$

Escribiendo  $P$  en la forma:

$$P = e_a P_a + e_b P_b + e_c P_c$$

Siendo  $e_a$ ,  $e_b$ ,  $e_c$  vectores unitarios según los ejes mutuamente perpendiculares  $a$ ,  $b$  y  $c$ , tenemos:

$$P_N = (e_N \cdot e_a) P_a + (e_N \cdot e_b) P_b + (e_N \cdot e_c) P_c$$

La cantidad  $(e_N \cdot e_a)$  es el coseno del ángulo que forman los ejes N y a, por lo tanto:

$$(e_N \cdot e_a) = \text{sen } \chi$$

Análogamente:

$$(e_N \cdot e_b) = \text{cos } \chi \quad (e_N \cdot e_c) = 0$$

Luego:

$$P_N = \text{sen } \chi P_a + \text{cos } \chi P_b$$

Para  $P_z$  tenemos  $P_z = e_z \cdot P_a$ , y un tratamiento similar da:

$$P_z = -\text{sen } \theta \text{ cos } \chi P_a + \text{sen } \theta \text{ sen } \chi P_b + \text{cos } \theta P_c$$



Podemos considerar que estas dos últimas ecuaciones con las dos incógnitas  $P_a$  y  $P_b$ ; resolviéndolas obtenemos:

$$P_a = -\cos \chi \csc \theta P_z + \cos \chi \cot \theta P_c + \sen \chi P_N$$

$$P_z = \sen \chi \csc \theta P_z - \sen \chi \cot \theta P_c + \cos \chi P_N$$

Sustituyendo las cantidades físicas por operadores y utilizando estas expresiones, tenemos los operadores deseados:

$$P_a = i\hbar \left[ \cos \chi \csc \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} - \cos \chi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \chi} - \sen \chi \frac{\partial}{\partial \theta} \right]$$

$$P_b = i\hbar \left[ \sen \chi \csc \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} + \sen \chi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \chi} - \cos \chi \frac{\partial}{\partial \theta} \right]$$

$$P_c = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \chi}$$

Po lo tanto, el operador Hamiltoniano para la rotación es:

$$\hat{H}_{rot} = \frac{P_a^2}{2I_a} + \frac{P_b^2}{2I_b} + \frac{P_c^2}{2I_c}$$

Podríamos ahora elevar al cuadrado los operadores, sustituir y formar la ecuación de Schrödinger para la rotación. En lugar de resolver directamente la ecuación de Schrödinger, obtendremos los valores propios de la energía rotacional usando las propiedades de los distintos operadores. Para ese objeto, necesitamos también los operadores  $P_x$ ,  $P_y$  y  $P_z$  para los componentes del momento angular según los ejes fijos en el espacio  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ . Estos se deducen del mismo modo que se han deducido los operadores para las componentes fijas a la molécula; se obtiene que son:

$$P_x = i\hbar \left[ \cos \varphi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} - \cos \varphi \csc \theta \frac{\partial}{\partial \chi} + \sen \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \right]$$

$$P_y = i\hbar \left[ \sen \varphi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} - \sen \varphi \csc \theta \frac{\partial}{\partial \chi} + \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \right]$$

$$P_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

El operador para el momento angular total del rotor rígido de n partículas es:

$$P^2 = P_a^2 + P_b^2 + P_c^2 = P_X^2 + P_Y^2 + P_Z^2$$

Y usando estas ecuaciones obtenemos:

$$P^2 = -\hbar^2 \left[ \csc^2 \theta \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \csc^2 \theta \frac{\partial^2}{\partial \chi^2} - 2 \cot \theta \csc \theta \frac{\partial^2}{\partial \varphi \partial \chi} + \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right]$$

Para el trompo asimétrico, el hamiltoniano del trompo asimétrico es:

$$\hat{H} = \frac{P_a^2}{2I_a} + \frac{P_b^2}{2I_b} + \frac{P_c^2}{2I_c} = \frac{hA}{\hbar^2} P_a^2 + \frac{hB}{\hbar^2} P_b^2 + \frac{hC}{\hbar^2} P_c^2$$

Una molécula ha de poseer un momento dipolar eléctrico para poder observar una transición de rotación.

Las moléculas trompo-esféricas tienen dos o más ejes  $C_n$  no coincidentes, y por lo tanto carecen de momento dipolar eléctrico permanente. Así pues, las moléculas trompo esféricas presentan un espectro de microondas particularmente sencillo: no tienen ninguna línea.

Para un trompo simétrico con un momento eléctrico dipolar permanente, las reglas de selección para las transiciones de rotación pura son:

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad \Delta K = 0 \quad \Delta M = 0, \pm 1$$

Las frecuencias de las líneas de absorción de microondas de un trompo simétrico para la transición entre los estados J y J+1 son:

$$\nu(J \rightarrow J + 1) = 2(B_{[v]} - D_{JK}K^2)(J + 1) - 4D_J(J + 1)^3$$

Esta expresión se aplica tanto a trompos alargados como a los achatados. Como B depende de los números cuánticos vibracionales, obtendremos un espectro de rotación pura separado para cada conjunto de números cuánticos vibracionales; supondremos que sólo están significativamente poblados los niveles de vibración-rotación con  $v_1 = v_2 = \dots = 0$ . El valor de B

para todos los  $v_i$  iguales a cero se llama  $B_0$ . Si se desprecia la distorsión centrífuga, obtenemos una serie de líneas espaciadas por igual, a frecuencias  $2B_0, 4B_0, 6B_0, \dots$ , igual que para las moléculas diatómicas y poliatómicas lineales  $^1\Sigma$ . La inclusión de la distorsión centrífuga tiene dos efectos. El término  $D_J$  desplaza las líneas hacia las bajas frecuencias, de forma que ese desplazamiento aumenta al hacerlo  $J$ . El término  $D_{JK}$  desdobra cada línea en varias componentes, cada una de las cuales corresponde a un valor distinto de  $|K|$ ; para el nivel rotacional con número cuántico  $J$  hay  $J + 1$  valores posibles de  $|K|$ ; y obtenemos  $J + 1$  líneas muy poco espaciadas. Para moléculas razonablemente pesadas,  $D_{JK}$  es habitualmente tan pequeño que ese desdoblamiento no se resuelve para las líneas  $J$  bajas.

Para trompos asimétricos con un momento dipolar, las reglas de selección de  $J$  y  $M$  son:

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

Para el trompo asimétrico,  $K$  no es un buen número cuántico. En contraste con el trompo simétrico, las transiciones de trompo asimétrico con  $\Delta J = 0$  corresponden a líneas de frecuencia distinta de cero. Además, el nivel del trompo asimétrico de número cuántico  $J - 1$  puede estar por encima de un nivel con número cuántico  $J$ ; entonces puede haber líneas de absorción de microondas en el trompo asimétrico. Las transiciones de microondas con  $\Delta J = -1, 0, +1$  se llaman líneas de las ramas P, Q y R, respectivamente, aunque esas líneas están entremezcladas unas con otras y no forman realmente ramas separadas como en el espectro infrarrojo. El momento dipolar de un trompo asimétrico se puede expresar en función de sus componentes según los tres ejes principales:

$$d = d_a e_a + d_b e_b + d_c e_c$$

Las transiciones debidas a una componente ( $d_a$ ) del momento dipolar distinta de cero se llaman transiciones de tipo a. Las reglas de selección para  $K_{al}$  y  $K_{ac}$  para los tres tipos de transiciones de microondas del trompo asimétrico son:

$$\text{Tipo a: } \Delta K_{al} = 0, \pm 2, \pm 4, \dots \quad \Delta K_{ac} = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots$$

$$\text{Tipo b: } \Delta K_{al} = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots \quad \Delta K_{ac} = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots$$

Tipo c:  $\Delta K_{al} = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots$   $\Delta K_{ac} = 0, \pm 2, \pm 4, \dots$

En general, un trompo asimétrico puede tener componentes de momento dipolar distintas de cero en los tres ejes, y se pueden dar los tres tipos de transiciones; sin embargo, si existe un eje  $C_2$ , el momento dipolar tiene la dirección de ese eje, que también es un eje principal, y sólo obtenemos un tipo de transición. Para los tres tipos de transiciones se cumplen las reglas de selección. Para trompos asimétricos que sólo son ligeramente asimétricos, las transiciones  $\Delta K_{al} = 0, \pm 1$  tendrán la máxima intensidad si B está próximo a C, mientras que las transiciones  $\Delta K_{ac} = 0, \pm 1$  tendrán la máxima intensidad cuando B esté próximo a A. Las estructuras de los niveles de energía del trompo asimétrico y de las transiciones permitidas son complejas; en el espectro de microondas, las ramas P, Q y R y las líneas de tipo a, b y c con valores altos y bajos de J están mezcladas unas con otras, sin ninguna estructura clara.

A temperatura ambiente, muchos niveles rotacionales de una molécula están bien poblados debido a las pequeñas diferencias de energía entre los niveles rotacionales. Así pues, en contraste con los espectros de absorción electrónicos y vibracionales, la mayoría de las líneas de un espectro rotacional puro no afectan al estado fundamental<sup>[6]</sup>.

## 5.2 Determinación de la estructura molecular

El concepto de estructura molecular puede definirse como la distribución espacial de los átomos en un compuesto unidos mediante enlaces químicos<sup>[8]</sup>. Si asumimos que una molécula es un sistema rígido de masas puntuales existe una relación directa entre los tres momentos de inercia y la geometría molecular. Esta relación se puede expresar como:

$$\begin{aligned}I_A &= \sum m_i(b_i^2 + c_i^2) \\I_B &= \sum m_i(a_i^2 + c_i^2) \\I_C &= \sum m_i(a_i^2 + b_i^2)\end{aligned}$$

donde los átomos i-ésimos de masa  $m_i$  están localizados en las coordenadas  $(a_i, b_i, c_i)$  en el sistema de ejes principales. Por este motivo, la espectroscopía de alta resolución es uno de los métodos de mayor fiabilidad para la determinación de la geometría molecular. El principal

problema es que las moléculas tienen únicamente tres momentos de inercia, lo que normalmente resulta insuficiente para la determinación de un gran número de ángulos y longitudes de enlace. La solución pasa por recoger el espectro de moléculas isotópicamente sustituidas y suponer que la geometría es invariable con el cambio isotópico. De forma general, cada isotopólogo proporciona tres momentos de inercia adicionales, y por tanto debe registrarse el espectro de un número suficiente de isotopólogos para determinar los parámetros geométricos desconocidos. En ocasiones puede utilizarse además la condición de centro de masa:

$$\sum m_i \bar{r}_i = 0$$

donde  $\bar{r}_i = (a_i, b_i, c_i)$  para cada isotopólogo. Con el paso de los años han aumentado el número de métodos desarrollados para determinar la estructura molecular a partir de los momentos de inercia. Cada método proporciona una ligera diferencia en lo que respecta a longitudes y ángulos de enlace. Los tres tipos más importantes de estructuras que se tratan en este trabajo son las estructuras de equilibrio ( $r_e$ ), efectivas ( $r_0$ ) y de sustitución ( $r_s$ ).

La estructura de equilibrio o estructura  $r_e$  es la que representa la molécula en el mínimo de la superficie de potencial electrónica. Considerando la aproximación de Born-Oppenheimer la estructura  $r_e$  es la única que no sufre un cambio cuando se produce la sustitución isotópica, por lo que se considera este tipo de estructura como la estructura de referencia para la molécula. La determinación experimental de la estructura de equilibrio requiere determinar las constantes de rotación en diferentes estados de vibración. Este cálculo es factible únicamente para una molécula diatómica, porque bastarían dos o más valores de  $B_v$  con el fin de extrapolar a un valor  $B_e$ , a partir del cual se puede calcular  $r_e$ . Para una molécula poliatómica es muy difícil en la práctica determinar  $A_e$ ,  $B_e$  y  $C_e$  porque, de manera general, se necesitan  $3N-6$  valores para cada constante de rotación. Por este motivo se suele recurrir a cálculos teóricos de orbitales moleculares para la determinación de la estructura de equilibrio o a aproximaciones experimentales.

Si no se dispone de los valores de equilibrio de los momentos de inercia pueden utilizarse los valores determinados experimentalmente para cada estado de vibración, como por ejemplo el estado de vibración fundamental ( $A_0$ ,  $B_0$  y  $C_0$ ).

Dada la dificultad de determinar estructuras de equilibrio es habitual recurrir al cálculo de estructuras efectivas. La estructura efectiva o  $r_0$  es aquella que reproduce los momentos de inercia en un estado de vibración determinado<sup>[10]</sup>. El cálculo de la estructura efectiva se realiza mediante un ajuste por mínimos cuadrados de los momentos de inercia a un conjunto de parámetros moleculares, por lo que se requiere disponer del espectro de diferentes especies isotópicas. Una gran parte de las estructuras determinadas experimentalmente para moléculas poliatómicas son estructuras  $r_0$ . Es importante tener en cuenta que las estructuras efectivas difieren de las estructuras de equilibrio, por lo que no pueden compararse directamente. Las diferencias entre estas dos estructuras son menores para los enlaces entre átomos pesados (distintos al hidrógeno).

Los problemas con las estructuras  $r_0$  han conducido a numerosos esquemas para estimar de forma aproximada las estructuras de equilibrio  $r_e$ . El método más importante se conoce como estructuras de sustitución  $r_s$  y fue desarrollado por Kraitchman<sup>[11]</sup> y Costain<sup>[12]</sup>. La base de este procedimiento radica en considerar que la dependencia con la vibración de los momentos de inercia es similar para todas las especies isotópicas. De esta forma, si se calculan diferencias entre momentos de inercia se puede asumir que los efectos de vibración se cancelan y se obtiene una buena aproximación a la estructura de equilibrio. En este procedimiento cada sustitución isotópica produce las coordenadas atómicas en el sistema de ejes principales del átomo sustituido. Por tanto, una estructura de sustitución completa requeriría una sustitución de todos los átomos de la molécula. La estructura  $r_s$  es una mejor aproximación a la estructura  $r_e$  y normalmente las longitudes de enlace obedecen la desigualdad  $r_0 \geq r_s \geq r_e$ . Es raro determinar una estructura de sustitución completa debido al trabajo de preparar y recoger el espectro de todos los posibles isotopólogos monosustituídos. Normalmente, una estructura  $r_s$  se determina utilizando las ecuaciones de Kraitchman para algunos de los átomos y los parámetros geométricos restantes se obtienen utilizando las ecuaciones para los momentos de inercia o del centro de masas.

### 5.3 Técnicas experimentales

Las medidas de las transiciones de rotación se realizaron mediante dos técnicas de espectroscopía de microondas con transformación de Fourier en chorros supersónicos: 1) Espectroscopía de banda ancha en 2-8 GHz (chirped-pulse FT-MW<sup>[13]</sup> o CP-FTMW), y 2) Espectroscopía en cavidad resonante<sup>[14]</sup> en 8-18 GHz (FTMW). En ambos casos la muestra se estudia diluida en un gas portador (gas noble), que se expande adiabáticamente dentro de una cámara de muestra formando un chorro supersónico.

Discutiremos brevemente cada uno de los componentes principales de estas técnicas.

#### a) Expansión adiabática

La muestra bajo estudio no se estudia en condiciones de equilibrio termodinámico, sino expandida en forma de chorro supersónico<sup>[15]</sup>. El chorro se genera mediante la inyección de un volumen de gas presurizado (1-10 bar) en el seno de una cámara de alto vacío ( $10^{-6}$ - $10^{-7}$  mbar) a través de una tobera de diámetro pequeño ( $\phi=0.5$ -1.5 mm). La muestra puede estudiarse de forma transitoria durante el tiempo que dura la expansión (40-400  $\mu$ s). La utilización de chorros posee tres ventajas principales: 1) La expansión adiabática convierte la energía interna de la molécula en energía de traslación, por lo que su temperatura efectiva decrece enormemente (Temperaturas de rotación de aproximadamente 1-5 K). 2) El enfriamiento producido por la expansión simplifica el espectro. 3) El uso de una expansión permite generar complejos intermoleculares.

Normalmente se utiliza como gas portador o gas de arrastre un gas noble (He, Ne, Ar), que por su menor masa permite alcanzar una mayor velocidad terminal. El gas se introduce de forma pulsada mediante una válvula de inyección, que se abre en el interior de la cámara de alto vacío ( $10^{-6}$  mbar). El tiempo de apertura y expansión es muy corto (aproximadamente 500  $\mu$ s), alcanzándose las propiedades finales muy rápidamente. Una distribución de densidad simplificada para distancias lejanas de la tobera es:

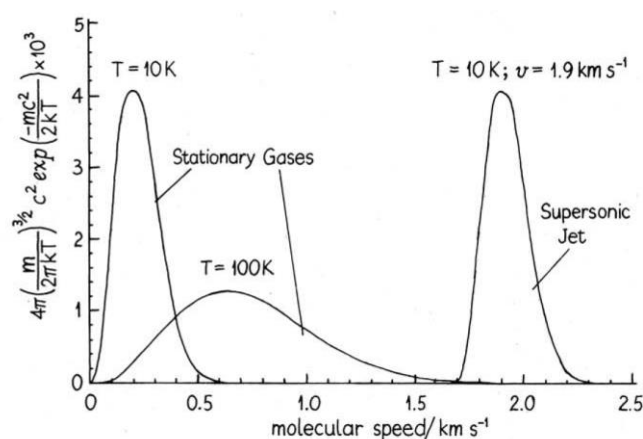
$$\rho(r, \theta) = \rho_n (D^2 / r^2) \cos^m \theta$$

donde la densidad de moléculas en la tobera viene dado por  $\rho_n$ , D es el diámetro de la tobera y r y  $\theta$  son las distancias radiales y angulares con respecto a la posición de salida. Durante la

expansión, la energía interna de la molécula (rotación y vibración) se convierte en un flujo de masa orientado hacia adelante mediante un proceso de colisiones binarias. La distribución de velocidad se estrecha y desliza en función del flujo de velocidad, como se muestra en la Figura 5.1, por lo que la temperatura efectiva de rotación y vibración decae. Asumiendo que se alcance el equilibrio termodinámico en todo momento, podemos expresar el flujo de velocidad en función de la temperatura.:

$$v = \left[ \frac{2\gamma}{\gamma - 1} \frac{kT_0}{m} \left( 1 - \frac{T}{T_0} \right) \right]^{1/2}$$

Si en la expansión se transforma toda la energía interna en un flujo de masa direccionado, la temperatura sería cero, pero generalmente se observan temperaturas de rotación de aproximadamente 1 a 5 K. Como consecuencia a este hecho, el espectro que se obtiene se verá simplificado y se limita normalmente a los niveles inferiores de rotación del estado de vibración fundamental.



**Figura 5.1.** Distribución de velocidad para un gas en equilibrio termodinámico a 100 K y expandido en un chorro supersónico.

Una ventaja importante de la utilización de chorros supersónicos es la posibilidad de generar complejos intermoleculares débilmente enlazados. Estos complejos se forman por colisiones ternarias en la proximidad de la tobera y permanecen luego congelados durante la expansión, permitiendo su caracterización espectroscópica.



## b) Técnicas de excitación pulsada FT-MW

Las técnicas de excitación por impulsos se basan en la polarización de la muestra mediante la interacción entre un pulso de radiación electromagnética en la región de microondas y el momento dipolar eléctrico de la muestra. El pulso de excitación es muy breve (1-4  $\mu\text{s}$ ), de forma que permite excitar a la muestra de forma transitoria, creando un estado de coherencia inicial que orienta todos los dipolos de la muestra en una misma dirección. Cuando la excitación termina se produce una relajación molecular en la que los momentos dipolares pierden su coherencia, emitiendo una señal molecular de relajación (40-400  $\mu\text{s}$ ). La señal molecular se registra en el dominio del tiempo mediante un osciloscopio. Finalmente, se realiza una transformación de Fourier, que proporciona el espectro en el dominio de frecuencias. Las dos técnicas empleadas en este trabajo difieren en la forma de pulso de excitación:

1) Espectroscopía de banda ancha en 2-8 GHz (chirped-pulse FT-MW o CP-FTMW). Esta técnica utiliza un pulso chirp o multifrecuencia como señal de excitación. Un pulso chirp es una señal cuya frecuencia varía linealmente dentro del intervalo del pulso. La ventaja de esta técnica es que permite la excitación de una banda amplia de frecuencia (6 GHz de ancho de banda).

2) Espectroscopía en cavidad resonante en 8-18 GHz (FTMW). El espectrómetro de cavidad utiliza un pulso de excitación a una única frecuencia, así como un resonador multipaso Fabry-Perot. El chorro se genera dentro del resonador, donde se produce el proceso de interacción radiación-materia. Esta técnica tiene como inconveniente que solo permite registrar una banda de frecuencia del espectro muy reducido (aproximadamente 1 MHz), ya que el resonador se sintoniza a un rango estrecho de frecuencia. Por otro lado, la utilización de un resonador Fabry-Perot amplifica la señal molecular, aumentando enormemente la sensibilidad de esta técnica. Un aspecto importante de esta técnica es el hecho de que la radiación incide paralelamente al chorro molecular, por lo que las transiciones sufren un desdoblamiento por efecto Doppler. La frecuencia de resonancia corresponde al valor promedio de las dos componentes Doppler.

## 5.4 Métodos computacionales

El análisis de los espectros de rotación se ha apoyado en cálculos de orbitales moleculares para entender las estructuras preferentes y la energía de las conformaciones moleculares<sup>[6]</sup>.

Las diferentes metodologías de la Química Cuántica difieren en la forma de abordar el planteamiento del Hamiltoniano electrónico y/o en el cálculo de los elementos del determinante secular. En este trabajo se ha recurrido a los métodos *ab initio* (a partir de primeros principios) y a la teoría del funcional de densidad. Se plantea un Hamiltoniano efectivo y la ecuación de Schrödinger se resuelve haciendo uso únicamente de los valores de constantes universales, sin introducir información experimental. Estos métodos pueden ser de dos tipos: método Hartree-Fock (HF) o método de Campo Autoconsistente (la repulsión interelectrónica instantánea se considera de forma promediada); o métodos post-HF (incorporación de correlación electrónica a través de procedimientos variacionales (CI, MCSCF), perturbativos (MP), o agregados acoplados (CC))<sup>[8]</sup>.

A continuación, describiremos los métodos empleados:

### a) Método de Møller-Plesset (MP2)

El método de Møller-Plesset de segundo orden (MP2) es una alternativa práctica a los modelos más costosos de interacción de configuraciones. Los modelos Møller-Plesset se basan en el reconocimiento de que, mientras la función de onda Hartree-Fock  $\Psi_0$  y la energía del estado fundamental  $E_0$  son soluciones aproximadas de la ecuación de Schrödinger, son las soluciones exactas de un problema análogo para el Hamiltoniano de Hartree-Fock,  $\hat{H}_0$ , en lugar del Hamiltoniano exacto,  $\hat{H}$ . Suponiendo que la función de onda Hartree-Fock  $\Psi$  y la energía son muy próximas a la función de onda exacta y a la energía del estado fundamental  $E$ , el Hamiltoniano exacto se puede escribir de la siguiente forma:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda V$$

Donde  $V$  es una pequeña perturbación y  $\lambda$  es un parámetro adimensional. El modelo MP2 está bien definido y da lugar a resultados únicos. MP2 es consistente en tamaño, pese a que no es variacional. Por tanto, la energía puede ser menor que el valor exacto.

### b) Métodos del funcional de la densidad (B3LYP)

Se conoce como teoría del funcional de la densidad. Se basa en la disponibilidad de una solución exacta para un problema polieletrónico idealizado, especialmente un gas de electrones de densidad uniforme. La parte de esta solución que tiene solamente la contribución del intercambio y la correlación se extrae y se incorpora directamente en un formalismo SCF como el formalismo de Hartree-Fock. Debido a que los nuevos términos de intercambio y correlación provienen de problemas idealizados, los modelos del funcional de la densidad, a diferencia de los modelos de interacción de configuraciones y de Møller-Plesset, no tienen por límite la solución exacta de la ecuación de Schrödinger. En cierto sentido son empíricos en tanto en cuando se incorporan datos externos. Lo que aportan los modelos del funcional de la densidad, es su significativamente menor coste de computación que los modelos de interacción de configuraciones y de Møller-Plesset.

La energía Hartree-Fock se puede escribir como la suma de la energía cinética,  $E_T$ , la energía potencial electrón-núcleo,  $E_V$  y la de Coulomb,  $E_J$  y de intercambio,  $E_K$  que componen la energía de interacción electrón-electrón:

$$E^{HF} = E_T + E_V + E_J + E_K$$

Los tres primeros términos los dejamos directamente para los modelos del funcional de la densidad, mientras que la energía de intercambio Hartree-Fock se reemplaza por la llamada energía de intercambio/correlación,  $E_{XC}$ , cuya forma proviene de la solución del problema del gas de electrones idealizado:

$$E^{DFT} = E_T + E_V + E_J + E_{XC}$$

Excepto  $E_T$ , todas las componentes dependen de la densidad de electrones total,  $\rho(r)$ :

$$\rho(r) = 2 \sum_i^{\text{orbitales}} |\Psi_i(r)|^2$$

Los  $\Psi_i$  son orbitales, análogos estrictamente a los orbitales moleculares de Hartree-Fock. Los modelos del funcional de la densidad están bien definidos y dan lugar a resultados únicos. Son consistentes en tamaño, pero no variacionales. Si se conoce el funcional exacto de intercambio/correlación para el problema que manejamos, entonces la aproximación del funcional de la densidad será exacta.

### c) Bases de funciones orbitales atómicos:

El coste de los cálculos se reduce si se desarrollaban los OA en términos de funciones gaussianas, que tienen la forma:

$$g_{ijk}(r) = Nx^i y^j z^k e^{-\alpha r^2}$$

En esta ecuación, x, y y z son las coordenadas de posición medidas a partir de los núcleos de un átomo; i, j y k son enteros no negativos y  $\alpha$  es un exponente orbital. Una función de tipo s (gausiana de orden cero) se genera haciendo  $i = j = k = 0$ ; una función de tipo p (gausiana de primer orden) se genera si uno de i, j y k vale 1 y los dos restantes son 0; una función tipo d (gausiana de segundo orden) se genera mediante las combinaciones que dan  $i + j + k = 2$ .

Las funciones gaussianas dan lugar a integrales que son fácilmente evaluables. Con la excepción de los llamados modelos semiempíricos. Dada la diferente dependencia radial de las funciones STO y gaussianas, no es obvio a primera vista que las funciones gaussianas sean elecciones apropiadas para los OA. La solución de este problema es aproximar los STO por una combinación lineal de funciones gaussianas que tengan valores  $\alpha$  diferentes, en lugar de una simple función gaussiana. En la práctica, para proporcionar un mejor ajuste a un OA en lugar de tomar funciones gaussianas individuales como miembros de la base, se construye una combinación lineal normalizada de funciones gaussianas con coeficientes fijos. El valor de cada coeficiente se optimiza bien buscando un mínimo de las energías atómicas o bien comparando los resultados calculados y los experimentales para moléculas "representativas". Estas combinaciones lineales se llaman funciones contraídas. Las funciones contraídas llegan a ser los elementos de la base.

## **Base mínima**

La base mínima es la que contiene el número mínimo de funciones requeridas para albergar a todos los electrones del átomo. De las bases mínimas que se han ideado, quizás la más ampliamente usada y extensamente documentada es la base STO-3G. Aquí, cada una de las funciones de la base se desarrollan en términos de tres funciones gaussianas, donde los valores de los exponentes y los coeficientes lineales se han determinado por mínimos cuadrados.

Tienen dos defectos: todas las funciones de la base son esféricas o son series que conjuntas describen una esfera. El segundo problema deriva del hecho de que las funciones de la base están centradas en los átomos.

## **Base de valencia desdoblada**

El primer defecto de una base mínima, puede abordarse proporcionando dos conjuntos de funciones base de valencia: una serie interna, que se mantiene más compacta que una serie externa que se mantiene más suelta. El proceso iterativo da lugar a la solución de las ecuaciones. Una base de valencia desdoblada representa los orbitales atómicos de core por una serie de funciones y los orbitales atómicos de valencia por dos series de funciones. Entre las bases de valencia desdoblada más simples están las 3-21G y 6-31G. Cada orbital de core atómico de la base 3-21G se desarrolla en términos de tres gaussianas, mientras que las funciones de base que representan las componentes interna y externa de los orbitales atómicos de valencia se desarrollan en términos de dos y una gaussiana, respectivamente. La base 6-31G está construida de forma similar, con orbitales de core representados en términos de seis gaussianas y orbitales de valencia desdoblados en tres y una componente gaussiana. Los coeficientes del desarrollo y los exponentes gaussianos de las bases se han determinado por minimización de la energía Hartree-Fock de los estados atómicos fundamentales.

## **Bases de polarización**

El segundo defecto de una base mínima, se puede abordar proporcionando funciones de tipo  $d$  a los elementos del grupo principal (donde los orbitales de valencia son de tipo  $s$  y  $p$ ) y

funciones de tipo p para el hidrógeno. Esto permite desplazar las distribuciones electrónicas más lejos de las posiciones nucleares. La inclusión de funciones de polarización se puede considerar bien en términos de orbitales híbridos,  $pd$  y  $sp$ , o en términos de un desarrollo en serie de Taylor de una función.

Entre las bases de polarización más simples está la 6-31G\*, construida a partir de la 6-31G añadiendo una serie de funciones de polarización tipo d expresadas en términos de una única gaussiana para cada átomo pesado. En el caso de 6-31G\* se añaden una serie de seis gaussianas de segundo orden. Los exponentes de las gaussianas para las funciones de polarización se han elegido para dar las energías más bajas de moléculas representativas. La polarización de los orbitales s de los átomos de hidrógeno es necesaria para una descripción precisa del enlace en muchos sistemas. La base 6-31G\*\* es idéntica a la 6-31G\*, excepto en que también proporciona funciones de polarización tipo p.

#### **Incorporación de funciones difusas a la base**

Los cálculos que implican aniones, a menudo plantean problemas especiales. Esto es debido a que los electrones de energía más elevada de tales especies sólo se pueden perder asociados a átomos específicos. En estas situaciones, puede ser preciso suplementar la base con funciones difusas, tipo s y tipo p, en los átomos pesados y se designa con un signo más, como 6-31+G\* y 6-31+G\*\*.

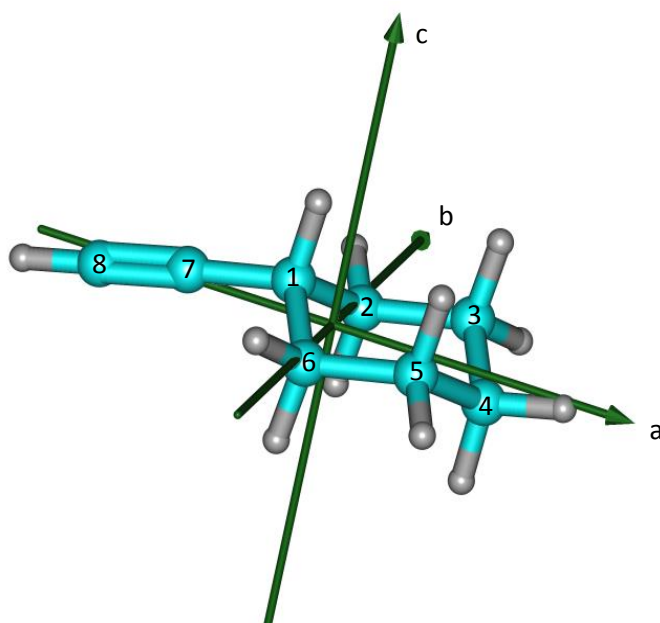
## 6. Resultados

### **6.1. Espectro de rotación del etinilciclohexano**

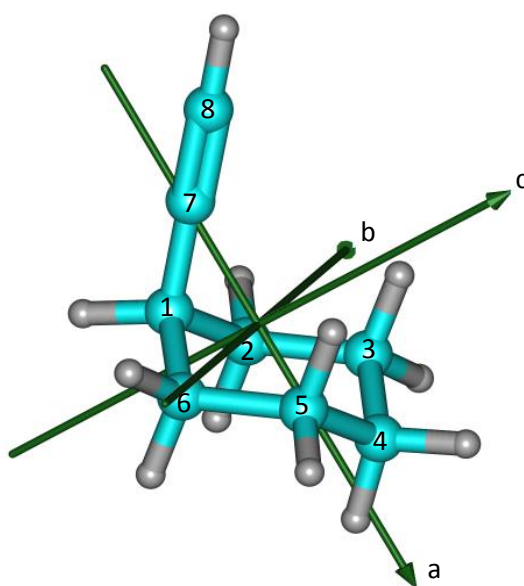
La molécula que estudiamos es la de etinilciclohexano. La molécula de ciclohexano, y por analogía el etinilciclohexano, presenta preferentemente una conformación de silla ya que permite que cada carbono tenga una geometría tetraédrica exenta de tensión. Por comparación con una esfera, los enlaces que se orientan por encima y por debajo del "plano ecuatorial" del anillo (formado por los carbonos 2, 3, 5 y 6) se denominan enlaces axiales, mientras que los que se orientan paralelamente al ecuador se denominan enlaces ecuatoriales. El sistema anular es flexible, pudiendo transformarse una silla en otra por rotación en torno a enlaces carbono-carbono. Esta transformación se denomina inversión del anillo, e implica la mediación de un conformero llamado bote. Cuando una silla cambia a otra, cada enlace axial se transforma en ecuatorial y cada enlace ecuatorial se hace axial. Por este motivo, el etinilciclohexano presentará dos posibles conformaciones en función de la disposición del grupo etinilo: axial y ecuatorial. Aunque ambos conformeros se interconvierten rápidamente, no son de igual energía<sup>[2]</sup>.

La molécula de etinilciclohexano es una molécula clasificada como un trompo asimétrico, ya que cumple que sus momentos de inercia son todos diferentes:  $I_a \neq I_b \neq I_c$ . La molécula pertenece al grupo puntual de simetría  $C_s$  en ambas conformaciones (axial y ecuatorial). La simetría se observa en la presencia de un plano de simetría perpendicular al eje b y contenido en los ejes a y c.

En las Figuras 6.1 y 6.2 se observan los ejes principales de inercia. El eje a está contenido en el plano de simetría y se orienta aproximadamente en la dirección que une el enlace triple y el carbono C(4). El eje b es perpendicular al plano de simetría y se orienta aproximadamente en la dirección de los carbonos C(2)-C(6). Finalmente, el eje c es perpendicular a los otros dos ejes y está contenido también en el plano de simetría (en una molécula plana correspondería a la perpendicular al plano).



**Figura 6.1.** Ejes principales de inercia del etnilciclohexano ecuatorial



**Figura 6.2.** Ejes principales de inercia del etnilciclohexano axial.

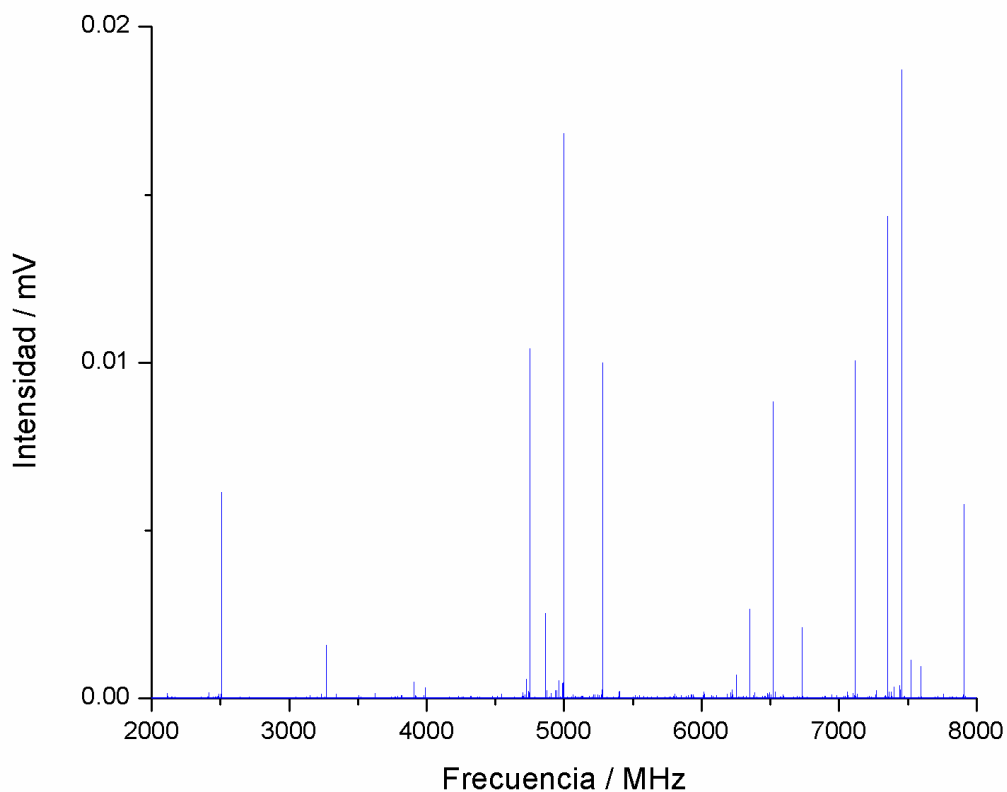
El momento dipolar de la molécula se puede descomponer en las direcciones de los ejes principales:  $\mu_a$ ,  $\mu_b$  y  $\mu_c$ . La componente del momento dipolar de mayor magnitud es  $\mu_a$ , ya que en ambas disposiciones se alinea aproximadamente en paralelo al grupo etnilo. Por otra



parte,  $\mu_c$  presenta la menor aportación al momento dipolar. Mientras que,  $\mu_b$  no presenta ningún valor ya que por simetría este se anula ( $\mu_b = 0$ ). Se puede expresar esto como:

$$\mu_a > \mu_c > \mu_b = 0$$

El análisis del espectro de rotación se llevó a cabo utilizando dos técnicas diferentes. En primer lugar, se estudió el espectro de banda ancha en la región de 2-8 GHz utilizando el espectrómetro CP-FTMW. El espectro se registró empleando un recipiente en el que se volatizó etinilciclohexano, sobre el que se hizo pasar una corriente de neon, con una presión

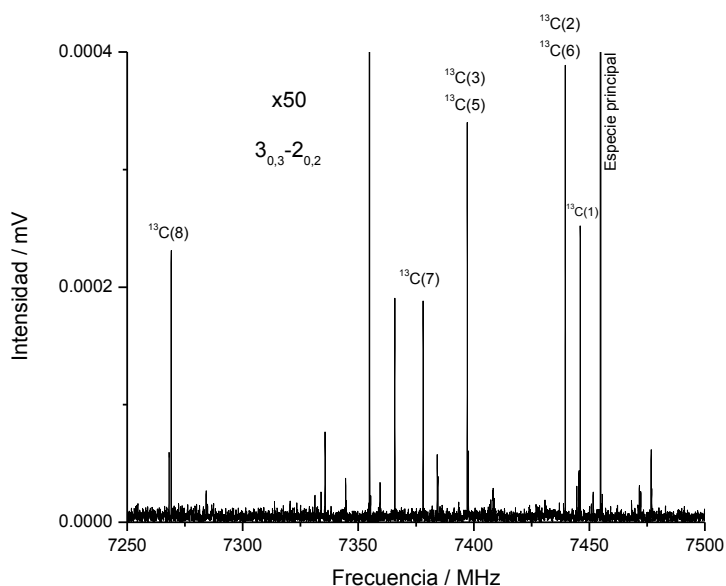


**Figura 6.3.** Espectro de banda ancha del etinilciclohexano en la región 2-8 GHz.

de empuje de 1 bar. La mezcla se expandió de forma adiabática a través de una tobera de 1,4 mm mediante una válvula pulsada, generando un chorro supersónico en una cámara de muestra evacuada a  $10^{-6}$  mbar. Los pulsos de gas tuvieron una duración de 900  $\mu$ s. Cada pulso de gas se excitó mediante un pulso chirp o multifrecuencia de 2-8 GHz con una duración de 4  $\mu$ s. Posteriormente se recogió la señal de emisión molecular en el dominio del tiempo (4

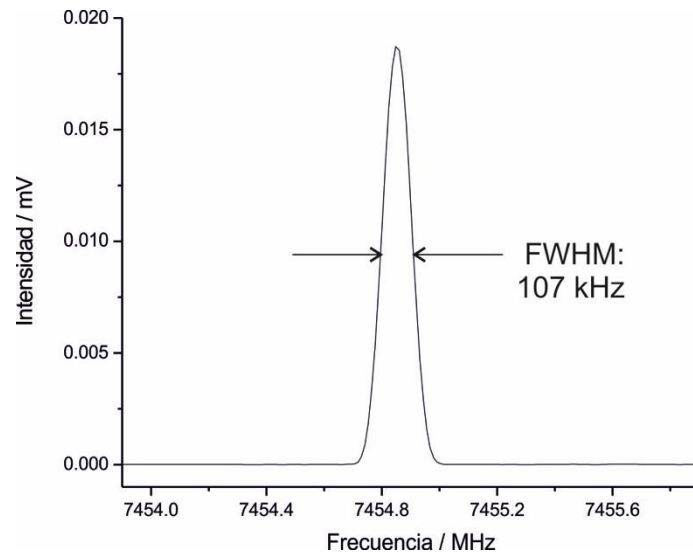
registros de 40  $\mu\text{s}$  para cada pulso de gas). Finalmente se realizó una transformación de Fourier de la señal temporal, obteniéndose el espectro en el dominio de frecuencia de la Figura 6.3 (el espectro corresponde a una acumulación de  $10^6$  ciclos).

El espectro de banda ancha muestra una serie de líneas intensas, así con un gran número de transiciones más débiles, como se ilustra en la Figura 6.4 (expansión x 50). La anchura de línea en este tipo de experimentos es de aproximadamente 110 kHz, como se muestra en la Figura 6.5.



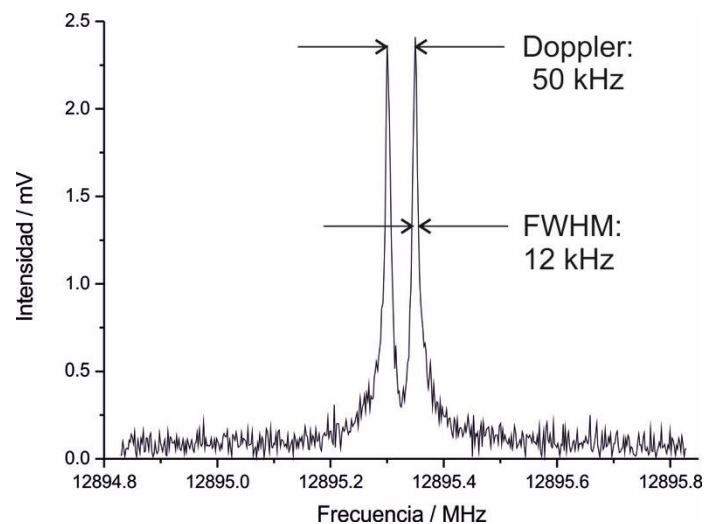
**Figura 6.4.** Ampliación del espectro de banda ancha del etnil ciclohexano mostrando una sección de 250 MHz en la que se aprecia la transición de rotación  $3_{0,3} \leftarrow 2_{0,2}$  y las especies isotópicas con  $^{13}\text{C}$  (abundancia natural 1%). La escala vertical se ha multiplicado por un factor 50.

Por otra parte, se midieron transiciones de rotación de forma individual en la región entre 8 y 18 GHz empleando la técnica FT-MW. En este caso la introducción de muestra fue similar (pulsos de gas de 400  $\mu\text{s}$ , presión empuje 1 bar), seguida de excitación a una frecuencia fija (pulso de 1  $\mu\text{s}$ ). La señal temporal se registró durante 400  $\mu\text{s}$ , realizándose posteriormente una transformación de Fourier para obtener el espectro en el dominio de frecuencia.



**Figura 6.5.** Espectro de la transición  $3_{0,3} \leftarrow 2_{0,2}$  de la especie ecuatorial (isotópologo principal) obtenida con el espectrómetro de banda ancha (CP-FT-MW).

La resolución de los experimentos con la técnica FTMW es superior a la de la técnica CP-FTMW debido a la expansión de la muestra a lo largo del eje del resonador Fabry-Perot del espectrómetro, como se ilustra en la Figura 6.6. Sin embargo, todas las transiciones se desdoblán por efecto Doppler debido a que la expansión es coaxial con el eje de la cavidad.



**Figura 6.6.** Espectro de la transición  $4_{0,4} \leftarrow 3_{0,3}$  de la especie ecuatorial (isotópologo principal) obtenida con el espectrómetro de cavidad (FT-MW).

A continuación, explicaremos los diferentes espectros que se obtuvieron:

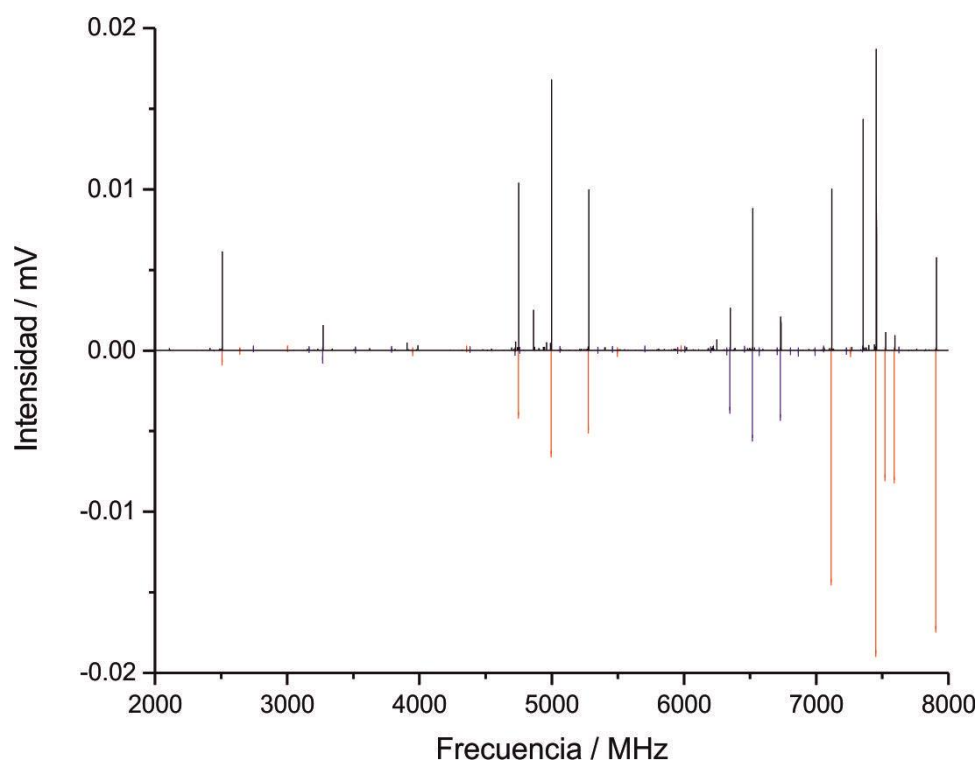
### a) Espectro de etinilciclohexano ecuatorial

Se partió de las constantes de rotación previamente determinadas en el trabajo de Damiani, Corbelli y Scappini<sup>[5]</sup> (ver sección de Antecedentes), por lo que la identificación de las nuevas transiciones fue inmediata. Las Figuras 6.4, 6.5 y 6.6 muestran como ejemplo la asignación de varias transiciones obtenidas con el espectrómetro de banda ancha y con el espectrómetro de cavidad.

El espectro está dominado por transiciones de tipo R ( $J+1 \leftarrow J$ ) y reglas de selección  $\mu_a$ , por lo que en primer lugar se completó la medida de estas transiciones en la región de 2 a 18 GHz. Las transiciones de tipo  $\mu_c$  no pudieron observarse debido a su baja intensidad. La totalidad de las transiciones observadas se ajustaron con un Hamiltoniano de rotación semirrígido de Watson<sup>[16]</sup>, incluyendo las constantes de distorsión centrífuga de orden cuarto ( $\Delta_J$ ,  $\Delta_{JK}$ ,  $\Delta_K$ ,  $\delta_J$ ,  $\delta_K$ ). Para el ajuste de los datos espectroscópicos se utilizó un programa de cálculo desarrollado por Pickett<sup>[17]</sup> (SPFIT/SPCAT). A las transiciones medidas por Damiani *et al.* se les atribuyó una incertidumbre de frecuencia de 50 kHz, mientras que nuestras medidas poseen una incertidumbre menor de 20 kHz (2-8 GHz) o 5 kHz (8-18 GHz). El número total de transiciones ajustadas fue de 44. El resultado de ajuste se muestra en la Tabla 6.1. El ajuste permitió determinar con precisión las constantes de rotación y cuatro de las cinco constantes de distorsión centrífuga ( $\Delta_J$ ,  $\Delta_{JK}$ ,  $\Delta_K$  y  $\delta_J$ ). Las transiciones medidas para el confórmero ecuatorial están recogidas en la sección de anexos (Tabla A.1).

La desviación estándar del ajuste fue de 17 kHz, que reproduce todas las medidas por debajo de los errores experimentales. La Tabla 6.1 contiene igualmente la comparación con las predicciones teóricas, que se explican más adelante en la sección 6.3.

La Figura 6.7 compara el espectro observado con una simulación basada en los resultados del ajuste, que permite distinguir las transiciones de los confórmeros ecuatorial y axial.

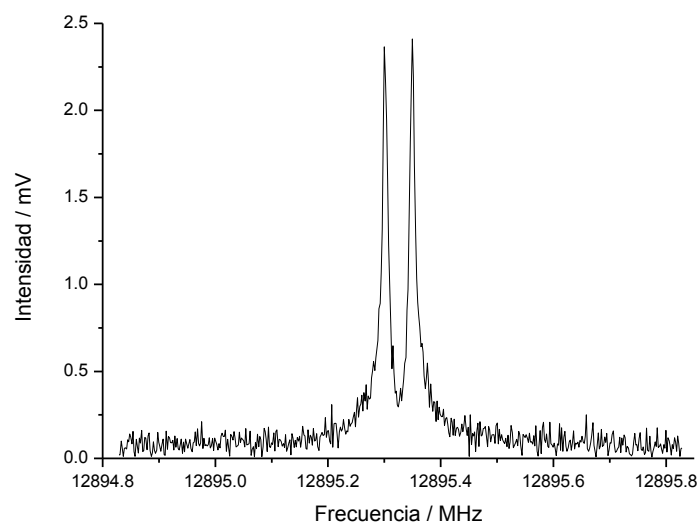


**Figura 6.7.** Comparación del espectro experimental del etinilciclohexano (trazo negro) con las simulaciones para los conformeros ecuatorial (trazo rojo) y axial (trazo azul), de acuerdo a los parámetros determinados en las Tablas 6.1 y 6.2.

### b) Espectro de etinilciclohexano axial

El análisis del conformero axial se realizó de forma similar. Se partió de las constantes de rotación de Damiani, Corbelli y Scappini<sup>[5]</sup> y se extendieron las medidas a las transiciones más relevantes de tipo  ${}^aR$  en la región 2-18 GHz. No se observaron transiciones de tipo  $\mu_c$ . Las nuevas transiciones, junto con las de Damiani *et al.*, se ajustaron de forma global con un Hamiltoniano semirrígido de Watson. Las incertidumbres asumidas para cada tipo de transición fue la misma que en el caso anterior. El número total de transiciones ajustadas fue de 27 transiciones, y el ajuste tuvo una desviación estándar de 28,7 kHz. Los resultados del ajuste se recogen en la Tabla 6.2, así como las predicciones teóricas, que se discuten más adelante. Se representa un ejemplo de una transición del conformero axial en la Figura 6.8.

Las transiciones medidas para el confórmero axial están recogidas en la sección de anexos (Tabla A.2). La Figura 6.7 compara el espectro observado con una simulación basada en los resultados del ajuste, permitiendo distinguir entre los dos confórmeros.



**Figura 6.8.** Espectro de la transición  $4_{0,4} \leftarrow 3_{0,3}$  para la especie axial (isotópologo principal).

**Tabla 6.1.** Parámetros de rotación determinados para el conformero ecuatorial del etinilciclohexano (isotópulo principal) y comparación con la predicción teórica.

|                                 | Ecuatorial experimental | Ecuatorial Teoría (MP2) | Ecuatorial Teoría (B3LYP) |
|---------------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------|
| $A / \text{MHz}$                | 4246,214 (16)           | 4257,4                  | 4237,9                    |
| $B / \text{MHz}$                | 1386,46202 (41)         | 1383,5                  | 1380,1                    |
| $C / \text{MHz}$                | 1121,71244 (28)         | 1121,2                  | 1115,4                    |
| $\Delta_I / \text{kHz}$         | 0,0531 (34)             | 0,060                   | 0,057                     |
| $\Delta_{JK} / \text{kHz}$      | 0,464 (21)              | 0,43                    | 0,44                      |
| $\Delta_K / \text{kHz}$         | -11,6 (44)              | 0,60                    | 0,55                      |
| $\delta_I / \text{kHz}$         | 0,0105 (23)             | 0,010                   | 0,010                     |
| $\delta_K / \text{kHz}$         | [0,0]                   | 0,34                    | 0,34                      |
| $/\mu_a/ / D$                   |                         | 0,87                    | 1,03                      |
| $/\mu_b/ / D$                   |                         | 0,00                    | 0,00                      |
| $/\mu_c/ / D$                   |                         | 0,04                    | 0,07                      |
| $\mu_{total} / D$               |                         | 0,87                    | 1,03                      |
| $N$                             | 44                      |                         |                           |
| $\sigma / \text{kHz}$           | 17,0                    |                         |                           |
| $\Delta E / \text{kJ mol}^{-1}$ |                         | 0,0                     | 0,0                       |
| $\Delta G / \text{kJ mol}^{-1}$ |                         | 0,0                     | 0,0                       |

**Tabla 6.2.** Parámetros de rotación determinados para el conformero axial del etinilciclohexano (isotópulo principal) y comparación con la predicción teórica.

|                                 | Ecuatorial experimental | Axial Teoría (MP2) | Axial Teoría (B3LYP) |
|---------------------------------|-------------------------|--------------------|----------------------|
| $A / \text{MHz}$                | 2994.713(11)            | 2.980,236          | 3.008,167            |
| $B / \text{MHz}$                | 1730.83093(94)          | 1.739,265          | 1.710,648            |
| $C / \text{MHz}$                | 1540.05276(91)          | 1.552,885          | 1.514,939            |
| $\Delta_I / \text{kHz}$         | 0.4039(91)              | 0,42               | 0,40                 |
| $\Delta_{JK} / \text{kHz}$      | -0.889(49)              | -1,05              | -1,00                |
| $\Delta_K / \text{kHz}$         | 2.67(10)                | 1,72               | 1,72                 |
| $\delta_I / \text{kHz}$         | -0.0347(80)             | -0,025             | -0,021               |
| $\delta_K / \text{kHz}$         | [0,0]                   | 0,020              | 0,040                |
| $/\mu_a/ / D$                   |                         | 0,30               | 0,71                 |
| $/\mu_b/ / D$                   |                         | 0,01               | 0,00                 |
| $/\mu_c/ / D$                   |                         | 0,53               | 0,32                 |
| $\mu_{total} / D$               |                         | 0,61               | 0,78                 |
| $N$                             | 27                      |                    |                      |
| $\sigma / \text{kHz}$           | 28.7                    |                    |                      |
| $\Delta E / \text{kJ mol}^{-1}$ |                         | -1,14              | 2,40                 |
| $\Delta G / \text{kJ mol}^{-1}$ |                         | -0,70              | 2,77                 |

### c) Medidas de intensidades relativas

Con objeto de determinar cuál de los dos conformeros es el más estable y estimar su separación energética se llevaron a cabo medidas de intensidades relativas de las transiciones de rotación. Para estas medidas se seleccionó un conjunto de 8 transiciones comunes de ambos conformeros (tipo  $\mu_a$ ) medidas con el espectrómetro de cavidad (FT-MW), que se encuentran tabuladas en la Tabla 6.3. Dado que las medidas de intensidades relativas están afectadas por múltiples parámetros experimentales tienen una precisión muy inferior a las medidas de frecuencia del espectro, y los resultados de este cálculo se consideran una estimación aproximada. Las intensidades de transición se consideraron proporcionales al momento dipolar y al número de partículas de cada especie ( $i$ ):  $I_i \propto N_i (\mu_a)_i$ .<sup>[18]</sup> De esta forma, asumiendo que otros factores son comunes, resulta que la relación de población entre los conformeros ecuatorial y axial es:

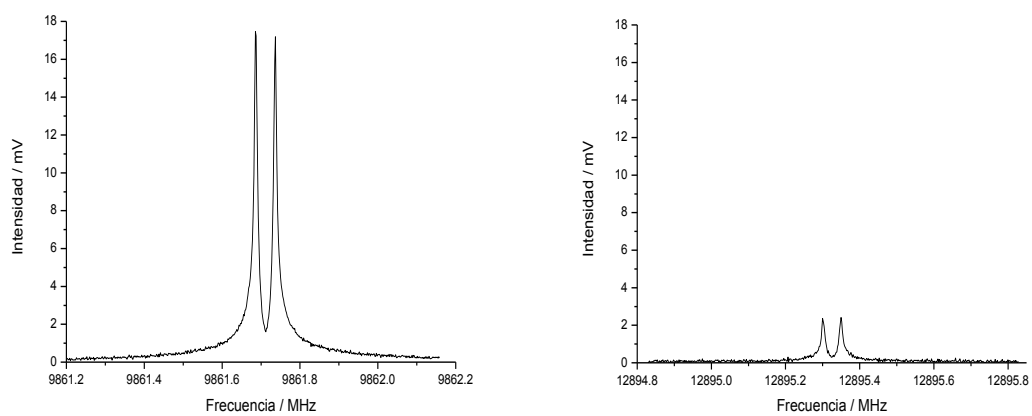
$$N_{\text{ecuat}}/N_{\text{axial}} \approx I_{\text{ecuat}}/I_{\text{axial}} \times (\mu_a)_{\text{axial}}/(\mu_a)_{\text{ecuat}}$$

Asumiendo adicionalmente que la relación de población se origina por una distribución de Boltzmann ( $n_i/n_j = g_i/g_j e^{-\Delta E/kT}$ ) a partir de la situación de equilibrio existente con anterioridad a la expansión, se determina una diferencia de energía experimental entre las formas ecuatorial y axial de  $\Delta E=2,3$  kJ/mol (el momento dipolar se ha tomado del cálculo teórico MP2). Este valor debe tomarse como una estimación aproximada dados los múltiples aspectos que influyen en el cálculo. En la Figura 6.9 se puede observar una comparación de las intensidades del espectro, a igual escala, para la misma transición en las dos conformaciones.

**Tabla 6.3.** Intensidades relativas entre las conformaciones ecuatorial y axial.

| Transición |                 |                 |   |                 |                 | Intensidades / mV |            | N <sub>axial</sub> /N <sub>ecuatorial</sub> |
|------------|-----------------|-----------------|---|-----------------|-----------------|-------------------|------------|---|
| J          | K <sub>-1</sub> | K <sub>+1</sub> | J | K <sub>-1</sub> | K <sub>+1</sub> | Axial             | Ecuatorial |   |
| 6          | 0               | 6               | 5 | 0               | 5               | 1,1               | 6,3        | 44,2  |
| 4          | 1               | 4               | 3 | 1               | 3               | 2,8               | 13,6       | 52,2  |
| 4          | 0               | 4               | 3 | 0               | 3               | 2,1               | 17,5       | 30,5  |
| 5          | 1               | 5               | 4 | 1               | 4               | 1,0               | 9,7        | 24,8  |
| 5          | 2               | 4               | 4 | 2               | 3               | 0,8               | 5,2        | 36,5  |
| 5          | 1               | 4               | 4 | 1               | 3               | 1,4               | 6,0        | 58,9  |
| 6          | 1               | 6               | 5 | 1               | 5               | 1,8               | 8,8        | 51,8  |
| 5          | 2               | 3               | 4 | 2               | 2               | 1,2               | 9,0        | 32,4  |



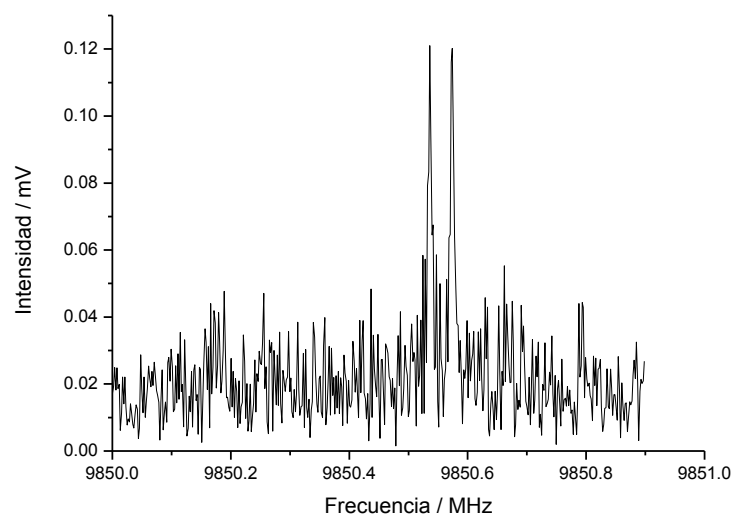


**Figura 6.9.** Comparación de intensidades relativas para la transición  $4_{0,4} \leftarrow 3_{0,3}$  (isotópologo principal) empleando el espectrómetro de cavidad (FT-MW). Figura izquierda: Confórmero ecuatorial; Figura derecha: Confórmero axial.

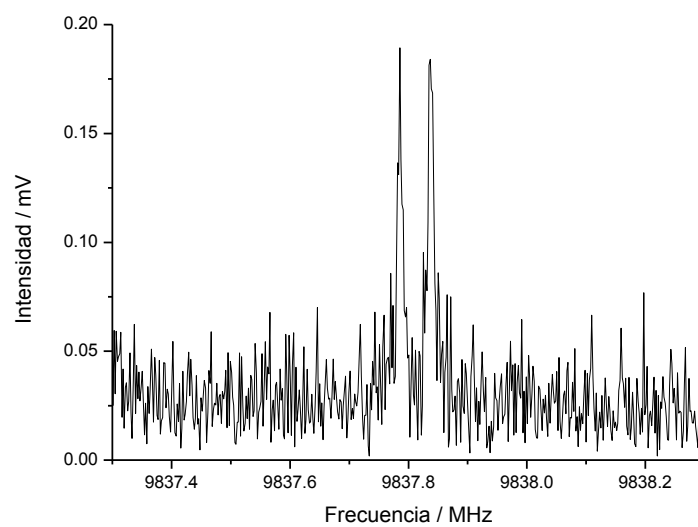
#### **d) Espectro de los isotopólogos de $^{13}\text{C}$**

Debido a la dependencia de los momentos de inercia con las masas moleculares, cualquier cambio isotópico en la molécula produce un cambio en las constantes de rotación. Dada la alta resolución de las medidas del espectro de rotación esto supone que cualquier cambio isotópico produce un espectro completamente diferente y diferenciable al de la especie principal. Esta propiedad es característica de los espectros de rotación y proporciona una gran sensibilidad a la determinación de la estructura. La molécula de etnilciclohexano está formada únicamente por átomos de carbono e hidrógeno, por lo que existen 6 especies isotópicas monosustituidas con  $^{13}\text{C}$  diferentes, una especie por cada posición no equivalente. Dado que la sustitución en las posiciones C (2) y C (3) son equivalentes por simetría a las posiciones C(6) y C(5) (en estos casos la intensidad del espectro es doble). La abundancia natural de la especie isotópica de  $^{13}\text{C}$  es de 1,1%, por lo que en muchos casos no resulta necesario preparar derivados isotópicos, sino que basta analizar el espectro de los isotopólogos monosustituidos de  $^{13}\text{C}$  presentes en abundancia natural en la muestra. No obstante, dada la pequeña abundancia natural de las especies de  $^{13}\text{C}$  la intensidad de las transiciones es mucho más débil que la de la especie isotópica principal y requiere la acumulación de un número mayor de espectros. Por este mismo motivo, finalmente solo fue posible la observación experimental de las transiciones de  $^{13}\text{C}$  del confórmero ecuatorial, que es el más intenso.

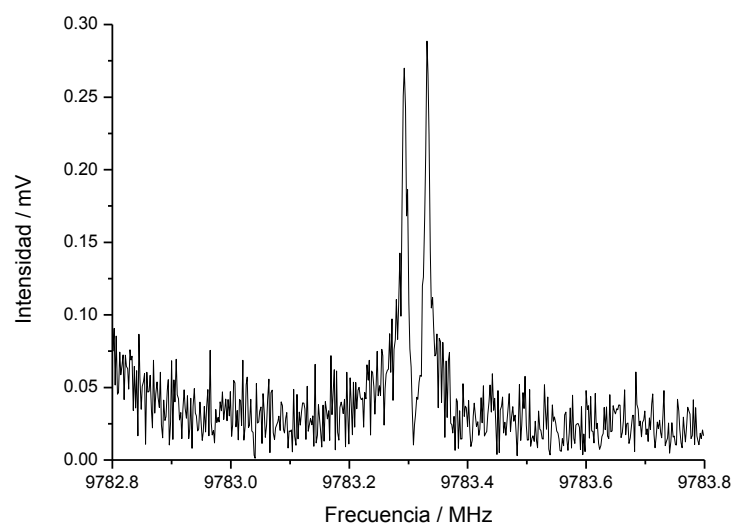
El procedimiento de búsqueda de las señales con  $^{13}\text{C}$  fue el siguiente. Se realizó una predicción teórica del espectro de rotación de la especie principal y de la especie con  $^{13}\text{C}$ . A continuación, se calcularon las diferencias de frecuencias entre ambas señales. Esta diferencia se restó a la frecuencia experimental de la especie principal, obteniendo una predicción de frecuencia. Posteriormente, se realizaron barridos en torno a dicha aproximación, identificando las transiciones de las especies con  $^{13}\text{C}$ . Las figuras 6.10 a 6.15 representan a modo de ejemplo una misma transición de rotación para los diferentes isotopólogos de  $^{13}\text{C}$  de la especie ecuatorial.



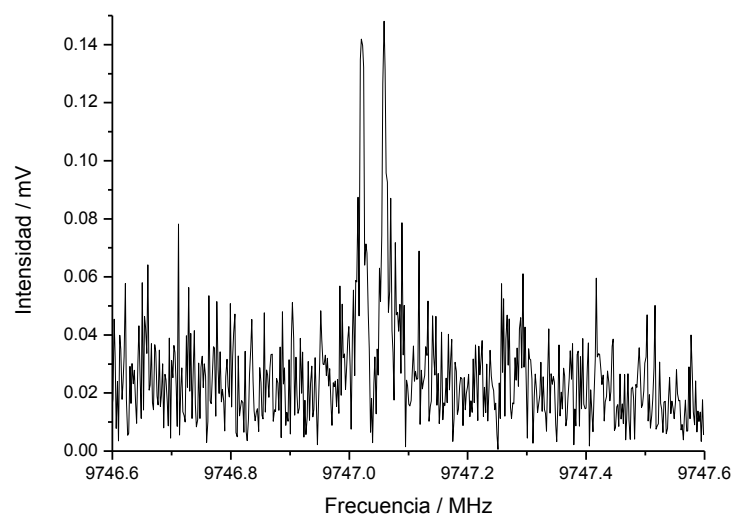
**Figura 6.10.** Transición  $4_{0,4} \leftarrow 3_{0,3}$  para el isotópologo  $^{13}\text{C}$  (1) del etinilciclohexano ecuatorial.



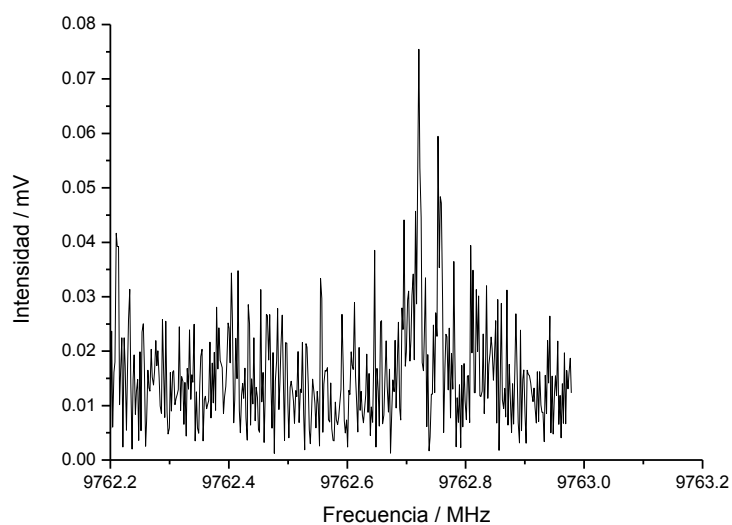
**Figura 6.11.** Transición  $4_{0,4} \leftarrow 3_{0,3}$  para el isotópologo  $^{13}\text{C}$  (2) del etinilciclohexano ecuatorial.



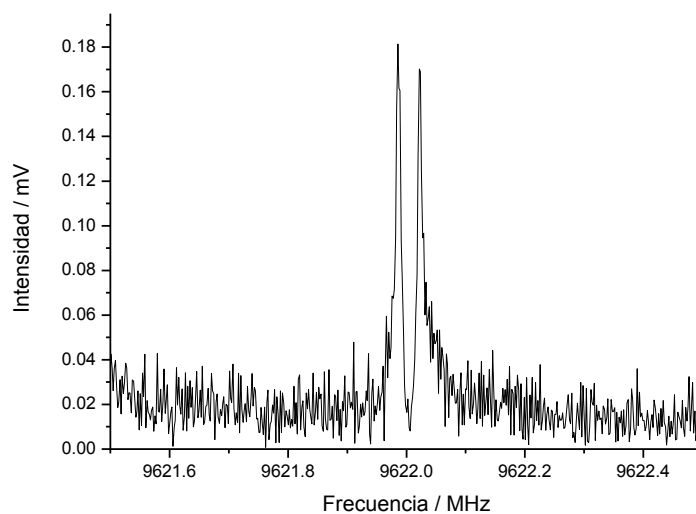
**Figura 6.12.** Transición  $4_{0,4} \leftarrow 3_{0,3}$  para el isotópologo  $^{13}\text{C}$  (3) del etinilciclohexano ecuatorial.



**Figura 6.13.** Transición  $4_{0,4} \leftarrow 3_{0,3}$  para el isotópologo  $^{13}\text{C}$  (4) del etinilciclohexano ecuatorial.



**Figura 6.14.** Transición  $4_{0,4} \leftarrow 3_{0,3}$  para el isotópologo  $^{13}\text{C}$  (7) del etinilciclohexano ecuatorial.



**Figura 6.15.** Transición  $4_{0,4} \leftarrow 3_{0,3}$  para el isotópologo  $^{13}\text{C}$  (8) del etinilciclohexano ecuatorial.

Para el estudio de los isotópologos monosustituidos con  $^{13}\text{C}$  se buscaron las transiciones más intensas posibles dentro de nuestro rango de frecuencias, midiendo finalmente entre 10 y 15 transiciones de rotación para cada isotópologo. Las transiciones se ajustaron de manera

análoga a los casos anteriores, empleando un Hamiltoniano semirrígido de Watson<sup>[16]</sup>. En este caso, el ajuste se realizó fijando las constantes de distorsión centrífuga a la especie principal, ya que el número de transiciones es más reducido y estas constantes presentan en general poca variación para los distintos isotopólogos con <sup>13</sup>C. Los valores determinados de las diferentes constantes de rotación, junto con el número de transiciones medidas (*N*) y la desviación estándar del ajuste ( $\sigma$ ) para cada especie de <sup>13</sup>C se recogen en la Tabla 6.4.

**Tabla 6.4.** Parámetros de rotación de los isotopólogos monosustituídos con <sup>13</sup>C del conformero ecuatorial de etnilciclohexano.

|               | <sup>13</sup> C(1) | <sup>13</sup> C(2) | <sup>13</sup> C(3) | <sup>13</sup> C(4) | <sup>13</sup> C(5) | <sup>13</sup> C(6) | <sup>13</sup> C(7) | <sup>13</sup> C(8) |
|---------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| <i>A</i> /MHz | 4240,636<br>(14)   | 4189,543<br>(10)   | 4189,980<br>(17)   | 4241,955<br>(15)   | 4189,980<br>(17)   | 4189,543<br>(10)   | 4245,8700<br>(90)  | 4244,958<br>(15)   |
| <i>B</i> /MHz | 1384,33791<br>(24) | 1386,42098<br>(18) | 1377,41621<br>(25) | 1367,59716<br>(26) | 1377,41621<br>(25) | 1386,42098<br>(18) | 1370,35958<br>(15) | 1347,56496<br>(25) |
| <i>C</i> /MHz | 1120,74016<br>(18) | 1117,78253<br>(12) | 1112,01136<br>(17) | 1109,65126<br>(17) | 1112,01136<br>(17) | 1117,78253<br>(12) | 1111,17167<br>(11) | 1096,19533<br>(19) |
| <i>N</i>      | 14                 | 15                 | 14                 | 15                 | 14                 | 15                 | 10                 | 10                 |
| $\sigma$ /kHz | 5,8                | 4,7                | 6,4                | 6,5                | 6,4                | 4,7                | 3,7                | 6,1                |

## 6.2. Determinación de la estructura experimental

En este trabajo se han determinado tres tipos de estructuras para el conformero ecuatorial del etnilciclohexano: sustitución ( $r_s$ ), efectiva ( $r_0$ ) y equilibrio ( $r_e$ ). En el caso del conformero axial no se pudo determinar una estructura experimental al no disponerse de datos de especies isotópicas.

### a) Estructura de sustitución ( $r_s$ ).

La molécula de etnilciclohexano está formada únicamente por átomos de carbono e hidrógeno. La abundancia natural de la especie isotópica de <sup>13</sup>C es de 1,1%, por lo que en muchos casos no resulta necesario preparar derivados isotópicos, sino que basta analizar el espectro de los isotopólogos monosustituídos de <sup>13</sup>C presentes en abundancia natural en la muestra, como se explica en el apartado anterior. Por tanto, la estructura de sustitución

obtenida corresponde únicamente al esqueleto carbonado del anillo del confórmero ecuatorial.

Para obtener la estructura de sustitución se utilizó un programa desarrollado por Kisiel<sup>[19]</sup> que incorpora las ecuaciones de Kraitchman (KRA), el cual permite obtener las coordenadas atómicas en el sistema de ejes principales (en valor absoluto)<sup>[11,12]</sup>. Los resultados se recogen en la tabla 6.5. Una vez conocidas las coordenadas atómicas, se asignó el signo a cada coordenada con ayuda de modelos moleculares y cálculos teóricos (sección 6.3). La coordenada *b* de los átomos situados dentro del plano de simetría *ac* (C(1), C(4), C(7), C(8)) se fijaron en todos los casos a cero. Se comprobó también que los pares de átomos situados simétricamente fuera del plano *ac* tuvieran valores de la coordenada *b* de signo opuesto (C(2)-C(6) y C(3)-C(5)). Finalmente, se calcularon a partir de las coordenadas todos los parámetros estructurales: a) longitudes de enlace (8), b) ángulos de enlace (8) y c) ángulos diedros (8).

**Tabla 6.5.** Coordenadas atómicas de sustitución para el confórmero ecuatorial de etinilciclohexano.

|                  | C (1)     | C (2)      | C (3)     | C (4)     | C (5)     | C (6)      | C (7)      | C (8)      |
|------------------|-----------|------------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|
| $ a  / \text{Å}$ | 0,632 (2) | 0,000 (1)  | 1,537 (1) | 2,220 (1) | 1,537 (1) | 0,000 (1)  | 2,073 (1)  | 3,2480 (5) |
| $ b  / \text{Å}$ | 0,000 (1) | 1,265 (1)  | 1,261 (1) | 0,000 (1) | 1,261 (1) | 1,265 (1)  | 0,000 (1)  | 0,000 (1)  |
| $ c  / \text{Å}$ | 0,405 (4) | 0,137 (11) | 0,177 (9) | 0,358 (4) | 0,177 (9) | 0,137 (11) | 0,098 (16) | 0,189 (8)  |

#### b) Estructura efectiva ( $r_0$ ).

La estructura efectiva se calculó mediante un programa desarrollado por Rudolph<sup>[10]</sup> (RU111) que permite el ajuste de los momentos de inercia a un conjunto de parámetros estructurales empleando el método de mínimos cuadrados. Se realizaron diversos ajustes seleccionando distintos conjuntos de parámetros estructurales de partida. Finalmente, se ajustaron las 27 constantes de rotación (especie principal y 8 especies monosustituidas con <sup>13</sup>C a los siguientes parámetros independientes que definen la estructura:

- 5 ángulos de enlace correspondientes a:  $\angle(\text{C1-C2-C3})$ ;  $\angle(\text{C2-C3-C4})$  y  $\angle(\text{C4-C5-C6})$ ;  $\angle(\text{C3-C4-C5})$ ;  $\angle(\text{C7-C1-C2})$  y  $\angle(\text{C8-C7-C1})$ .

- 4 ángulos diedros correspondientes a:  $\tau(\text{C1-C2-C3-C4})$ ;  $\tau(\text{C2-C3-C4-C5}) = -\tau(\text{C3-C4-C5-C6})$ ;  $\tau(\text{C7-C1-C2-C3})$  y  $\tau(\text{C8-C7-C1-C2})$ .

No se ajustaron las distancias de enlace, debido a su alta correlación con otros parámetros experimentales para el conjunto de datos experimentales disponibles. Los resultados del ajuste se muestran en la Tabla 6.6. Las coordenadas atómicas resultantes del ajuste se muestran en la Tabla 6.7. La estructura efectiva reproduce todas las constantes de rotación experimentales por debajo de 0,4 MHz. Finalmente se calcularon los parámetros de enlace a partir de las coordenadas atómicas.

Los parámetros estructurales correspondientes a los átomos de hidrógeno se tomaron de los cálculos teóricos MP2 (Apartado 6.3).

c) **Estructura de equilibrio** ( $r_e$ ).

Se obtiene de los cálculos teóricos, que se describen en el apartado 6.3. La Tabla 6.8 muestra las coordenadas atómicas obtenidas con el método MP2 y base de funciones 6-311++G(d,p), que reproduce mejor las constantes de rotación experimentales.

Los resultados finales para las tres estructuras se comparan en la Tabla 6.9.



**Tabla 6.6.** Ajuste de las constantes de rotación del etinilciclohexano ecuatorial a la estructura efectiva, y diferencias entre constantes de rotación experimental y calculada.

|              | Eje  | Constante Rotación / MHz | Residuos (Experimental-calculada) / MHz |
|--------------|------|--------------------------|---|
| Parent       | A    | 4246,214                 | 0,3846                                  |
|              | B    | 1386,46202               | 0,0437                                  |
|              | C    | 1121,71244               | 0,0308                                  |
| C(1)         | A    | 4240,636                 | 0,4430                                  |
|              | B    | 1384,33791               | 0,0240                                  |
|              | C    | 1120,74016               | -0,0158                                 |
| C(2)         | A    | 4189,543                 | 0,1144                                  |
|              | B    | 1386,42098               | 0,0026                                  |
|              | C    | 1117,78253               | -0,0071                                 |
| C(3)         | A    | 4189,98                  | -0,0373                                 |
|              | B    | 1377,41621               | 0,0216                                  |
|              | C    | 1112,01136               | -0,0107                                 |
| C(4)         | A    | 4241,955                 | 0,3324                                  |
|              | B    | 1367,59716               | 0,0172                                  |
|              | C    | 1109,65126               | -0,0111                                 |
| C(5)         | A    | 4189,98                  | 0,2416                                  |
|              | B    | 1377,41621               | 0,0021                                  |
|              | C    | 1112,01136               | -0,0077                                 |
| C(6)         | A    | 4189,543                 | 0,1968                                  |
|              | B    | 1386,42098               | -0,0005                                 |
|              | C    | 1117,78253               | 0,0000                                  |
| C(7)         | A    | 4245,87                  | 0,1248                                  |
|              | B    | 1370,35958               | -0,0164                                 |
|              | C    | 1111,17167               | 0,0093                                  |
| C(8)         | A    | 4244,958                 | 0,1696                                  |
|              | B    | 1347,56496               | -0,0178                                 |
|              | C    | 1096,19533               | 0,0078                                  |
| N            | 27   |                          |   |
| RMS Residuos | 0,15 |                          |   |

**Tabla 6.7.** Coordenadas atómicas efectivas para el confórmero ecuatorial del etinilciclohexano.

|              | C (1)         | C (2)        | C (3)        | C (4)       | C (5)        | C (6)        | C (7)         | C (8)       |
|--------------|---------------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|---------------|-------------|
| $a/\text{Å}$ | 0,6417 (51)   | -0,0414 (39) | -1,5386 (14) | -2,2229 (7) | -1,5406 (11) | -0,0433 (45) | 2,0754 (6)    | 3,2492 (4)  |
| $b/\text{Å}$ | -0,0036 (67)  | 1,2675 (14)  | 1,2659 (16)  | 0,0025 (35) | -1,2630 (15) | -1,2663 (20) | -0,0130 (132) | 0,0073 (89) |
| $c/\text{Å}$ | -0,3949 (146) | 0,1428 (108) | -0,1781 (68) | 0,3514 (75) | -0,1758 (74) | 0,1450 (113) | -0,1307 (155) | 0,2067 (95) |

|              | H (1)        | H (2)        | H (3)        | H (4)        | H (5)        | H (6)        | H (7)       | H (8)        | H (9)        | H (10)       | H (11)       | H (12)       |
|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| $a/\text{Å}$ | 0,4477 (91)  | 0,1059 (127) | 2,0067 (41)  | 1,6742 (128) | 3,2888 (2)   | 2,1556 (90)  | 2,0240 (63) | 1,6551 (106) | 0,4414 (60)  | 0,1042 (141) | 4,2734 (40)  | 0,5304 (139) |
| $b/\text{Å}$ | 2,1520 (34)  | 1,3059 (99)  | 2,1689 (39)  | 1,3007 (89)  | 0,0100 (73)  | 0,0102 (106) | 2,1576 (21) | 1,3089 (38)  | 2,1612 (54)  | 1,2842 (87)  | 0,0295 (273) | 0,0114 (135) |
| $c/\text{Å}$ | 0,2807 (202) | 1,2308 (123) | 0,2306 (114) | 1,2683 (82)  | 0,0953 (141) | 1,4482 (73)  | 0,2336 (62) | 1,2680 (67)  | 0,2613 (151) | 1,2335 (128) | 0,4975 (194) | 1,4900 (136) |

**Tabla 6.8.** Coordenadas atómicas teóricas (MP2/6-311++G(d,p)) para el confórmero ecuatorial del etinilciclohexano.

|              | C(1)   | C (2)  | C (3)  | C (4)  | C (5)  | C (6)  | C (7)  | C (8) |
|--------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|
| $a/\text{Å}$ | 0,642  | -0,045 | -1,542 | -2,219 | -1,542 | -0,045 | 2,072  | 3,258 |
| $b/\text{Å}$ | 0,000  | -1,265 | -1,260 | 0,000  | 1,260  | 1,265  | 0,000  | 0,000 |
| $c/\text{Å}$ | -0,408 | 0,139  | -0,182 | 0,364  | -0,182 | 0,139  | -0,096 | 0,197 |

**Tabla 6.9.** Parámetros estructurales del confórmero ecuatorial de la molécula de etinilciclohexano.

| Distancia de enlace         | Estructura de sustitución | Estructura efectiva | Estructura de equilibrio MP2 |
|-----------------------------|---------------------------|---------------------|------------------------------|
| $r(C(1) - C(2)) / \text{Å}$ | 1,5144 (45)               | [1,5400]            | 1,5400                       |
| $C(2) - C(3) / \text{Å}$    | 1,5688 (32)               | [1,5312]            | 1,5312                       |
| $C(3) - C(4) / \text{Å}$    | 1,5306 (37)               | [1,5313]            | 1,5313                       |
| $C(7) - C(1) / \text{Å}$    | 1,4733 (41)               | [1,4579]            | 1,4634                       |
| $C(7) - C(8) / \text{Å}$    | 1,2095 (44)               | [1,2215]            | 1,2215                       |

| Ángulo de enlace                             | Estructura de sustitución | Estructura efectiva | Estructura de equilibrio MP2 |
|--|---------------------------|---------------------|------------------------------|
| $\angle(C(1) - C(2) - C(3)) / \text{grados}$ | 109,58 (37)               | 111,08 (22)         | 111,05                       |
| $\angle(C(2) - C(3) - C(4)) / \text{grados}$ | 111,67 (34)               | 111,43 (15)         | 111,13                       |
| $\angle(C(3) - C(4) - C(5)) / \text{grados}$ | 110,94 (29)               | 111,33 (19)         | 110,79                       |
| $\angle(C(6) - C(1) - C(2)) / \text{grados}$ | 113,30 (38)               | 111,00 (24)         | 110,47                       |
| $\angle(C(2) - C(1) - C(7)) / \text{grados}$ | 109,49 (35)               | 112,23 (24)         | 107,96                       |
| $\angle(C(1) - C(7) - C(8)) / \text{grados}$ | 178,30 (140)              | 174,25 (42)         | 178,75                       |

| Ángulo Diedro                               | Estructura de sustitución | Estructura efectiva | Estructura de equilibrio MP2 |
|---|---------------------------|---------------------|------------------------------|
| $\tau(C(1)-C(2)-C(3)-C(4)) / \text{grados}$ | 55,13 (86)                | 55,38 (45)          | 56,40                        |
| $\tau(C(2)-C(3)-C(4)-C(5)) / \text{grados}$ | -55,05 (74)               | -55,15 (39)         | -56,34                       |
| $\tau(C(5)-C(6)-C(1)-C(2)) / \text{grados}$ | 56,95 (82)                | 55,614 (51)         | 55,95                        |
| $\tau(C(2)-C(1)-C(7)-C(8)) / \text{grados}$ | 62,4 (36)                 | 49,5 (37)           | 60,89                        |

A la vista de los resultados obtenidos en la Tabla 6.9, podemos concluir que existen algunas diferencias entre los tres métodos estructurales usados en la determinación de la estructura del confórmero ecuatorial de etinilciclohexano. Algunas de estas diferencias pueden deberse a la distinta definición de estos tres tipos de estructura, mientras que en algunos casos muestran algunas deficiencias de los diferentes métodos. En lo que respecta a la estructura efectiva, el acuerdo con la estructura de equilibrio en los ángulos de enlace es satisfactorio para los ángulos internos del anillo, pero muestra diferencias apreciables (4-5°) en los dos ángulos relacionados con el grupo etinilo, indicando que para nuestro conjunto de datos experimentales la posición de este grupo no se determina totalmente. En lo que respecta a los ángulos diedros se observa igualmente una buena concordancia excepto en el diedro

asociado a la orientación del etinilo, que se desvía cerca de  $10^\circ$  del cálculo teórico ab initio. Asimismo, se observa que los errores experimentales son igualmente mayores para este grupo. Este hecho indica que el conjunto de datos experimentales procedentes de 9 isotopólogos no resulta suficiente para un ajuste completo de la estructura efectiva, especialmente del grupo etinilo.

En lo que respecta a la estructura de sustitución las discrepancias con la estructura de equilibrio están por debajo de 0,01-0,03 Å en las distancias de enlace e inferiores a  $3^\circ$  para los ángulos de enlace y diedros. En particular, la estructura de sustitución proporciona una mejor determinación de la orientación del grupo etinilo comparada con la estructura efectiva.

Si comparamos los resultados estructurales con los obtenidos por Damiani et al.<sup>[5]</sup> en la Tabla 3.2, se puede concluir que existen diversas diferencias, dado que estos autores tomaron todas las distancias de enlace como iguales a otras moléculas relacionadas y asumieron varias condiciones relativas a los ángulos y diedros de la molécula. Nuestros nuevos datos suponen una mejora respecto a al trabajo anterior, ya que permiten:

- Detallar todas las distancias de enlace del esqueleto carbonado mediante el método de sustitución.
- Determinar ángulos de enlace y diedros mediante el método de sustitución y efectivo.
- Comparar las dos estructuras experimentales del confórmero ecuatorial con los cálculos teóricos de orbitales moleculares.
- Verificar que las distancias de enlace CC no pueden considerarse constantes entre los enlaces simples del anillo.
- Comprobar las diferencias internas del anillo debidas a la introducción del grupo etino en el confórmero ecuatorial.
- Determinar las diferencias estructurales entre las formas ecuatorial y axial con ayuda de los cálculos de orbitales moleculares.

Está previsto que dentro del grupo se realicen cálculos adicionales sobre la estructura de esta molécula siguiendo las metodologías teórico-experimentales ya detalladas en trabajos previos<sup>[3]</sup>.

### 6.3 Cálculos teóricos

Los cálculos teóricos de orbitales moleculares llevados a cabo en este trabajo han utilizado dos modelos teóricos, que se han descrito previamente en el apartado 5.2:

- Ab initio: Método de Møller-Plesset de segundo orden (MP2)
- Teoría del funcional de la densidad: Funcional híbrido triparamétrico de Becke-Lee-Yang-Parr (B3LYP)

En ambos casos se utilizó una base de funciones de valencia desdoblada con funciones de polarización y difusas (6-311++G(d,p)), descrita también en 5.4.

Los cálculos que se realizaron fueron:

1) optimización geométrica de las estructuras moleculares (permite obtener la disposición más estable en el espacio tridimensional y obtener los momentos de inercia) y

2) predicción de las frecuencias de vibración (permite establecer la naturaleza de los puntos estacionarios de la superficie de energía potencial como mínimos o puntos silla, así como determinar las constantes de distorsión centrífuga).

Para la realización de los cálculos teóricos en primer lugar se construyeron las dos conformaciones axial y ecuatorial de la molécula en un sistema de coordenadas interno (matriz Z), indicando para cada átomo valores iniciales de distancias, ángulos y diedros. Seguidamente se utilizó el programa Gaussian09<sup>[20]</sup> para los cálculos teóricos de optimización y cálculo de frecuencias de vibración. Este programa resuelve el Hamiltoniano electrónico de forma numérica para cada modelo teórico y una base de funciones seleccionada. Una vez optimizada la geometría molecular el cálculo de frecuencias permite asegurar que las estructuras optimizadas son mínimos de la superficie de potencial y no puntos silla verificando que todas las frecuencias de vibración deben ser positivas, así como predecir las constantes de distorsión centrífuga. Las predicciones teóricas obtenidas para las constantes de rotación y distorsión centrífuga se presentan en las Tablas 6.1 (confórmero ecuatorial) y 6.2 (confórmero axial), donde se comparan con los valores experimentales. La Tabla 6.10 y 6.11 muestra las diferencias relativas (calculada-observada/calculada x 100) para las constantes de

rotación de los dos conformeros observados experimentalmente y los dos métodos de cálculo. A la vista de estos resultados, se observa que el método MP2 proporciona constantes de rotación para el conformero ecuatorial con discrepancias inferiores al 0,26%, mientras que en el método B3LYP las discrepancias son algo mayores (<0,57%). Este hecho justifica la utilización del método MP2 para los cálculos estructurales de la molécula. En lo que respecta al conformero axial, las diferencias teoría-experimento son mayores, pero de nuevo las discrepancias para el método MP2 (<0,83%) son menores que para el método B3LYP (<1,66%).

**Tabla 6.10.** Acuerdo teoría-experimento para las constantes de rotación del conformero ecuatorial de la molécula de etnilciclohexano.

|         | EXPERIMENTAL    | MP2    | % DIFERENCIAS RELATIVAS | B3LYP  | % DIFERENCIAS RELATIVAS |
|---------|-----------------|--------|-------------------------|--------|-------------------------|
| A / MHz | 4246,214 (16)   | 4257,4 | 0,26                    | 4237,9 | -0,20                   |
| B / MHz | 1386,46202 (41) | 1383,5 | -0,21                   | 1380,1 | -0,46                   |
| C / MHz | 1121,71244 (28) | 1121,2 | -0,05                   | 1115,4 | -0,57                   |

**Tabla 6.11.** Acuerdo teoría-experimento para las constantes de rotación del conformero axial de la molécula de etnilciclohexano.

|         | EXPERIMENTAL    | MP2      | % DIFERENCIAS RELATIVAS | B3LYP    | % DIFERENCIAS RELATIVAS |
|---------|-----------------|----------|-------------------------|----------|-------------------------|
| A / MHz | 2994,712 (11)   | 2.980,24 | -0,49                   | 3.008,17 | 0,45                    |
| B / MHz | 1730,83095 (95) | 1.739,27 | 0,49                    | 1.710,65 | -1,18                   |
| C / MHz | 1540,05269 (91) | 1.552,89 | 0,83                    | 1.514,94 | -1,66                   |

Los cálculos teóricos han proporcionado también la diferencia de energía entre los conformeros ecuatorial y axial, que se muestran en la Tablas 6.1 y 6.2. Como puede observarse en la tabla los métodos MP2 y B3LYP discrepan sobre el conformero más estable. El método MP2 predice que la forma más estable es la axial ( $\Delta E = -1,14$  kJ/mol), mientras que B3LYP predice la forma ecuatorial como más baja energía ( $\Delta E = +2,40$  kJ/mol). Dado que los resultados experimentales confirman que el conformero más estable es el ecuatorial los resultados energéticos del método MP2 no resultan correctos. Esta discrepancia puede

atribuirse en parte a la pequeña diferencia de energía entre ambas conformaciones, que podría ser menor que la precisión del cálculo. El valor experimental para la diferencia de energía entre las conformaciones axial y ecuatorial es de  $\Delta E = +2,3$  kJ/mol, que es próxima al valor B3LYP.

## 7. Conclusiones

1. Se ha observado el espectro de rotación para las conformaciones ecuatorial y axial de la molécula de etinilciclohexano en la región de 2-18 GHz, determinando los parámetros espectroscópicos con gran precisión (constantes de rotación y de distorsión centrífuga de orden cuarto). Estos resultados se han comparado con predicciones teóricas empleando dos métodos de cálculo diferentes (MP2 y B3LYP), verificando la validez de dichos modelos para esta molécula.

2. Se han medido las intensidades relativas de las transiciones de rotación de ambos conformeros, estableciendo que el conformero ecuatorial es el más estable. Asimismo, asumiendo una distribución de Boltzmann, se ha calculado la separación energética entre los dos conformeros de la molécula, que resulta  $\Delta E = +2,20$  kJ/mol. Se ha comparado la estabilidad relativa de ambos conformeros con las predicciones MP2 y B3LYP, observando que el método MP2 predice incorrectamente la conformación más estable (-1,14 kJ/mol). La predicción energética del método B3LYP ( $\Delta E = +2,40$  kJ/mol) próxima al valor experimental.

3. Se ha observado el espectro experimental de todos los isotopólogos monosustituidos con  $^{13}\text{C}$  en abundancia natural (1%) de la forma ecuatorial.

4. Se realizó la determinación de la estructura de sustitución ( $r_s$ ) y la estructura efectiva ( $r_0$ ) del conformero ecuatorial de etinilciclohexano, y se han comparado los resultados experimentales con las predicciones teóricas MP2, permitiendo establecer los cambios estructurales que se producen al introducir el grupo etino en la molécula de ciclohexano. Igualmente, las predicciones teóricas permiten comparar las variaciones de estructura entre las conformaciones ecuatorial y axial.

5. Los resultados experimentales y teóricos han permitido caracterizar las propiedades energéticas y conformacionales de la molécula de etinilciclohexano en fase gas.



## 8. Bibliografía

- [1] E. L. Eliel, S. H. Wilen, Stereochemistry of organic compounds, Wiley & Sons (1993).
- [2] F. M. Menger, D. J. Goldsmith, L. Mandell, Química Orgánica. Editorial Fondo Educativo Interamericano S.A. (1976).
- [3] J. Demaison, N. C. Craig, P. Groner, P. Écija, E. J. Cocinero, A. Lesarri, H. D. Rudolph, Journal of Physical Chemistry, 119 (2015), 1486-1493.
- [4] M. Juanes, Tesis doctoral, en preparación.
- [5] D. Damiani, G. Corbelli, F. Scappini, Journal of Molecular Structure, 63 (1980), 221-225.
- [6] T. Engel, P. Reid, Química Física, Pearson – Addison-Wesley (2006).
- [7] I. N. Levine, Espectroscopía Molecular, Editorial AC (1980).
- [8] P. F. Bernath, Molecular Spectroscopy and Structure, Oxford (2005).
- [9] J. Bertrán, V. Branchadell, M. Moreno, M. Sodupe, Química Cuántica. Fundamentos y Aplicaciones Computacionales. Editorial Síntesis (2000).
- [10] H. D. Rudolph, en Advances in Molecular Structure Research, Vol. 1 (Eds.: M. Hargittai, I. Hargittai), Jai Press (1995) pp. 63 – 114.
- [11] J. Kraitchman, American Journal of Physics, 21 (1953), 17.
- [12] C. C. Costain, Journal of Chemical Physics, 29 (1958), 864.
- [13] a) C. Pérez, S. Lobsiger, N. A. Seifert, D. P. Zaleski, B. Temelso, G. C. Shields, Z. Kisiel, B. H. Pate, Chem. Phys. Lett., 2013, 571,1. b) S. T. Shipman, B. H. Pate, New Techniques in Microwave Spectroscopy, en Handbook of High Resolution Spectroscopy (Eds.: M. Quack and F. Merkt), Wiley: New York, 2011, pp. 801-828.
- [14] T. J. Balle, W. H. Flygare. Review Scientific Instruments, 52 (1981), 33-45.
- [15] D. Miller, Free jet sources, en Atomic and Molecular Beam Methods, Ed. G. Scoles, Oxford University Press, Oxford, 1988, pp. 14–53.
- [16] a) W. Gordy, R. L. Cook, Microwave Molecular Spectra, Wiley (1984). b) J. K. G. Watson, en Vibrational Spectra and Structure, 6 (1977), 1–89.
- [17] H. M. Pickett, Journal of Molecular Spectroscopy, 148 (1991), 371.
- [18] G. T. Fraser, R. D. Suenram, C. L. Lugez, Journal of Physical Chemistry A 104 (2000) 1141.

[19] Z. Kisiel, en Spectroscopy from Space (Ed.: Demaison et al.), Springer (2001), pp. 91-106.

[20] M. J. Frisch et al., Gaussian 09, Gaussian Inc. (2016).

## 9. Listado de Tablas y Figuras

| Figura       | Descripción  | Página |
|--------------|--|--------|
| Figura 3.1.  | Etinilciclohexano ecuatorial (izquierda) y axial (derecha).  | 6      |
| Figura 5.1.  | Distribución de velocidad para un gas en equilibrio termodinámico a 100 K y expandido en un chorro supersónico.  | 24     |
| Figura 6.1.  | Ejes principales de inercia del etinilciclohexano ecuatorial.  | 32     |
| Figura 6.2.  | Ejes principales de inercia del etinilciclohexano axial.   | 32     |
| Figura 6.3.  | Espectro de banda ancha del etinilciclohexano en la región 2-8 GHz.  | 33     |
| Figura 6.4.  | Ampliación del espectro de banda ancha del etinilciclohexano mostrando una sección de 250 MHz en la que se aprecia la transición de rotación $3_{0,3} \leftarrow 2_{0,2}$ y las especies isotópicas con $^{13}\text{C}$ (abundancia natural 1%). La escala vertical se ha multiplicado por un factor 50. | 34     |
| Figura 6.5.  | Espectro de la transición $3_{0,3} \leftarrow 2_{0,2}$ de la especie ecuatorial (isotópologo principal) obtenida con el espectrómetro de banda ancha (CP-FT-MW).   | 35     |
| Figura 6.6.  | Espectro de la transición $4_{0,4} \leftarrow 3_{0,3}$ de la especie ecuatorial (isotópologo principal) obtenida con el espectrómetro de cavidad (FT-MW). Todas las transiciones se desdoblán por efecto Doppler debido a que la expansión es coaxial con el eje de la cavidad.                          | 35     |
| Figura 6.7.  | Espectro de la transición $4_{0,4} \leftarrow 3_{0,3}$ para la especie axial (isotópologo principal).  | 37     |
| Figura 6.8.  | Comparación del espectro experimental del etinilciclohexano (trazo negro) con las simulaciones para los confórmersos ecuatorial (trazo rojo) y axial (trazo azul), de acuerdo a los parámetros determinados en las Tablas 6.1 y 6.2.   | 38     |
| Figura 6.9.  | Comparación de intensidades relativas para la transición $4_{0,4} \leftarrow 3_{0,3}$ (isotópologo principal) empleando el espectrómetro de cavidad (FT-MW). Figura izquierda: Confórmero ecuatorial; Figura derecha: Confórmero axial.  | 41     |
| Figura 6.10. | Transición $4_{0,4} \leftarrow 3_{0,3}$ para el isotópologo $^{13}\text{C}(1)$ del etinilciclohexano ecuatorial.   | 43     |
| Figura 6.11. | Transición $4_{0,4} \leftarrow 3_{0,3}$ para el isotópologo $^{13}\text{C}(2)$ del etinilciclohexano ecuatorial.   | 43     |
| Figura 6.12. | Transición $4_{0,4} \leftarrow 3_{0,3}$ para el isotópologo $^{13}\text{C}(3)$ del etinilciclohexano ecuatorial.   | 44     |

|              |  |    |
|--------------|--|----|
| Figura 6.13. | Transición $4_{0,4} \leftarrow 3_{0,3}$ para el isotopólogo $^{13}\text{C}(4)$ del etinilciclohexano ecuatorial. | 44 |
| Figura 6.14. | Transición $4_{0,4} \leftarrow 3_{0,3}$ para el isotopólogo $^{13}\text{C}(7)$ del etinilciclohexano ecuatorial. | 45 |
| Figura 6.15. | Transición $4_{0,4} \leftarrow 3_{0,3}$ para el isotopólogo $^{13}\text{C}(8)$ del etinilciclohexano ecuatorial. | 45 |

| Tabla       | Descripción  | Página |
|-------------|--|--------|
| Tabla 3.1.  | Parámetros de rotación determinados por Damiani, Corbelli y Scappini.  | 7      |
| Tabla 3.2.  | Estructura del etinilciclohexano determinada por Damiani, Corbelli y Scappini.   | 7      |
| Tabla 6.1.  | Parámetros de rotación determinados para el confórmero ecuatorial del etinilciclohexano (isotópologo principal) y comparación con la predicción teórica. | 39     |
| Tabla 6.2.  | Parámetros de rotación determinados para el confórmero axial del etinilciclohexano (isotópologo principal) y comparación con la predicción teórica.      | 39     |
| Tabla 6.3.  | Intensidades relativas entre las conformaciones ecuatorial y axial.  | 40     |
| Tabla 6.4.  | Parámetros de rotación de los isotópologos monosustituidos con $^{13}\text{C}$ del confórmero ecuatorial de etinilciclohexano.                           | 46     |
| Tabla 6.5.  | Coordenadas atómicas de sustitución.   | 47     |
| Tabla 6.6.  | Ajuste de las constantes de rotación a la estructura efectiva, y diferencias entre constantes de inercia experimental y calculada.                       | 49     |
| Tabla 6.7.  | Coordenadas atómicas efectivas.  | 50     |
| Tabla 6.8.  | Coordenadas atómicas teóricas (MP2/6-311++G(d,p))  | 50     |
| Tabla 6.9.  | Parámetros estructurales de la molécula de etinilciclohexano.  | 51     |
| Tabla 6.10. | Acuerdo teoría-experimento para el confórmero ecuatorial de la molécula de etinilciclohexano.  | 54     |
| Tabla 6.11. | Acuerdo teoría-experimento para el confórmero axial de la molécula de etinilciclohexano.   | 54     |

## 10. Anexos

**Tabla A.1.** Frecuencia de las transiciones observadas para el confórmero ecuatorial del etinilciclohexano (isotopólogo principal).

| J | K <sub>-1</sub> | K <sub>+1</sub> | J | K <sub>-1</sub> | K <sub>+1</sub> | Frecuencia Observada / MHz | Frecuencia Observada - Frecuencia Calculada / MHz |
|---|-----------------|-----------------|---|-----------------|-----------------|----------------------------|---|
| 1 | 0               | 1               | 0 | 0               | 0               | 2.508,1873                 | 0,0130  |
| 2 | 1               | 2               | 1 | 1               | 1               | 4.751,6108                 | 0,0146  |
| 2 | 0               | 2               | 1 | 0               | 1               | 4.998,8031                 | -0,0009   |
| 2 | 1               | 1               | 1 | 1               | 0               | 5.281,1027                 | 0,0080  |
| 3 | 1               | 3               | 2 | 1               | 2               | 7.116,7707                 | 0,0021  |
| 3 | 0               | 3               | 2 | 0               | 2               | 7.454,8602                 | 0,0083  |
| 3 | 2               | 2               | 2 | 2               | 1               | 7.524,5142                 | 0,0076  |
| 3 | 2               | 1               | 2 | 2               | 0               | 7.594,1920                 | 0,0196  |
| 3 | 1               | 2               | 2 | 1               | 1               | 7.910,2874                 | 0,0008  |
| 4 | 1               | 4               | 3 | 1               | 3               | 9.470,1837                 | 0,0017  |
| 4 | 0               | 4               | 3 | 0               | 3               | 9.861,7115                 | 0,0016  |
| 4 | 1               | 3               | 3 | 1               | 2               | 10.524,8180                | 0,0012  |
| 5 | 1               | 5               | 4 | 1               | 4               | 11.809,4865                | 0,0011  |
| 5 | 0               | 5               | 4 | 0               | 4               | 12.211,0848                | 0,0009  |
| 5 | 2               | 4               | 4 | 2               | 3               | 12.501,8612                | 0,0014  |
| 5 | 2               | 3               | 4 | 2               | 2               | 12.831,4218                | 0,0004  |
| 5 | 1               | 4               | 4 | 1               | 3               | 13.118,0613                | 0,0005  |
| 6 | 1               | 6               | 5 | 1               | 5               | 14.133,4781                | -0,0001   |
| 6 | 0               | 6               | 5 | 0               | 5               | 14.505,0448                | -0,0003   |
| 6 | 2               | 5               | 5 | 2               | 4               | 14.970,2835                | 0,0003  |
| 6 | 3               | 4               | 5 | 3               | 3               | 15.126,2886                | -0,0005   |
| 6 | 3               | 3               | 5 | 3               | 2               | 15.166,2710                | 0,0007  |
| 6 | 2               | 4               | 5 | 2               | 3               | 15.513,3394                | -0,0013   |
| 6 | 1               | 5               | 5 | 1               | 4               | 15.681,9674                | -0,0011   |
| 7 | 1               | 7               | 6 | 1               | 6               | 16.442,1278                | -0,0026   |
| 7 | 0               | 7               | 6 | 0               | 6               | 16.756,2421                | -0,0022   |
| 7 | 2               | 6               | 6 | 2               | 5               | 17.421,7119                | -0,0014   |
| 8 | 1               | 8               | 7 | 1               | 7               | 18.736,4700                | 0,0346  |
| 8 | 0               | 8               | 7 | 0               | 7               | 18.982,4600                | 0,0016  |
| 8 | 2               | 7               | 7 | 2               | 6               | 19.853,9200                | 0,0003  |
| 8 | 1               | 7               | 7 | 1               | 6               | 20.682,8200                | -0,0454   |
| 8 | 2               | 6               | 7 | 2               | 5               | 20.928,6500                | 0,0219  |

|    |   |    |    |   |    |             |         |
|----|---|----|----|---|----|-------------|---------|
| 9  | 1 | 9  | 8  | 1 | 8  | 21.018,1700 | 0,0408  |
| 9  | 0 | 9  | 8  | 0 | 8  | 21.199,3800 | 0,0273  |
| 9  | 2 | 8  | 8  | 2 | 7  | 22.265,2000 | 0,0311  |
| 9  | 1 | 8  | 8  | 1 | 7  | 23.100,0300 | 0,0270  |
| 10 | 1 | 10 | 9  | 1 | 9  | 23.289,3500 | 0,0040  |
| 10 | 0 | 10 | 9  | 0 | 9  | 23.416,7000 | 0,0358  |
| 9  | 2 | 7  | 8  | 2 | 6  | 23.620,0200 | 0,0381  |
| 10 | 2 | 9  | 9  | 2 | 8  | 24.654,4000 | 0,0107  |
| 10 | 1 | 9  | 9  | 1 | 8  | 25.452,9500 | -0,0055 |
| 11 | 1 | 11 | 10 | 1 | 10 | 25.552,2800 | -0,0119 |
| 11 | 0 | 11 | 10 | 0 | 10 | 25.638,6100 | 0,0221  |
| 10 | 2 | 8  | 9  | 2 | 7  | 26.278,3000 | 0,0245  |

**Tabla A.2.** Frecuencia de las transiciones observadas para el confórmero axial del etinilciclohexano (isotópologo principal).

| J  | K <sub>-1</sub> | K <sub>+1</sub> | J  | K <sub>-1</sub> | K <sub>+1</sub> | Frecuencia Observada / MHz | Frecuencia Observada - Frecuencia Calculada / MHz |
|----|-----------------|-----------------|----|-----------------|-----------------|----------------------------|---|
| 1  | 0               | 1               | 0  | 0               | 0               | 3.270,8764                 | -0.0056   |
| 2  | 1               | 2               | 1  | 1               | 1               | 6.350,9822                 | 0.0034  |
| 2  | 0               | 2               | 1  | 0               | 1               | 6.521,7376                 | -0.0079   |
| 2  | 1               | 1               | 1  | 1               | 0               | 6.732,5354                 | -0.0018   |
| 2  | 1               | 1               | 1  | 0               | 1               | 8.187,1986                 | 0.0015  |
| 3  | 1               | 2               | 2  | 1               | 1               | 10.085,5534                | 0.0017  |
| 4  | 0               | 4               | 3  | 0               | 3               | 12.895,3255                | 0.0000  |
| 4  | 2               | 2               | 3  | 2               | 1               | 13.255,8895                | 0.0015  |
| 4  | 1               | 3               | 3  | 1               | 2               | 13.420,7815                | 0.0000  |
| 5  | 1               | 5               | 4  | 1               | 4               | 15.802,4083                | -0.0009   |
| 5  | 0               | 5               | 4  | 0               | 4               | 16.006,8698                | -0.0003   |
| 5  | 2               | 4               | 4  | 2               | 3               | 16.309,8296                | 0.0017  |
| 5  | 3               | 3               | 4  | 3               | 2               | 16.410,3049                | 0.0064  |
| 5  | 2               | 3               | 4  | 2               | 2               | 16.656,5954                | -0.0039   |
| 5  | 1               | 4               | 4  | 1               | 3               | 16.729,2259                | -0.0039   |
| 6  | 1               | 6               | 5  | 1               | 5               | 18.925,3637                | -0.0012   |
| 6  | 0               | 6               | 5  | 0               | 5               | 19.083,9811                | -0.0003   |
| 6  | 2               | 5               | 5  | 2               | 4               | 19.535,6386                | -0.0011   |
| 6  | 1               | 5               | 5  | 1               | 4               | 19.999,9000                | 0.0298  |
| 7  | 1               | 7               | 6  | 1               | 6               | 22.035,9400                | 0.0278  |
| 7  | 0               | 7               | 6  | 0               | 6               | 22.146,3500                | 0.0439  |
| 7  | 4               | 4               | 6  | 4               | 3               | 22.992,2900                | 0.0191  |
| 8  | 1               | 8               | 7  | 1               | 7               | 25.136,4200                | 0.0330  |
| 8  | 0               | 8               | 7  | 0               | 7               | 25.207,2800                | -0.0384   |
| 16 | 10              | 7               | 16 | 9               | 7               | 25.624,0500                | -0.0820   |
| 15 | 10              | 6               | 15 | 9               | 6               | 25.657,0500                | 0.0820  |
| 8  | 1               | 7               | 7  | 1               | 6               | 26.384,9000                | 0.0455  |



**Tabla A.3.** Frecuencia de las transiciones observadas para el isotópologo  $^{13}\text{C}$  (1) del confórmero ecuatorial del etinilciclohexano.

| J | K <sub>-1</sub> | K <sub>+1</sub> | J | K <sub>-1</sub> | K <sub>+1</sub> | Frecuencia Observada / MHz | Frecuencia Observada - Frecuencia Calculada / MHz |
|---|-----------------|-----------------|---|-----------------|-----------------|----------------------------|---|
| 2 | 1               | 2               | 1 | 1               | 1               | 4.746,5563                 | 0,0011  |
| 2 | 0               | 2               | 1 | 0               | 1               | 4.992,7354                 | -0,0045   |
| 2 | 1               | 1               | 1 | 1               | 0               | 5.273,7594                 | 0,0093  |
| 3 | 1               | 3               | 2 | 1               | 2               | 7.109,2963                 | 0,0122  |
| 3 | 0               | 3               | 2 | 0               | 2               | 7.446,0745                 | 0,0036  |
| 3 | 1               | 2               | 2 | 1               | 1               | 7.899,3678                 | 0,0136  |
| 4 | 1               | 4               | 3 | 1               | 3               | 9.460,3375                 | 0,0012  |
| 4 | 0               | 4               | 3 | 0               | 3               | 9.850,5549                 | 0,0016  |
| 5 | 1               | 5               | 4 | 1               | 4               | 11.797,3732                | 0,0009  |
| 5 | 0               | 5               | 4 | 0               | 4               | 12.197,9079                | 0,0001  |
| 5 | 2               | 3               | 4 | 2               | 2               | 12.813,9205                | -0,0015   |
| 5 | 1               | 4               | 4 | 1               | 3               | 13.100,3446                | 0,0002  |
| 6 | 1               | 6               | 5 | 1               | 5               | 14.119,1916                | -0,0010   |
| 6 | 0               | 6               | 5 | 0               | 5               | 14.490,1119                | -0,0017   |

**Tabla A.4.** Frecuencia de las transiciones observadas para los isotopólogos  $^{13}\text{C}$  (2) y  $^{13}\text{C}$  (6) del conformero ecuatorial del etinilciclohexano.

| J | $K_{-1}$ | $K_{+1}$ | J | $K_{-1}$ | $K_{+1}$ | Frecuencia Observada / MHz | Frecuencia Observada - Frecuencia Calculada / MHz |
|---|----------|----------|---|----------|----------|----------------------------|---|
| 2 | 1        | 2        | 1 | 1        | 1        | 4.739,7733                 | 0,0079  |
| 2 | 0        | 2        | 1 | 0        | 1        | 4.990,0174                 | 0,0088  |
| 2 | 1        | 1        | 1 | 1        | 0        | 5.277,0495                 | 0,0079  |
| 3 | 1        | 3        | 2 | 1        | 2        | 7.098,5198                 | 0,0031  |
| 3 | 0        | 3        | 2 | 0        | 2        | 7.439,5776                 | -0,0074   |
| 3 | 1        | 2        | 2 | 1        | 1        | 7.903,6474                 | 0,0072  |
| 4 | 1        | 4        | 3 | 1        | 3        | 9.444,9858                 | 0,0014  |
| 4 | 0        | 4        | 3 | 0        | 3        | 9.837,8109                 | -0,0001   |
| 5 | 1        | 5        | 4 | 1        | 4        | 11.776,7691                | 0,0010  |
| 5 | 0        | 5        | 4 | 0        | 4        | 12.176,5384                | 0,0005  |
| 5 | 2        | 3        | 4 | 2        | 2        | 12.824,3390                | 0,0000  |
| 5 | 1        | 4        | 4 | 1        | 3        | 13.103,5240                | -0,0009   |
| 6 | 1        | 6        | 5 | 1        | 5        | 14.092,7011                | -0,0003   |
| 6 | 0        | 6        | 5 | 0        | 5        | 14.458,8313                | 0,0004  |
| 7 | 1        | 7        | 6 | 1        | 6        | 16.392,8573                | -0,0018   |

**Tabla A.5.** Frecuencia de las transiciones observadas para los isotopólogos  $^{13}\text{C}$  (3) y  $^{13}\text{C}$  (5) del confórmero ecuatorial del etinilciclohexano.

| J | $K_{-1}$ | $K_{+1}$ | J | $K_{-1}$ | $K_{+1}$ | Frecuencia Observada / MHz | Frecuencia Observada - Frecuencia Calculada / MHz |
|---|----------|----------|---|----------|----------|----------------------------|---|
| 2 | 1        | 2        | 1 | 1        | 1        | 4.713,4399                 | -0,0071   |
| 2 | 0        | 2        | 1 | 0        | 1        | 4.960,9423                 | -0,0014   |
| 2 | 1        | 1        | 1 | 1        | 0        | 5.244,2431                 | -0,0130   |
| 3 | 1        | 3        | 2 | 1        | 2        | 7.059,3357                 | 0,0066  |
| 3 | 0        | 3        | 2 | 0        | 2        | 7.397,1868                 | 0,0119  |
| 3 | 1        | 2        | 2 | 1        | 1        | 7.854,7716                 | -0,0123   |
| 4 | 1        | 4        | 3 | 1        | 3        | 9.393,2335                 | 0,0018  |
| 4 | 0        | 4        | 3 | 0        | 3        | 9.783,3123                 | 0,0002  |
| 5 | 1        | 5        | 4 | 1        | 4        | 11.712,7909                | 0,0011  |
| 5 | 0        | 5        | 4 | 0        | 4        | 12.111,1809                | 0,0003  |
| 5 | 2        | 3        | 4 | 2        | 2        | 12.743,0306                | 0,0000  |
| 5 | 1        | 4        | 4 | 1        | 3        | 13.024,0445                | 0,0002  |
| 6 | 1        | 6        | 5 | 1        | 5        | 14.016,8275                | 0,0001  |
| 7 | 1        | 7        | 6 | 1        | 6        | 16.305,3684                | -0,0023   |

**Tabla A.6.** Frecuencia de las transiciones observadas para el isotópologo  $^{13}\text{C}$  (4) del confórmero ecuatorial del etnilciclohexano.

| J | K <sub>-1</sub> | K <sub>+1</sub> | J | K <sub>-1</sub> | K <sub>+1</sub> | Frecuencia Observada / MHz | Frecuencia Observada - Frecuencia Calculada / MHz |
|---|-----------------|-----------------|---|-----------------|-----------------|----------------------------|---|
| 2 | 1               | 2               | 1 | 1               | 1               | 4.696,5361                 | -0,0116   |
| 2 | 0               | 2               | 1 | 0               | 1               | 4.937,9230                 | 0,0202  |
| 2 | 1               | 1               | 1 | 1               | 0               | 5.212,4381                 | -0,0007   |
| 3 | 1               | 3               | 2 | 1               | 2               | 7.034,7667                 | 0,0039  |
| 3 | 0               | 3               | 2 | 0               | 2               | 7.365,8228                 | 0,0006  |
| 3 | 1               | 2               | 2 | 1               | 1               | 7.807,9224                 | -0,0071   |
| 4 | 1               | 4               | 3 | 1               | 3               | 9.361,8199                 | 0,0011  |
| 4 | 0               | 4               | 3 | 0               | 3               | 9.747,0400                 | 0,0011  |
| 5 | 1               | 5               | 4 | 1               | 4               | 11.675,4420                | 0,0019  |
| 5 | 0               | 5               | 4 | 0               | 4               | 12.073,2785                | -0,0014   |
| 5 | 2               | 3               | 4 | 2               | 2               | 12.662,0979                | 0,0000  |
| 5 | 1               | 4               | 4 | 1               | 3               | 12.951,2327                | -0,0004   |
| 6 | 1               | 6               | 5 | 1               | 5               | 13.974,4175                | 0,0000  |
| 6 | 0               | 6               | 5 | 0               | 5               | 14.345,7891                | 0,0011  |
| 7 | 1               | 7               | 6 | 1               | 6               | 16.258,6340                | -0,0024   |

**Tabla A.7.** Frecuencia de las transiciones observadas para el isotópologo  $^{13}\text{C}$  (7) del confórmero ecuatorial del etinilciclohexano.

| J | K <sub>-1</sub> | K <sub>+1</sub> | J | K <sub>-1</sub> | K <sub>+1</sub> | Frecuencia Observada / MHz | Frecuencia Observada - Frecuencia Calculada / MHz |
|---|-----------------|-----------------|---|-----------------|-----------------|----------------------------|---|
| 2 | 0               | 2               | 1 | 0               | 1               | 4.946,3153                 | -0,0030   |
| 3 | 0               | 3               | 2 | 0               | 2               | 7.378,0894                 | 0,0111  |
| 4 | 1               | 4               | 3 | 1               | 3               | 9.376,1904                 | -0,0005   |
| 4 | 0               | 4               | 3 | 0               | 3               | 9.762,7374                 | -0,0004   |
| 5 | 1               | 5               | 4 | 1               | 4               | 11.693,1801                | 0,0003  |
| 5 | 0               | 5               | 4 | 0               | 4               | 12.092,0105                | 0,0008  |
| 5 | 2               | 3               | 4 | 2               | 2               | 12.685,8602                | 0,0002  |
| 5 | 1               | 4               | 4 | 1               | 3               | 12.974,9982                | -0,0003   |
| 6 | 1               | 6               | 5 | 1               | 5               | 13.995,4153                | -0,0001   |
| 6 | 0               | 6               | 5 | 0               | 5               | 14.367,2488                | -0,0002   |

**Tabla A.8.** Frecuencia de las transiciones observadas para el isotópologo  $^{13}\text{C}$  (8) del confórmero ecuatorial del etinilciclohexano.

| J | K <sub>-1</sub> | K <sub>+1</sub> | J | K <sub>-1</sub> | K <sub>+1</sub> | Frecuencia Observada / MHz | Frecuencia Observada - Frecuencia Calculada / MHz |
|---|-----------------|-----------------|---|-----------------|-----------------|----------------------------|---|
| 2 | 0               | 2               | 1 | 0               | 1               | 4.871,8810                 | 0,0176  |
| 3 | 0               | 3               | 2 | 0               | 2               | 7.269,0606                 | 0,0073  |
| 4 | 1               | 4               | 3 | 1               | 3               | 9.242,7285                 | -0,0007   |
| 4 | 0               | 4               | 3 | 0               | 3               | 9.622,0041                 | 0,0005  |
| 5 | 1               | 5               | 4 | 1               | 4               | 11.527,9714                | 0,0000  |
| 5 | 0               | 5               | 4 | 0               | 4               | 11.922,4867                | -0,0009   |
| 5 | 2               | 3               | 4 | 2               | 2               | 12.480,1102                | 0,0005  |
| 5 | 1               | 4               | 4 | 1               | 3               | 12.772,0813                | -0,0009   |
| 6 | 1               | 6               | 5 | 1               | 5               | 13.799,2326                | -0,0003   |
| 6 | 0               | 6               | 5 | 0               | 5               | 14.170,9555                | 0,0009  |