



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Química

**Análisis estructural de la molécula de tienilmetilamina
mediante espectroscopía de microondas de chorro
supersónico con transformación de Fourier.**

Autor: Michael Maroto de Vega

Tutor/es: Dr. Alberto E. Lesarri Gómez

Cotutor: Marcos Juanes San José

Índice

| | Págs. |
|--|--------------|
| 1. RESUMEN/ABSTRACT | 3 |
| 2. INTRODUCCIÓN | 4-34 |
| 2.1. Interés de la Tienilmetilamina | 4-5 |
| 2.1.1. Antecedentes | 5-6 |
| 2.1.2. Propiedades físicas | 5 |
| 2.2. Métodos computacionales | 5-17 |
| 2.2.1. Mecánica Molecular | 5-7 |
| 2.2.2. Cálculos DFT y ab initio | 7-17 |
| 2.3. Métodos experimentales | 17-34 |
| 2.3.1 Espectroscopía de rotación | 17-27 |
| 2.3.2. Técnicas experimentales | 28-34 |
| 3. RESULTADOS | 35-51 |
| 3.1. Resultados computacionales | 35-41 |
| 3.1.1. Mecánica Molecular | 35-36 |
| 3.1.2. Cálculos DFT: B3LYP | 36-39 |
| 3.1.3. Cálculos ab initio: MP2 | 39-41 |
| 3.2. Resultados experimentales | 42-50 |
| 3.2.1. Espectro de rotación | 42-43 |
| 3.2.2. Resultados espectroscópicos | 44-49 |
| 3.3. Discusión | 50-51 |
| 4. CONCLUSIONES | 52-53 |
| 5. LISTADO DE TABLAS Y FIGURAS | 54-56 |
| 6. ANEXOS | 57-64 |
| 7. REFERENCIAS | 65-66 |

1. Resumen/ Abstract:

En este TFG se ha realizado un estudio estructural de la molécula de tienilmetilamina (C_5H_7NS), utilizando una combinación de espectroscopía de rotación en la región de microondas y métodos computacionales.

Los métodos computacionales han incluido cálculos de mecánica molecular, teoría del funcional de la densidad (B3LYP) y ab initio (MP2). Los cálculos teóricos han tenido como objetivo determinar el número de conformaciones moleculares, su estabilidad energética y sus propiedades estructurales.

El estudio experimental se ha realizado preparando la muestra en forma de chorro supersónico, registrando el espectro en la región de 8-20 GHz. El espectro de rotación ha permitido determinar dos conformaciones diferentes para la molécula, determinando las constantes de rotación y parámetros de acoplamiento de cuadrupolo nuclear, que se han comparado con los valores predichos teóricamente. En los dos conformeros observados el átomo de nitrógeno se encuentra elevado sobre el plano del anillo, diferenciando en la orientación de los hidrógenos del grupo amino. Posteriormente, se procedió al estudio de las especies isotópicas monosustituidas (^{13}C y ^{34}S).

This end-of-degree project contains a structural study of the molecule of thienylmethilamine (C_5H_7NS), using a combination of rotation spectroscopy in the microwave region and computational methods.

The computational methods have included calculations of molecular mechanics, density functional theory (B3LYP) and ab initio (MP2). Theoretical calculations have been aimed at determining the number of molecular conformations, energy stability and molecular properties.

The experimental study has been done by preparing the sample in the form of a supersonic jet, recording the spectrum in the 8-20 GHz region. The rotation spectrum has made it possible to determinate two different conformations for the molecule, determining the rotation constants and nuclear quadrupole coupling parameters, which have been compared to the theoretically predicted values. In the two observed conformations the nitrogen atom is found aboved the plane of the ring, differing on the orientation of the hydrogen atoms of the amine group. The study of monosubstituted isotopic species (^{13}C y ^{34}S) was also carried out.

2. Introducción

En este capítulo vamos a presentar la molécula objeto de estudio y la metodología teórica y experimental.

2.1. INTERÉS DE LA TIENILMETILAMINA

2.1.1. ANTECEDENTES

La molécula que se estudia en este TFG es la tienilmetilamina (Figura 1). La molécula tiene un interés estructural y se incluye en las líneas de trabajo del grupo de investigación. La información que se puede obtener de esta molécula es la de ligando en compuestos más complejos.

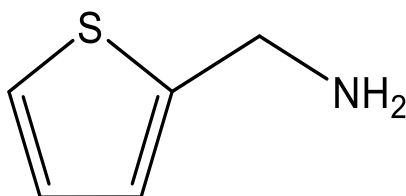


Figura 1. Fórmula molecular de la tienilmetilamina.

Como ligando asociado con el naftaleno se utiliza para la fabricación de semiconductores orgánicos para espectroscopía y electroquímica. El producto final puede ser sintetizado a través de dos vías: en la primera se utiliza un producto bromado de tienilo y en la segunda una condensación de moléculas con ligandos tienilo.¹

En piridinas se utiliza la tienilmetilamina como ligando para la inhibición de aminotransferasas. Los resultados se comprobaron mediante la estructura de rayos X en monocristal.² Cabe destacar que la estructura de rayos X es de una molécula que tiene un grupo tienilo como ligando, pero posee un grupo nitrilo, con lo que no es una gran fuente de información para nuestra molécula.

Este tipo de compuestos, los tienilos, se pueden emplear también en la síntesis de aminas primarias alifáticas o cíclicas mediante una desulfuración de oximas que contengan un núcleo de tienilo con ayuda de Niquel Raney.³

Quizá la aplicación más común dentro de la tienilmetilamina como ligando es la de observación de núcleos metálicos que contengan esta molécula.

En complejos con núcleos de hierro (II) se logra la síntesis de complejos carbonílicos endo y exo a través de termólisis, hidrogenación u oxidación electroquímica.⁴

Las bases de Schiff se han estudiado mediante el uso de complejos con tienilo y derivados en atmósfera de nitrógeno, con reflujo de metanol anhidro y con nitrato de plata para observar, mediante diversas técnicas de análisis, la estructura del complejo resultante y la coordinación y situación espacial de la plata.⁵

Para estudiar la coordinación del cobre (I) en diversos complejos, se estudia su estructura con diversos grupos funcionales tienil y con los halógenos bromo y cloro. En ambos casos los dos grupos funcionales tienil y los dos halógenos se encuentran unidos al centro metálico, mientras que el azufre se encuentra libre. En el caso de la coordinación con bromo se obtiene un monómero, pero en la coordinación con cloro se obtienen dímeros.⁶

2.1.2. PROPIEDADES FÍSICAS

La tienilmetilamina o 2-tiofenmetilamina es un compuesto líquido a temperatura ambiente, cuyo punto de fusión es de 95-99°C y con una densidad ligeramente superior a la del agua; 1,103 g/mL.

Es un compuesto tóxico, inflamable, incoloro e insoluble en agua, aunque es soluble en la mayoría de disolventes orgánicos.

El átomo de azufre no es reactivo, pero los cuatro carbonos del ciclo son susceptibles de ataque mediante electrófilos. Comercialmente se prepara a partir de la reacción de azufre con butano. Concretamente, esta molécula se utiliza como intermedio en la síntesis de diversos medicamentos.

2.2. MÉTODOS COMPUTACIONALES

Los métodos computacionales se usan en este TFG para ayudar a la predicción y a la interpretación de los datos espectrales. Los métodos utilizados incluyen la Mecánica Molecular (Capítulo 1.2.1.) y cálculos mecanocuánticos de orbitales moleculares (Capítulo 1.2.2.).

2.2.1. MECÁNICA MOLECULAR

2.2.1.1 Introducción

La mecánica molecular⁷ se basa en un modelo matemático de la física clásica (mecánica newtoniana) en el que en la molécula los átomos son masas puntuales y las uniones entre los mismos son semejantes a muelles. Estos muelles pueden sufrir deformaciones respecto a la posición de equilibrio, haciendo que la molécula cambie de energía. Este modelo no tiene en cuenta la distribución electrónica por lo que sus resultados serán aproximados.

Con los cambios de energía producidos al deformarse los muelles, la mecánica molecular intenta encontrar ecuaciones para relacionar ángulos, longitudes y diedros con la energía. La relación entre estas tres magnitudes y la energía constituye el campo de fuerzas de la molécula.

2.2.1.2. Principios básicos de la mecánica molecular

Desarrollando un campo de fuerzas:

La energía potencial de la molécula puede describirse como:

$$E = \sum_{bonds} E_{stretch} + \sum_{angles} E_{bend} + \sum_{dihedrals} E_{torsion} + \sum_{pairs} E_{nonbond} \quad (1)$$

Donde la energía de los enlaces está definida por las posiciones de dos átomos, la de los ángulos por tres átomos, la de los diedros por cuatro átomos y la de los pares no enlazantes por cualquier átomo no unido al considerado.

Desarrollado cada término obtenemos las siguientes expresiones para los diferentes valores de energía:

$$E_{stretch} = k_{stretch}(l - l_{eq})^2 \quad (2)$$

$$E_{bend} = k_{bend}(a - a_{eq})^2 \quad (3)$$

$$E_{torsion} = k_0 + \sum_{r=1}^n k_r [1 + \cos(r\theta)] \quad (4)$$

$$E_{nonbond} = k_{nb} \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad (5)$$

Para obtener una representación más sencilla, se combinan la energía de enlace con la de interacciones no covalentes realizando los pertinentes cálculos:

$$E_{stretch} = k_{stretch}(l - l_{eq})^2 + k(l - l_{eq})^3 \quad (6)$$

Parametrizando un campo de fuerzas:

Para obtener los valores necesarios para aplicar las ecuaciones anteriores debemos parametrizar cada término del campo de fuerzas, mediante el uso de ecuaciones matemáticas, experimentos o espectros.

Una vez obtenidos todos los valores necesarios podemos utilizar la mecánica molecular para predecir, dependiendo de los tipos de cálculo, buenas geometrías en moléculas pequeñas y de tamaño medio y geometrías y energías en moléculas muy grandes, generalmente polímeros, así como para generar funciones de energía potencial y como una guía rápida de la factibilidad de diversas reacciones orgánicas de síntesis. En este trabajo hemos utilizado la mecánica molecular para una primera optimización geométrica y para la búsqueda conformacional.

2.2.1.3. Geometrías y frecuencias vibracionales calculadas con MM

Para la comparación de las diferentes geometrías que puede adoptar una molécula hemos utilizado el Merck Molecular Forcefield (MMFF)⁸, que da unos resultados muy buenos en moléculas orgánicas de tamaño pequeño o medio.

Una vez tengamos la energía potencial, realizando la segunda derivada respecto a la geometría molecular, podemos obtener frecuencias vibracionales, que se pueden utilizar para caracterizar especies, obtener energías en el punto cero y espectros de infrarrojo.

2.2.1.4. Ventajas y desventajas de la mecánica molecular

A pesar de ser un método muy simple, es un método rápido que nos proporciona una buena precisión de partida, requiere muy poco equipo, proporciona buenas aproximaciones de las geometrías para diversos modos (semiempírico, ab initio...), predice el espectro de infrarrojo con buena precisión y permite calcular frecuencias de vibración que con el modelo cuántico tardarían un elevado tiempo en obtenerse. Asimismo, es un buen punto de partida para cálculos más complejos, como hemos hecho en este trabajo.

La desventaja principal de la mecánica molecular es que ignora los electrones, lo que impide el cálculo de estructuras electrónicas y sus transiciones. Otras desventajas de la mecánica molecular son que si no obtenemos un correcto campo de fuerzas los cálculos no serán correctos, no se pueden copiar los parámetros de un campo de fuerzas a otro, ignora los electrones de moléculas próximas (lo que es muy importante en biomoléculas), no suele haber precaución a la hora de comparar las energías, se suele asumir la conformación mayoritaria determina el producto final y solo proporciona valores aceptables de energías para moléculas pequeñas.⁹

Por estos motivos, resulta necesario realizar cálculos mecanocuánticos, que se describen a continuación.

2.2.2. Cálculos DFT y ab initio

2.2.2.1. Teoría de orbitales moleculares. Ecuación de Schrödinger electrónica.

La ecuación de Schrödinger ha resultado ser irresoluble para todos los casos excepto para el caso del átomo de hidrógeno, que solo tiene un electrón¹⁰. Para poder aplicar esta ecuación en una teoría mecanocuántica práctica es necesario hacer tres aproximaciones a la ecuación de Schrödinger general, multilineal y multielectrónica.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (7)$$

Donde E es la energía total del sistema y Ψ es la función de onda de n-electrones, que depende de la identidad y la posición de los núcleos y del número total de electrones.

La primera aproximación se basa en la premisa de que los núcleos se mueven mucho más lento que los electrones. Considera a los núcleos estacionarios, lo que se conoce como aproximación de Born-Oppenheimer, obteniendo la ecuación de Schrödinger electrónica:

$$\hat{H}^{el}\psi^{el} = E^{el}\psi^{el} \quad (8)$$

Añadiendo la energía coulombiana núcleo-núcleo a la energía electrónica obtenemos la energía total. Esta energía coulombiana es constante y se desprecia en esta primera aproximación.

Sin embargo, esta ecuación sigue siendo irresoluble, porque sigue teniendo demasiados electrones, por lo que es necesario efectuar aproximaciones adicionales.

La siguiente aproximación que se realiza es la aproximación de Hartree-Fock, que supone que los electrones se mueven independientemente unos de otros. En la práctica esto se completa suponiendo que los electrones individuales están confinados mediante funciones llamadas espinorbitales, χ_i . Cada electrón siente la presencia de un campo promedio debido al resto de electrones. La función de onda debe ser antisimétrica; para asegurarlo, se escribe en forma de un único determinante llamado determinante de Slater:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \dots & \chi_n(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \dots & \chi_n(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \dots & \chi_n(N) \end{vmatrix} \quad (9)$$

Los electrones se representan por las diferentes filas del determinante con lo que, intercambiar las coordenadas de dos electrones equivale a intercambiar dos filas del determinante, multiplicando su valor por -1.

Los espinorbitales son el producto de los orbitales moleculares y las funciones de espín, que solo hay de dos clases. Estas dos clases determinan que un orbital molecular dado solo puede ser ocupado por dos electrones diferentes. La noción de que los electrones están apareados es consecuencia, como se puede observar, de esta aproximación.

El conjunto de orbitales moleculares a los que corresponde la energía más baja se obtienen mediante el procedimiento del campo autoconsciente o SCF.

La aproximación de Hartree-Fock da lugar a una serie de ecuaciones diferenciales que implican cada una un electrón y, si bien pueden resolverse numéricamente, es ventajoso introducir una aproximación previa para transformar las ecuaciones diferenciales en ecuaciones algebraicas. Esta aproximación se basa en que las soluciones monoeléctricas para moléculas polielectricas sean muy parecidas a las funciones de onda monoeléctricas del átomo de hidrógeno.

$$\psi_i = \sum_{\mu}^{\text{funciones de base}} c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (10)$$

Esta ecuación se denomina combinación lineal de orbitales atómicos (CLAS) donde $c_{\mu i}$ son los coeficientes de los orbitales moleculares.

Aplicadas estas aproximaciones a la ecuación electrónica de Schrödinger dan lugar a una serie de ecuaciones matriciales denominadas ecuaciones de Roothaan-Hall. Los métodos resultantes de la resolución de estas ecuaciones se denominan modelos de Hartree-Fock. La energía correspondiente al límite de una base completa se denomina energía de Hartree-Fock.¹¹

2.2.2.2. Propiedades de los modelos límite de Hartree-Fock.

Las energías obtenidas con este modelo son demasiado grandes, ya que no se tiene en cuenta las interacciones de los electrones con las nubes de carga formadas por otros electrones. La pérdida de flexibilidad origina que los electrones obtengan de los demás una mayor extensión de la que les corresponde, originando una repulsión electrónica demasiado grande y, por tanto, una energía demasiado grande.

La energía límite Hartree-Fock debe ser mayor que la energía que resultaría de la solución exacta de la ecuación de Schrödinger. La diferencia de energía entre estas dos se denomina energía de correlación.

La correlación proviene de la idea de que el movimiento de un electrón se correlaciona con el movimiento del resto de electrones.

Esta magnitud de la energía de correlación puede ser muy grande, pero la mayor parte de esta energía puede ser insensible a la estructura molecular y los modelos de Hartree-Fock, que proporcionan una valoración incompleta de la correlación.

Los modelos límite de Hartree-Fock están bien definidos y dan lugar a valores únicos de las propiedades moleculares, por lo que pueden proporcionar descripciones aceptables de un gran número de observables químicos, entre ellos la geometría de equilibrio y las energías de reacción sin embargo, son inadecuados para el cálculo de otros muchos observables y hoy en día se prefieren métodos más avanzados.

Se pueden efectuar cálculos más precisos extendiendo el modelo para incluir la correlación electrónica de forma más realista y mediante la adecuada elección de una base.¹²

2.2.2.3. Química de los modelos teóricos.

Como hemos visto, los modelos límites de Hartree-Fock no proporcionan resultados idénticos a los resultados experimentales. Podemos anticipar que cuantas menos aproximaciones y menos severas tenga un modelo teórico, más próximos estarán sus resultados al experimento.

Cada modelo teórico se puede clasificar de acuerdo con la complejidad de la base empleada y del grado de correlación electrónica.

Cualquier modelo computacional cumplirá una serie de condiciones:

-Aportar un único valor para la energía, el tipo y las posiciones de los núcleos, el número total de electrones y el número de electrones desapareados.

-La energía del modelo representará un límite de la energía exacta.

-Debe de poder aplicarse no sólo a sistemas muy simples o idealizados, sino también a problemas que son realmente de interés.¹³

2.2.2.4. Modelos quimicuánticos post Hartree-Fock.

Después del modelo de Hartree-Fock han surgido mejoras a la hora de resolver los problemas que abarca, pero cabe preguntarse si estas mejoras realmente son útiles, ya que conllevan un aumento del costo del cálculo.

De todas las aproximaciones posteriores han recibido mayor importancia dos: una que aumenta la flexibilidad de la función de onda de Hartree-Fock combinándola con las funciones de ondas de varios estados excitados, y otra que introduce un término explícito en el Hamiltoniano para tener en cuenta la interdependencia de los movimientos de los electrones.

La solución de las ecuaciones de Roothaan-Hall producen una serie de orbitales moleculares ocupados y otros desocupados de mayor energía. Los orbitales desocupados no toman parte al establecer la energía de Hartree-Fock ni ninguna otra propiedad molecular, pero son la base de los modelos que van más allá de la teoría de Hartree-Fock.

Modelos de interacción de configuraciones

Es demostrable que en el límite de una función de base completa, la energía resultante de la combinación lineal óptima para la configuración del estado fundamental y todas las posibles configuraciones de los estados electrónicos excitados es la misma que resultaría de la solución de la ecuación de Schrödinger polieletrónica completa.

Este resultado se denomina interacción de configuraciones total, y no tiene valor práctico, pero sí que es interesante su mención. Se pueden generar modelos de interacción que sí que tengan interés práctico suponiendo una base infinita y restringiendo el número de configuraciones electrónicas de los estados excitados. Con el uso de estas dos restricciones la energía final no es la misma que resultaría de la solución de la ecuación de Schrödinger exacta.

La forma de proceder sería obtener en primer lugar la función de onda de Hartree-Fock y después escribir una nueva función de onda como suma del término fundamental y los excitados mediante la promoción de electrones como se indica a continuación:

$$\psi = a_0\psi_0 + \sum_{s>0} a_s\psi_s \quad (11)$$

Siendo ψ_0 el estado fundamental y ψ_s los estados excitados.

Los coeficientes desconocidos a_s se determinan resolviendo la ecuación:

$$\sum_s (H_{st} - E_i\delta_{st})a_s = 0 \quad t = 0, 1, 2, \dots \quad (12)$$

La función de onda de energía más baja, que se obtiene de resolver la ecuación (12), corresponde a la energía del estado fundamental electrónico.

Para limitar el número de promociones de electrones se utiliza una aproximación denominada aproximación de core congelado, que elimina las promociones de electrones desde orbitales moleculares de la capa interna o core.

La contribución que dan estas capas internas no es insignificante. Después de realizar un número elevado de experiencias, se observa que la contribución es aproximadamente la misma para el mismo tipo de átomos en diferentes moléculas.

Otra aproximación, más precisa, consiste en limitar las promociones de electrones en función del número de los mismos, surgiendo promociones de un electrón, de dos electrones, ...

Las de un solo electrón se denominan método CIS, que mejora la energía o la función de onda de Hartree-Fock.

Las de dos electrones, que mejoran aún más la función de Hartree-Fock, se denomina método CID.

También hay un método que considera tanto las promociones de un solo electrón como las de dos electrones, denominado método CISD, que es menos restrictivo que los anteriores.

Estos métodos están bien definidos y son variacionales, pero ninguno es consistente en tamaño, lo que hace que pierdan cierto atractivo.

Modelos de Møller-Plesset

Estos modelos se presentan como una alternativa a los modelos de interacción de configuraciones; estos son consistentes en tamaño. El más preciso de todos ellos es el modelo de perturbaciones de segundo orden o MP2.

Se basan en que si bien la función de onda y la energía inicial de Hartree-Fock son soluciones aproximadas de la ecuación de Schrödinger, son soluciones exactas para un problema análogo en el que la función de onda y la energía son muy próximas a las exactas:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{U} \quad (13)$$

Donde \hat{U} es una pequeña perturbación, \hat{H} el Hamiltoniano exacto, \hat{H}_0 el Hamiltoniano aproximado y λ es un parámetro adimensional.

Desarrollando la función de onda exacta y la energía en términos de la función de onda de Hartree-Fock y la energía se obtiene:

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} + \dots \quad (14)$$

$$\psi = \psi_0 + \lambda\psi^{(1)} + \lambda^2\psi^{(2)} + \lambda^3\psi^{(3)} + \dots \quad (15)$$

Pese a que el modelo MP2 no es variacional, está bien definido y da lugar a resultados únicos.

Modelos del funcional de la densidad

La segunda aproximación para ir más allá del modelo de Hartree-Fock se conoce como la teoría del funcional de la densidad, que se basa en la disponibilidad de una solución exacta para un problema polieletrónico idealizado, en concreto un gas de electrones de densidad uniforme.

La parte de esta solución que abarca la contribución del intercambio y la correlación se incorpora a un formalismo SCF como el formalismo de Hartree-Fock.

Como estos términos provienen de un modelo idealizado no tienen por límite la solución exacta de la ecuación de Schrödinger. Son empíricos en cuanto a que incorporan datos externos.

Sin embargo, lo que hace atractivo este modelo es el menor coste de computación comparado con el resto de modelos de Møller-Plesset.

La energía Hartree-Fock se puede escribir como una 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:

$$E^{HF} = E_T + E_V + E_J + E_K \quad (16)$$

Mientras que los tres primeros términos se dejan como están, mientras que la energía de intercambio de Hartree-Fock se reemplaza por la energía de intercambio/correlación, E_{XC} , cuya forma proviene de la solución del problema del gas de electrones idealizado:

$$E^{DFT} = E_T + E_V + E_J + E_{XC} \quad (17)$$

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

$$\rho(r) = 2 \sum_i^{\text{orbitales}} |\psi_i(r)|^2 \quad (18)$$

Donde ψ_i son orbitales análogos a los orbitales moleculares de Hartree-Fock.

Estos modelos están bien definidos y dan lugar a resultados únicos, son consistentes en tamaño, pero no variacionales. Si conocemos el funcional exacto de intercambio/correlación para el problema que manejemos la aproximación del funcional de la densidad será exacto.

Pese a que cada vez se desarrollan mejores formas de estos funcionales en la actualidad no hay una forma sistemática de mejorar el funcional para alcanzar un nivel arbitrario de precisión.¹⁴

2.2.2.5. Base de funciones atómicas

La aproximación LCAO requiere el uso de una base constituida por un número finito de funciones bien definidas en cada átomo. Se eligen en principio funciones cuyas soluciones exactas se aproximen a las soluciones exactas del átomo de hidrógeno, es decir, un polinomio en coordenadas cartesianas multiplicado por una exponencial en r .

Sin embargo, el uso de estas funciones no es efectivo en costo, por lo que se acabaron llevando a cabo cálculos numéricos usando orbitales de Slater sin nodos (STO).

El uso de estas funciones de Slater se utilizó mucho en los años posteriores a las ecuaciones de Roothaan-Hall, pero se acabaron abandonando debido a la imposibilidad de evaluarlas analíticamente.

El trabajo posterior demostró que el costo de los cálculos se reducía enormemente si se desarrollaban los orbitales atómicos en términos de funciones gaussianas de la forma:

$$g_{ijk}(r) = Nx^i y^j z^k e^{-\alpha r^2} \quad (19)$$

Donde x , y y z son coordenadas de posición medidas a partir de los núcleos de un átomo; i , j y k son enteros negativos y α es un exponente orbital.

Una función tipo s se genera haciendo $i=j=k=0$: una de tipo p se genera si una de las variables i , j o k vale 1 y el resto 0; una tipo d se genera mediante las combinaciones que dan $i+j+k=2$.

Dada la diferente dependencia radical de las funciones STO y gaussianas se aproximan los STO por una combinación lineal de funciones gaussianas que tengan valores α diferentes.

En la práctica en lugar de tomar funciones gaussianas individuales como miembros de la base, se construye una combinación lineal normalizada de funciones gaussianas con coeficientes fijos. Cada valor se optimiza correctamente buscando un mínimo de energías atómicas o comparando con los resultados experimentales de moléculas representativas.

Estas combinaciones lineales se llaman funciones contraídas, que llegan a ser los elementos de la base, pese a que sus coeficientes son fijos. Sin embargo los coeficientes $c_{\mu i}$ de la ecuación (10) son variables y se optimizan en la resolución de la ecuación de Schrödinger.

Base mínima

A la hora de asignar funciones no hay límites, pero sí que hay un número mínimo de ellas para poder albergar a todos los electrones del átomo.

Esta base mínima implica una función ($1s$) para el hidrógeno y el helio, cinco funciones desde el litio al neón ($1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$) y nueve funciones desde el sodio al argón ($1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z, 3s, 3p_x, 3p_y, 3p_z$).

De todas las bases mínimas ideadas la más utilizada y más documentada es la base llamada STO-3G, cuyas funciones de la base se desarrollan en términos de 3 funciones gaussianas, cuyos valores se han determinado por mínimos cuadrados.

Esta base y todas las bases mínimas tienen dos efectos:

El primero es que todas las bases son esféricas en sí mismas o van en series que acaban describiendo una esfera; esto nos quiere decir que los átomos con entornos esféricos o casi esféricos estarán mejor descritos que los no esféricos.

El segundo efecto proviene del hecho de que las bases están centradas en los átomos. Este hecho restringe su capacidad de describir las distribuciones electrónicas entre núcleos.

En la actualidad la base STO-3G tiene interés histórico y ha sido sustituida en los cálculos prácticos por bases de valencia desdoblada y bases de polarización, que abarcan desde otra perspectiva los dos efectos descritos con anterioridad.

Bases de valencia desdoblada

El primer defecto de las bases mínimas, el de la predisposición de los átomos como entornos esféricos, puede abordarse proporcionando dos conjuntos de funciones base de valencia: una serie interna más compacta y una serie externa más extendida.

El proceso de interacción da lugar a la solución de las ecuaciones de Roothaan-Hall ajustadas a las dos partes y de manera independiente para las tres direcciones cartesianas, ajustando los coeficientes de los orbitales moleculares.

El hecho de que las tres direcciones cartesianas se traten independientemente del resto significa que el átomo podría no ser esférico.

Una base de valencia desdoblada representa los orbitales atómicos internos por una serie de funciones y los orbitales atómicos de valencia por dos series de funciones $1s, 2s^i, 2p_x^i, 2p_y^i, 2p_z^i, 2s^0, 2p_x^0, 2p_y^0, 2p_z^0$ desde el litio al neón y $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z, 3s^i, 3p_x^i, 3p_y^i, 3p_z^i, 3s^0, 3p_x^0, 3p_y^0, 3p_z^0$ desde el sodio al argón.

Entre las bases de valencia más sencillas se encuentran las 3-21G y 6-31-G. Cada orbital interno de la base 3-21G se desarrolla en términos de tres gaussianas, y los valores de las funciones base que representan las componentes interna y externa de los orbitales de valencia se desarrollan en términos de dos y una gaussiana respectivamente.

La base 6-31G es muy similar, pero con orbitales de core representados en términos de seis gaussianas y orbitales de valencia en tres y una gaussiana.

Los coeficientes de desarrollo y los exponentes gaussianos de ambas 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, en el que las funciones de base están centradas en los átomos en lugar de entre dos átomos, se aborda proporcionando funciones tipo *d* a los elementos del grupo principal, donde los orbitales de valencia son del tipo *s* y *p*, y funciones tipo *p* para el hidrógeno, donde el orbital de valencia es de tipo *s*. Con esto logramos desplazar las distribuciones electrónicas lejos de las posiciones nucleares.

La inclusión de funciones de polarización se puede considerar en términos de orbitales híbridos, *pd* o *sp* por ejemplo, o en términos de un desarrollo en serie de Taylor de una función (las funciones *d* son las primeras derivadas de las funciones *p*).

Pese a que la primera forma de pensar es muy familiar para los químicos, ya que son híbridos de Pauling, la segunda ofrece la ventaja de saber qué pasos podrían tomarse a continuación para efectuar una mejora posterior, añadiendo derivadas segunda, tercera, etc.

De este tipo de bases la más simple es la 6-31G*, que se construye a partir de la 6-31G añadiendo funciones de polarización tipo *d* en términos de una gaussiana para cada átomo que no sea hidrógeno. También se añaden seis gaussianas de segundo orden. Los exponentes de estas gaussianas se eligen para dar las energías más bajas de moléculas representativas.

La polarización de los orbitales *s* de los hidrógenos es necesaria para una descripción precisa del enlace en muchos sistemas.

También tenemos a base 6-31G**, idéntica a la 6-31* pero con la diferencia de que también proporciona funciones de polarización tipo *p* para el hidrógeno.

Incorporación de funciones difusas a la base

Algunos cálculos, como los que implican aniones, suelen plantear problemas especiales debido a que los electrones de energía más elevada sólo se pueden perder asociados a átomos específicos.

En estas situaciones suele ser necesario suplementar la base con funciones difusas de tipo *s* y tipo *p* en átomos pesados. Se designan con un signo más, como 6-31+G* o 6-31+G**.

También suele ser recomendable proporcionar hidrógenos con funciones tipo *s* difusas, designadas con dos signos más (6-31++G* y 6-31++G**).¹⁵

La base que hemos empleado en este trabajo, tanto para el modelo B3LYP como para MP2 es una base de Pople 6-311++G(d,p)¹⁶. Esta base es análoga a la 6-31++G**, con la salvedad de que también incluye funciones difusas (de tipo *p* y de tipo *d*) para los átomos distintos de hidrógeno. Esto permite desplazar, aún más, la distribución electrónica, lejos de las posiciones nucleares.

La ventaja derivada de ello es que se describen mejor las distribuciones electrónicas entre los núcleos (que son imprescindibles para entender la formación de un enlace químico). Esta base se ha elegido porque proporciona un equilibrio aceptable entre su costo computacional y la precisión de los resultados.

2.2.2.6. Selección de un modelo teórico

Podría parecer que cada modelo descrito da lugar a una descripción molecular, energías y otras propiedades diferentes, pero todos estos modelos provienen de la ecuación de Schrödinger electrónica. Difieren unos de otros en la forma de tratar la correlación electrónica y en la naturaleza de la base atómica.

Cada combinación distinta (modelo teórico) da origen a un esquema con sus propias características particulares. Los modelos Hartree-Fock se pueden ver como el modelo en el que la correlación electrónica se trata de la forma más simple posible; a pesar de esta simplicidad han probado su buen uso en multitud de situaciones y siguen siendo el soporte básico de la química computacional.

Los modelos correlacionados pueden dividirse en modelos del funcional de la densidad, que proporcionan un término empírico explícito en el Hamiltoniano y en modelos de interacción de configuraciones y de Møller-Plesset, que parten de la descripción de Hartree-Fock y mezclan las funciones de onda correspondientes al estado fundamental y a varios estados excitados. Cada uno de estos modelos exhibe sus propias características particulares.

No es probable que un modelo teórico único sea ideal para todas las aplicaciones, el éxito dependerá de la capacidad de un modelo para reproducir de forma consistente los datos experimentales.

En todos los casos se necesita tener en cuenta la naturaleza y tamaño del sistema y los recursos y los medios computacionales disponibles¹⁷.

En conclusión, los cálculos químico-cuánticos ya son capaces de dar cuenta apropiadamente de diversos aspectos relacionados con la estructura y energía molecular. Sin embargo, persisten limitaciones:

- relación precisión-coste: los cálculos químico-cuánticos prácticos no siempre dan lugar a resultados lo suficientemente precisos como para ser realmente de valor. Los modelos capaces de proporcionar resultados suficientemente precisos pueden no ser prácticos para un sistema de interés.
- un número importante de magnitudes importantes para los químicos todavía no se pueden obtener rutinaria y fiablemente a partir de cálculos.
- la mayoría de los cálculos se aplican estrictamente a moléculas aisladas (fase gas).

En este trabajo hemos optado por realizar predicciones computacionales con dos modelos distintos, a fin de poder comprobar su precisión mediante una comparación con datos experimentales:

- Ab initio: Método de perturbaciones de segundo orden Møller-Plesset (MP2¹⁸).
- DFT: Método B3LYP¹⁹²⁰, que utiliza un funcional triparamétrico desarrollado por Lee, Yang y Parr.

En lo que respecta a las funciones de base hemos empleado en todos los casos la base de Pople 6-311++G(d,p), como se ha mencionado. Los objetivos perseguidos por nuestros cálculos han incluido:

1. Búsqueda conformacional.
2. Cálculo de energías electrónicas, corrección del punto cero y energías de Gibbs.
3. Predicción de la estructura de cada conformación y constantes de rotación.
4. Predicción de momentos dipolares eléctricos.
5. Predicción de constantes de distorsión centrífuga.
6. Predicción de constantes de acoplamiento de cuadrupolo eléctrico.

Todas estas predicciones se han comparado posteriormente con los resultados experimentales, validando la aplicabilidad de los dos modelos teóricos.

2.3. MÉTODOS EXPERIMENTALES

2.3.1. ESPECTROSCOPÍA DE ROTACIÓN

2.3.1.1. Introducción

La aproximación de Born-Oppenheimer permite estudiar por separado los movimientos electrónicos y nucleares. Además, se puede demostrar fácilmente que el movimiento del centro de masas de un sistema también se puede separar y que los movimientos internos se identifican como movimientos rotacionales y vibracionales.

Las transiciones entre los niveles de rotación y vibración moleculares dan lugar a los espectros de infrarrojo y de microondas.

Los movimientos de rotación, que son los que nos interesan en este trabajo, se estudian fundamentalmente a través del rotor rígido, pero en primer lugar veremos cómo se separan los movimientos nucleares en sus componentes rotacionales y vibracionales.²¹

2.3.1.2. Movimiento nuclear en moléculas poliatómicas

Para describir el movimiento de una molécula poliatómica se pueden utilizar coordenadas cartesianas, de forma que el operador Hamiltoniano queda de la siguiente forma:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{1}{m_i} \left(\frac{\partial}{\partial x_i^2} + \frac{\partial}{\partial y_i^2} + \frac{\partial}{\partial z_i^2} \right) + V \quad (20)$$

Sin embargo, estas coordenadas no distinguen entre los movimientos de rotación, vibración y traslación. Lo que se hace es utilizar un sistema de coordenadas formado por las coordenadas del centro de masas de la molécula, que puede separarse del resto de movimientos internos.

A continuación se separan los movimientos rotacionales de los vibracionales, logrando así las ecuaciones de Schrödinger para energía de rotación-vibración de la molécula poliatómica, que nos permiten analizar de forma independiente cada transición entre niveles de energía de rotación:²²

$$\psi_{int} = \psi_{rot} \psi_{vib} \quad (21)$$

$$E_{int} = E_{rot} + E_{vib} \quad (22)$$

2.3.1.3. Mecánica clásica del rotor rígido

Es una buena primera aproximación del movimiento rotacional de la molécula que supone un cuerpo rígido cuyas distancias entre átomos permanecen fijas.

En primer lugar, se quiere obtener la función Hamiltoniana clásica para luego obtener a partir de la misma el operador Hamiltoniano rotacional.

Para ello se utilizan dos sistemas de coordenadas; uno fijo en el espacio (XYZ) y otro fijo en la molécula (xyz). Ambos tienen como origen en el centro de masas de la molécula.

Si no actúan fuerzas externas sobre la molécula, toda la energía rotacional de la misma es cinética. El Hamiltoniano vendrá dado entonces:

$$H = T = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i V_i^2 = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i (w r_i)^2 = \frac{1}{2} w^2 \sum_{i=1}^N m_i r_i^2 = \frac{1}{2} I w^2 \quad (23)$$

Donde m_i representa la masa de cada átomo, V_i la velocidad del i -ésimo núcleo con respecto al sistema de coordenadas fijo en el espacio, w_i la velocidad angular con la que rota el sistema fijo en la molécula con respecto al sistema fijo en el espacio, r_i el vector de posición del i -ésimo núcleo con respecto al sistema fijo en la molécula e I el momento de inercia.

El momento angular total de la molécula viene dado por la suma de los momentos angulares de cada núcleo:

$$L = \sum_{i=1}^N m_i r_i V_i = \sum_{i=1}^N m_i r_i (w r_i) = I w \quad (24)$$

Asumiendo que las rotaciones pueden darse sobre tres ejes del espacio la relación entre el momento angular total y la velocidad angular puede escribirse en notación matricial:

$$\begin{pmatrix} L_x \\ L_y \\ L_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} w_x \\ w_y \\ w_z \end{pmatrix} \quad (25)$$

O de forma abreviada:

$$L = I w \quad (26)$$

Donde I es la matriz de inercia. Los elementos de la diagonal son los momentos de inercia de la molécula y los no diagonales son los productos de inercia.

La orientación del sistema de coordenadas fijo en la molécula con respecto a las posiciones de los núcleos es arbitraria, con lo que podemos escogerla de tal forma que la matriz de inercia sea diagonal. Los ejes que cumplen esta condición son los ejes principales de inercia a , b y c .

La matriz de inercia quedará entonces de la forma:

$$I_{abc} = \begin{pmatrix} I_a & 0 & 0 \\ 0 & I_b & 0 \\ 0 & 0 & I_c \end{pmatrix} \quad (27)$$

Por convenio se toma I_a como el momento de inercia más pequeño e I_c como el más grande de forma que: $I_a \leq I_b \leq I_c$

Los rotores rígidos se clasifican en función de los valores de los momentos principales de inercia de la siguiente manera:

$$I_a = 0, I_b = I_c \quad \text{lineal} \quad (28)$$

$$I_a < I_b = I_c \quad \text{trompo simétrico alargado (prolate)} \quad (29)$$

$$I_a = I_b < I_c \quad \text{trompo simétrico achatado (oblate)} \quad (30)$$

$$I_a = I_b = I_c \quad \text{trompo esférico} \quad (31)$$

$$I_a < I_b < I_c \quad \text{trompo asimétrico} \quad (32)$$

En moléculas lineales o trompos simétricos la localización de los ejes principales es inmediata. En trompos asimétricos la posición de los ejes principales de inercia debe calcularse numéricamente (si la molécula es plana, uno de los ejes principales es perpendicular al plano y el momento de inercia con respecto a dicho eje es igual a la suma de los momentos de inercia con respecto a los otros dos ejes). La molécula que nos ocupa es un trompo asimétrico.²³

2.3.1.4. Operador Hamiltoniano rotacional

Para obtener el Hamiltoniano rotacional se sustituye en la función Hamiltoniana clásica las componentes del momento angular por sus operadores:

$$\hat{H} = \frac{J_a^2}{2I_a} + \frac{J_b^2}{2I_b} + \frac{J_c^2}{2I_c} \quad (33)$$

Donde las diferentes J son los diferentes momentos angulares de las moléculas.

La orientación del sistema de coordenadas fijo con respecto al sistema fijo en el espacio se especifica utilizando los ángulos de Euler (θ, ϕ y χ), que especifican la orientación del eje principal de inercia c con respecto al sistema de coordenadas fijo en el espacio y la orientación de los otros dos ejes principales de inercia a y b con respecto al sistema fijo en el espacio. Los intervalos de estos ángulos son:²⁴

$$0 \leq \theta \leq \pi \quad 0 \leq \phi \leq 2\pi \quad 0 \leq \chi \leq 2\pi \quad (34)$$

2.3.1.5. Niveles de energía y funciones de onda rotacionales

Podemos ya pasar a la resolución de la ecuación de Schrödinger rotacional que, de acuerdo con el operador Hamiltoniano, viene dada por:

$$\left(\frac{J_a^2}{2I_a} + \frac{J_b^2}{2I_b} + \frac{J_c^2}{2I_c} \right) \psi(\theta, \phi, \chi) = E\psi(\theta, \phi, \chi) \quad (35)$$

Recordemos que $J = 0, 1, 2 \dots$ y que este valor depende de $M_J = 0, \pm 1, \pm 2 \dots, \pm J$

Para el trompo esférico la ecuación de Schrödinger rotacional se simplifica de la forma:

$$\frac{J^2}{2I} \psi(\theta, \phi, \chi) = E\psi(\theta, \phi, \chi) \quad (36)$$

De modo que los niveles de energía rotacionales vienen dados por:

$$E_J = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I} \quad J = 0, 1, 2 \dots \quad (37)$$

En el caso del trompo simétrico nos centraremos en el caso del trompo simétrico achatado, cuyo eje principal es c . El Hamiltoniano rotacional se describe de la forma:

$$\hat{H} = \frac{J_a^2 + J_b^2}{2I_b} + \frac{J_c^2}{2I_c} = \frac{J^2 - J_c^2}{2I_b} + \frac{J_c^2}{2I_c} \quad (38)$$

Desarrollando entonces la ecuación de Schrödinger rotacional se definen los valores de las constantes rotacionales de la molécula de la forma:

$$A = \frac{h}{8\pi^2 I_a} \quad B = \frac{h}{8\pi^2 I_b} \quad C = \frac{h}{8\pi^2 I_c} \quad (39)$$

Para obtener las energías rotacionales del trompo simétrico hay que resolver un determinante secular de orden $2J + 1$, cuyos resultados dependen del tipo de molécula:

$$E(J, K) = BJ(J + 1) + (A - B)K^2 \quad \text{Molécula prolata} \quad (40)$$

$$E(J, K) = BJ(J + 1) + (C - D)K^2 \quad \text{Molécula oblate} \quad (41)$$

A continuación, en la figura 2, se representan los niveles de energía de los trompos simétricos:

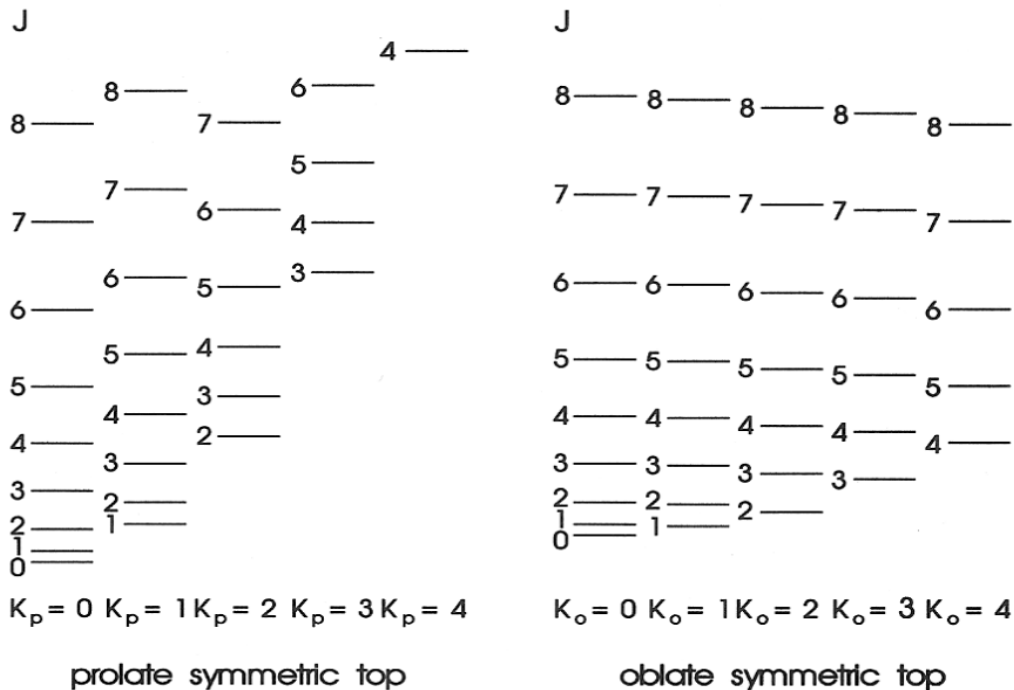


Figura 2. Diagrama de correlación de energías del trompo simétrico.

Para el caso del trompo asimétrico tenemos que recurrir al método lineal de variaciones utilizando las funciones de onda del trompo simétrico para poder resolver la ecuación de Schrödinger rotacional:

$$\psi^i(\theta, \phi, \chi) = \sum_J \sum_K \sum_M c_{JKM}^i \varphi_{JKM}(\theta, \phi, \chi) \quad (42)$$

Cuando se consideran niveles de energía de un trompo asimétrico se rompe la degeneración del trompo simétrico asociada al número cuántico K (proyección del momento angular sobre el eje z interno de la molécula).

Los estados de rotación se describen considerando un diagrama de correlación entre los casos límite de los niveles de energía del trompo simétrico alargado y los niveles del trompo simétrico achatado y utilizando como pseudónimos cuánticos los valores K_a y K_c que tomaría K en el caso límite alargado o achatado, con lo que el número cuántico para cada estado de rotación sería J_{K_a, K_c} .

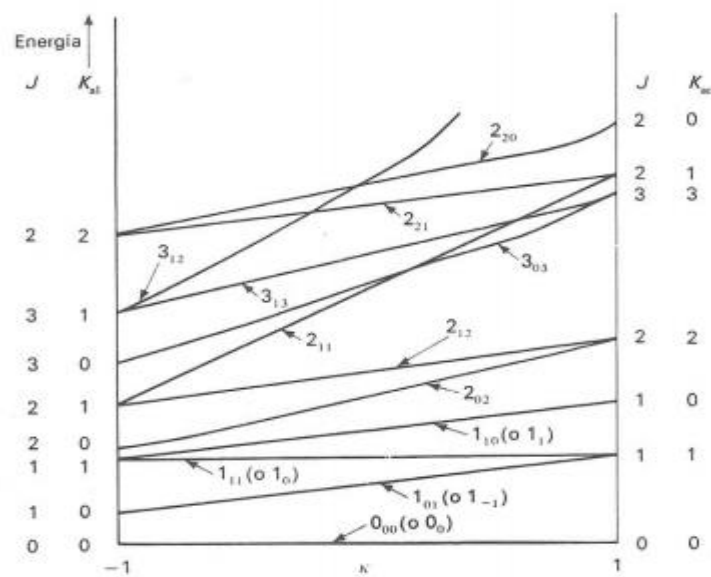


Figura 3. Diagrama de correlación de niveles de energía del trompo asimétrico.

El grado de asimetría del trompo asimétrico puede cuantificarse mediante el parámetro de asimetría κ :

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C} \quad (43)$$

que varía entre $\kappa = -1$ para el trompo simétrico alargado y $\kappa = +1$ para el trompo simétrico achatado.

No existen soluciones exactas para la energía de rotación del trompo asimétrico, salvo para los niveles de energía más bajos. El Hamiltoniano se acaba resolviendo por métodos numéricos.²⁵

2.3.1.6. Reglas de selección

Para que se produzcan transiciones rotacionales es necesario que la molécula tenga un momento dipolar eléctrico permanente ($\mu \neq 0$). En determinadas ocasiones este momento se acaba anulando por simetría, como en moléculas trompo simétricas planas o moléculas lineales simétricas, impidiendo las transiciones rotacionales.

Si el momento dipolar permanente no se anula, las reglas de selección se obtienen resolviendo la integral:

$$\langle \psi_{int} | \mu | \psi_{int} \rangle = \int \psi_{int}^* \mu \psi_{int} d\tau_{int} \quad (44)$$

Donde ψ_{int} son las funciones de onda de rotación de la molécula y μ es el momento dipolar de la molécula.

Considerando que el estado vibracional no cambia en la transición y resolviendo las integrales pertinentes las reglas de selección para los correspondientes números cuánticos rotacionales M, K y J del trompo simétrico son:

$$\Delta M = 0, \pm 1 \quad (45)$$

$$\Delta K = 0 \quad (46)$$

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (47)$$

Para el caso de las moléculas trompo asimétricas es necesario considerar los números cuánticos K_a y K_c , que dan origen a tres posibles transiciones; una correspondiente a la componente del momento dipolar permanente μ_a (tipo a), otra correspondiente a la componente μ_b (tipo b) y otra correspondiente a la componente μ_c (tipo c), en función de qué componente del momento dipolar sea cero.²⁶

Las reglas de transición correspondientes a estos tres tipos son las siguientes:

Tipo a $\Delta K_a = 0, \Delta K_c = \pm 1$ (48)

Tipo b $\Delta K_a = \pm 1, \Delta K_c = \pm 1$ (49)

Tipo c $\Delta K_a = \pm 1, \Delta K_c = 0$ (50)

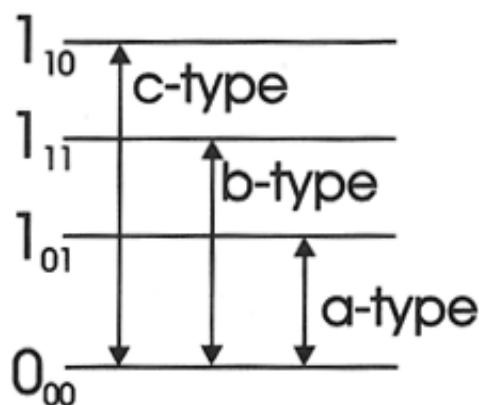


Figura 4. Reglas de transición de las moléculas trompo asimétricas.

2.3.1.7. Espectros rotacionales

En primer lugar, describiremos el espectro rotacional de las moléculas lineales. Los niveles de energía correspondientes a este tipo de moléculas vienen dados por la expresión:

$$E_J = hBJ(J + 1) \quad (51)$$

Donde la constante rotacional es $B = \frac{h}{8\pi^2 I_b}$ que depende del momento de inercia I_b .

Las líneas en el espectro aparecen en las posiciones 2B, 4B, 6B..., espaciadas en la cantidad 2B, aproximadamente.

Las moléculas no son cuerpos rígidos, con lo que la rotación se ve afectada por los efectos de la distorsión centrífuga. La expresión final, aplicando las aproximaciones pertinentes, correspondientes a las frecuencias rotacionales vienen dadas por:

$$\nu(J \rightarrow J + 1) = F_\nu(J + 1) - F_\nu(J) = 2B_\nu(J + 1) - 4D_\nu(J + 1)^3 \quad (52)$$

Consideremos ahora los espectros rotacionales de las moléculas trompo simétricas. Los niveles de energía vienen dados por las ecuaciones:

$$E_{JK} = hBJ(J + 1) + h(A - B)K^2 \quad \text{Trompo simétrico alargado} \quad (53)$$

$$E_{JK} = hBJ(J + 1) + h(C - D)K^2 \quad \text{Trompo simétrico achatado} \quad (54)$$

De igual modo que las anteriores, estas moléculas también se ven afectadas por efectos de distorsión centrífuga. El espectro también está formado por líneas equiespaciadas con componentes distintas en K, aproximadamente 2B y las frecuencias rotacionales vienen dadas por:

$$\begin{aligned} \nu(J, K \rightarrow J + 1, K) &= F(J + 1, K) - F(J, K) \\ &= 2B(J + 1) - 4D_J(J + 1)^3 - 2D_{JK}(J + 1)K^2 \end{aligned} \quad (55)$$

El espectro de las moléculas trompo asimétricas es más complicado, debido a que hay un mayor número de transiciones permitidas. Como hemos visto con anterioridad hay tres tipos de transiciones: tipo a, b y c, en función de cuál de las componentes del momento dipolar sea diferente de cero.

En este caso tendremos tres tipos diferentes de constantes rotacionales: A, B y C, que se podrán calcular en función del tipo de transición que sea.²⁷

2.3.1.8. Determinación estructural

Las constantes de rotación se extraen del espectro rotacional y proporcionan los momentos de inercia, que se utilizan para determinar distancias internucleares y ángulos de enlace.

Generalmente tenemos que recurrir a la aproximación de Born-Oppenheimer, que dice que la superficie potencial de la molécula no depende de las masas nucleares. Dicho de otra forma, todas las especies isotópicas de una molécula tienen la misma geometría de equilibrio. Sin embargo, sus espectros rotacionales son diferentes porque la constante de rotación depende de las masas nucleares.

El espectro rotacional de las moléculas trompo simétricas, como las lineales, proporciona una única constante rotacional, pero se debe utilizar el método de las sustituciones isotópicas para determinar su geometría.

En el caso de las moléculas trompo asimétricas es posible extraer del espectro rotacional las tres constantes rotacionales A, B y C, con lo que obtenemos más información que en las anteriores antes de recurrir al método de sustituciones isotópicas.

La determinación de estructuras moleculares se complica al aumentar el tamaño de la molécula, ya que aumentan el número de ángulos y distancias de enlace. Las expresiones que relacionan los parámetros estructurales con los momentos de inercia son más complejas. Se necesitan métodos más elaborados de cálculo numérico si queremos ir más allá de las estructuras aproximadas de las moléculas.²⁸

2.3.1.8. Cuadrupolo nuclear¹⁰

En el caso de nuestra molécula, la tienilmetilamina, existe el problema añadido a su determinación de la existencia de momento de cuadrupolo nuclear¹⁰ debido a la presencia de un átomo de nitrógeno. El spin nuclear del nitrógeno es $I = 1$.

Los núcleos atómicos con número cuántico de spin nuclear $I \geq 1$, como el ^{14}N ($I = 1$), poseen una distribución de carga eléctrica no esférica, que da lugar a un momento cuadrupolar nuclear. El cuadrupolo nuclear interacciona con el gradiente del campo eléctrico de la molécula en la posición de dicho núcleo, dando lugar a un efecto de acoplamiento entre el momento angular de spin (I) y el momento angular de rotación (J), dando lugar a un momento angular total F :

$$F = I + J \quad (56)$$

Los números cuánticos de momento angular total vienen dados por:

$$F = I + J, I + J - 1, I + J - 2, \dots |I - J| \quad (57)$$

El acoplamiento de cuadrupolo nuclear produce un efecto hiperfino de desdoblamiento de las transiciones de rotación, cada una de las cuales se parte en varias componentes. Las reglas de selección del rotor rígido ($\Delta J = 0, \pm 1$) unida a la condición de que no cambie el spin nuclear ($\Delta I = 0$) da lugar a la regla de selección $\Delta F = 0, \pm 1$.

La energía de interacción de cuadrupolo nuclear se calcula como el producto de los tensores de cuadrupolo nuclear y del gradiente del campo eléctrico. Como resultado, se puede obtener el tensor de acoplamiento de cuadrupolo nuclear χ , que se relaciona con el gradiente del campo eléctrico $q = -\partial^2 V / \partial \alpha \partial \beta$ mediante:

$$\chi = eQq \quad (58)$$

Donde $\chi = \begin{pmatrix} \chi_{aa} & \chi_{ab} & \chi_{ac} \\ \chi_{ba} & \chi_{bb} & \chi_{bc} \\ \chi_{ca} & \chi_{cb} & \chi_{cc} \end{pmatrix}$ y eQ es el momento cuadrupolar nuclear. El tensor de acoplamiento se expresa en el sistema de ejes principales de inercia y cumple la condición: $\chi_{aa} + \chi_{bb} + \chi_{cc} = 0$.

A pesar de ser una clara desventaja a la hora de la asignación de las señales de transición rotacionales presenta la ventaja de que, al ser único, podremos identificar con mayor claridad que se trata de nuestra molécula, así como las transiciones asociadas al átomo de nitrógeno.

2.3.1.9. Parent y especies isotópicas

Cuando hablamos de “parent” y especies isotópicas nos referimos a los isótopos mayoritarios y minoritarios de las moléculas, respectivamente. En el caso de nuestra molécula, el carbono, el nitrógeno y el azufre presentan isótopos minoritarios que pueden llegar a verse en un espectro de chorro supersónico.

Aunque el hidrógeno también posee isótopos minoritarios la proporción es tan pequeña que no llegan a ser observables.

El caso más común es el de los isótopos de ^{34}S (4%) y ^{13}C (1%), que pueden observarse más fácilmente. El caso del ^{15}N la observación es más difícil debido a la abundancia natural de dicho isótopo de 0,366%. En las figuras 5, 6 y 7 podemos observar los isótopos del nitrógeno, carbono y azufre, respectivamente:

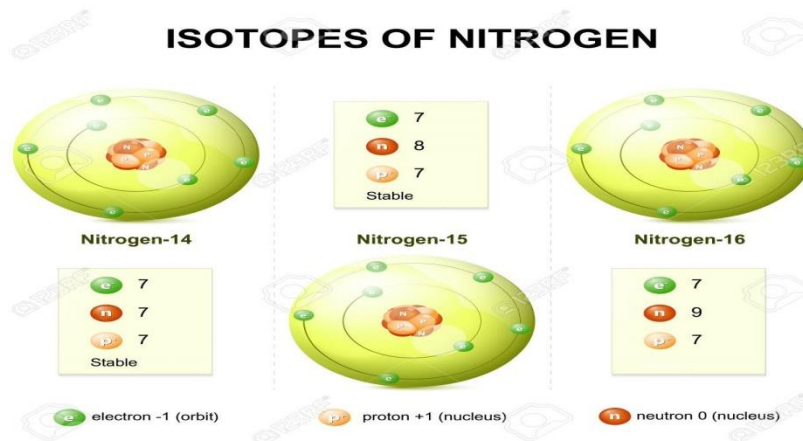


Figura 5. Isótopos del Nitrógeno.

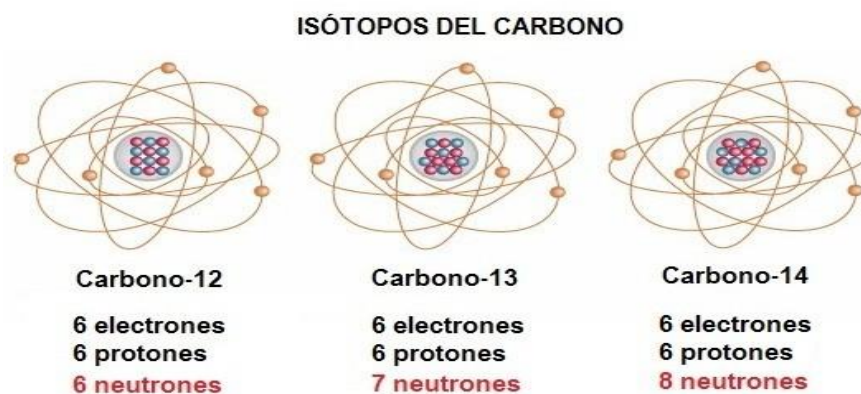


Figura 6. Isótopos del Carbono.

| | | | |
|---|--|--|--|
| ^{32}S 31.97207 95.02% Stable | ^{33}S 32.97145 0.75% Stable | ^{34}S 33.96786 4.21% Stable | ^{36}S 35.96708 0.02% Stable |
|---|--|--|--|

Figura 7. Isótopos del Azufre.

Como es de esperar, la detección o no de los isótopos menos abundantes dependerá del tipo de molécula, momento dipolar, sensibilidad del aparato, preparación de la muestra y otras condiciones experimentales, siendo posible que algunos de ellos no se observen.

2.3.2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

La técnica espectroscópica utilizada en este trabajo es la espectroscopía de microondas de chorro supersónico.²⁹ Este tipo de espectroscopía estudia las transiciones de energía entre niveles de energía de rotación molecular de moléculas expandidas adiabáticamente en una cámara de vacío.

Esta técnica trabaja en la región de las microondas, entre 2 y 20 GHz.

En concreto, la técnica empleada recibe el nombre de espectroscopía de microondas con transformada de Fourier (FTMW). La técnica registra la señal de emisión molecular producida mediante una excitación pulsada. A continuación, la transformación de Fourier de la señal temporal da lugar a un espectro en el dominio de frecuencias.

La excitación de la molécula se produce mediante una técnica denominada pulso de multifrecuencia (*chirp-pulse*, CP-FTMW), que permite excitar simultáneamente toda la banda de trabajo. La muestra se estudia en forma de chorro supersónico.

A continuación, se procede a la explicación de cada parte de la técnica.

2.3.2.1. Chorros supersónicos: estructura del chorro

En primer lugar, hablaremos de la generación del chorro supersónico. Se necesitan dos cámaras unidas mediante un orificio o tobera.³⁰

La primera de estas cámaras es la cámara de premezcla o de estancamiento, la cual contiene un gas noble atómico (He, Ar o Ne) o gas portador, en condiciones de estancamiento: Presión de estancamiento de 1-5 bar y temperatura ambiente. En este gas portador se encuentra la muestra de estudio de una forma muy diluida, en torno al 1% en fase gas. Nuestra molécula de estudio es líquida a temperatura ambiente, con lo que es necesario un calentamiento previo por encima de su punto de ebullición, el cual se encuentra entre 95 y 99°C.

La tobera es un orificio circular con un diámetro de 1,3 mm, cerrado con un pistón que se controla con una válvula electromecánica de solenoide.

La segunda de las cámaras es la cámara de expansión, donde se mantiene un vacío elevado, en torno a $10^{-6} - 10^{-7}$ mbar de presión, con el objetivo de producir una diferencia de presión elevada con la cámara de estancamiento.

Esta segunda cámara se evacúa mediante un sistema de bombas de vacío, que remueven el gas residual y consiguen y mantienen el vacío necesario. En este experimento se utilizará una bomba difusora junto con una bomba rotativa primaria.

La bomba difusora trabaja con flujos moleculares y suministra altos vacíos, pero por sí sola no puede trabajar, ya que requiere un vacío previo de unos $10^{-2} - 10^{-3}$ mbar que se logra gracias a una bomba de desplazamiento. Las bombas difusoras logran vacíos de hasta 10^{-7} mbar y trabajan con aceites minerales de muy baja presión de vapor. Gracias a una resistencia eléctrica el aceite se evapora y asciende. Cuando alcanza la parte superior del aparato se enfría y condensa, y se redirige hacia abajo con unos difusores, produciendo vacío (Figura 8).

Estas bombas requieren una refrigeración continua, que se logra con un circuito cerrado de agua.

La bomba difusora empleada en este experimento tiene una capacidad de 3650 L/s de aire y 4560 L/s de gas portador.

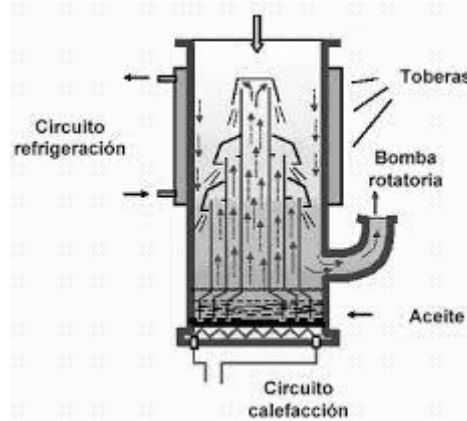


Figura 8. Bomba difusora.

La bomba de desplazamiento (Figura 9) es una bomba rotativa o de paletas rotatorias. Trabaja a presión atmosférica, con flujos viscosos y suministra un vacío de 10^{-2} - 10^{-3} mbar como se ha mencionado anteriormente. La bomba de desplazamiento de este experimento tiene una capacidad de bombeo de 80 m³/h y trabaja también con aceites minerales de baja presión de vapor.

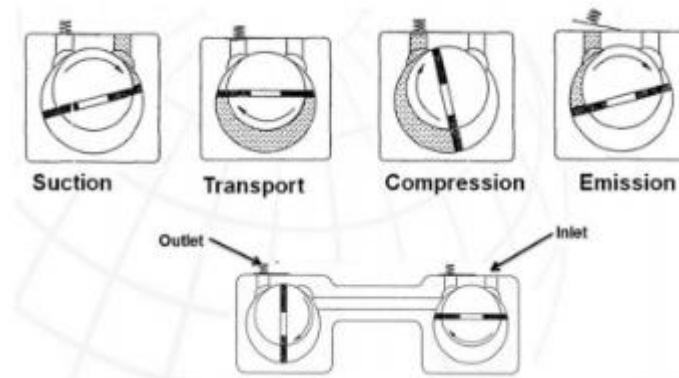


Figura 9. Bomba rotativa de doble etapa.

Al abrir la válvula de inyección se forma el chorro supersónico cuando el gas de la cámara de estancamiento pasa a la cámara de expansión. Debido a la gran diferencia de presión, del entorno de 10^{-9} – 10^{-10} bar, el gas se expande rápidamente.

Cuando el gas pasa por la tobera alcanza la velocidad del sonido (340m/s en aire a 25°C), y en la cámara de expansión alcanza velocidades mayores, adquiriendo una distribución de velocidades muy estrecha centrada a una velocidad muy elevada.

Para que se considere un chorro supersónico se debe alcanzar una relación de presiones superiores a un valor crítico G , que depende de la naturaleza del gas portador, más específicamente de la relación entre las capacidades caloríficas a presión y a volumen constante:

$$G = \left(\frac{\gamma + 1}{2}\right)^{\gamma(\gamma-1)} \quad (59)$$

Donde $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = 1.667$ Para He, Ne y Ar.

De forma habitual se caracteriza la velocidad mediante el número de Mach M :

$$M = \frac{\text{Velocidad de flujo}}{\text{Velocidad del sonido en el medio}} \quad (60)$$

En la tobera se alcanza $M = 1$, mientras que en la cámara de expansión $M \gg 1$. A medida que la expansión avanza disminuyen la temperatura y la densidad del gas, disminuyendo el número de colisiones. Como la distribución de velocidades es diferente dentro del chorro que en las proximidades el eje central del mismo está rodeado por una región de ondas de choque. La más importante de estas regiones es la frontal, que es perpendicular a la dirección del flujo. Esta región se origina por las colisiones del chorro con el gas de fondo.

En la figura 10 se puede observar la estructura general de un chorro supersónico.

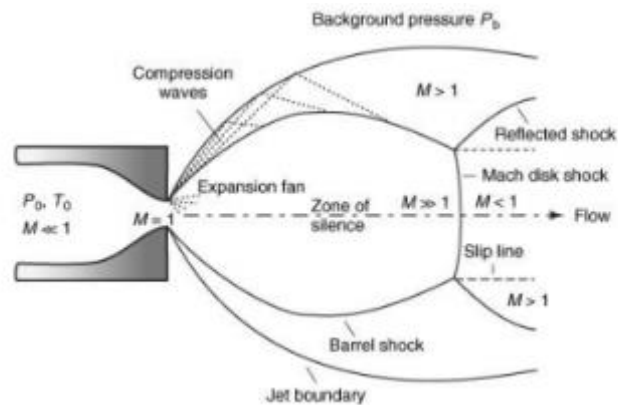


Figura 10. Estructura de un chorro supersónico.

Después de la región frontal del chorro tenemos la región de flujo isentrópico, conocida como “zona de silencio”, ya que no se percibe sonido alguno en ella ya que las partículas viajan a mayor velocidad que la del sonido. Aquí se produce la interacción espectroscópica.

La distancia del disco de Mach (Z_M) desde la tobera de diámetro D se calcula como:

$$\frac{Z_M}{D} = 0.67 \sqrt{\frac{P_0}{P_r}} \quad (61)$$

Las dimensiones de la región de flujo isoentrópico dependen del cociente P_0/P_r . Cuanto mayor sea esta zona, más alejado está el disco de choque central.

Dentro de la zona de silencio se produce un enfriamiento drástico, que facilita el análisis espectral.

La figura 11 muestra un esquema de las propiedades del disco de Mach. Esta zona se caracteriza por un número muy pequeño de partículas por unidad de volumen y por un enfriamiento muy rápido debido a las propiedades de expansión. Los colores rojizos muestran zonas de temperaturas y densidades más elevadas, mientras que las zonas azuladas muestran zonas de enfriamiento drástico y una población de moléculas casi nula. Las zonas verdes son las zonas intermedias a las dos anteriores.

El “barril de choque” supone un retorno al equilibrio termodinámico, tras superar el disco de Mach.

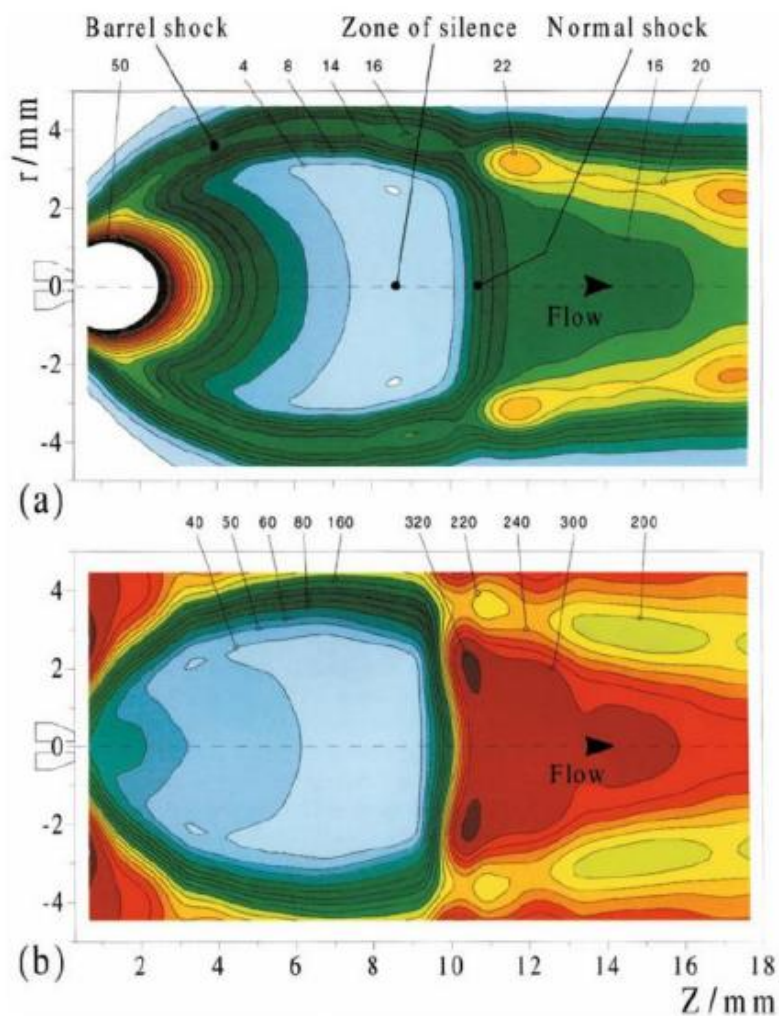


Figura 11. Densidad numérica (dibujo superior, 10^{15} moléculas/cm³) y temperaturas de rotación (dibujo inferior, K) generales de un chorro supersónico.

2.3.2.2. Modelización del chorro supersónico

Utilizando la aproximación isoentrópica se pueden describir las propiedades y la estructura del chorro supersónico.³⁰

El gas en expansión se considera ideal, se desprecian los efectos de la viscosidad y de la conducción del calor, se considera un flujo continuo isoentrópico, compresible y adiabático y la capacidad calorífica a presión constante se considera constante.

Todas estas características se cumplen para flujos rápidos de forma aproximada, sobre todo en la región central del chorro.

La magnitud termodinámica más relevante para el flujo es la entalpía por unidad de masa (η), ya que el flujo está controlado por un gradiente de presiones.

La ecuación más importante del chorro supersónico libre es:

$$h + \frac{V^2}{2} = h_0 \quad (62)$$

Donde h_0 es la entalpía de estancamiento por unidad de masa, que se considera constante a lo largo de la expansión y V es la velocidad de flujo del gas portador.

La agitación térmica, que es la energía interna repartida en los distintos grados de libertad internos, se convierte en un movimiento direccional al pasar por la tobera. En este momento la entalpía h_0 del gas en la cámara se convierte en energía cinética, de modo que cuando el gas se expande disminuye la entalpía, el gas se enfría y la velocidad media aumenta.

Más allá de la tobera, en la zona del silencio, el número de colisiones es muy limitado, por lo que el sistema está aislado. Estas condiciones son ideales para el estudio espectroscópico, ya que disminuyen la anchura de línea al eliminarse el ensanchamiento por presión o colisión con las paredes del recipiente. Por eso la única causa de ensanchamiento de línea es la anchura natural (Principio de incertidumbre de Heisenberg).

El chorro supersónico no representa una situación de equilibrio termodinámico, ya que esto requiere una alta frecuencia de colisiones, y estas solo se producen antes de la expansión. En este momento se puede definir una única temperatura característica de la energía cinética promedio del gas.

Cuando se produce la expansión supersónica la frecuencia de colisiones es muy baja, lo que hace que no se den las condiciones de equilibrio termodinámico y que no se pueda definir una única temperatura. Con lo cual las distintas actividades moleculares se hacen independientes y se caracterizan por temperaturas diferentes: $T_{tras} < T_{rot} < T_{vib} < T_0$. Sin embargo, se puede demostrar que para cada grado de libertad de rotación y vibración existe una distribución de Boltzmann (equilibrio local).

Los distintos grados de libertad de vibración no se enfrían por igual. El enfriamiento de vibración alcanza los 100-200 K, lo que hace que solo se observe el estado de vibración fundamental.

La temperatura de rotación alcanza valores aproximados a los 2 K, con lo que se pueblan de forma mayoritaria los estados de rotación más bajos.

El proceso de enfriamiento depende en gran medida de la frecuencia de colisiones al inicio de la expansión, que a su vez depende de las presiones y de la naturaleza del gas portador; a mayor masa, mayor capacidad de enfriamiento. El argón tiene una masa elevada, con lo que enfría los niveles de vibración y de rotación en mayor grado que el helio, que tiene una masa más baja.

En los casos en los que puedan existir diferentes conformeros el enfriamiento congela cada conformación por separado, pudiendo llegar a impedir la interconversión entre ellas. Esto permite distinguir y caracterizar los distintos conformeros, que en muchos casos son indistinguibles a temperatura ambiente.

La conclusión final es que el uso de los chorros supersónicos permite una enorme simplificación de los espectros, lo que supone una gran ventaja en el estudio espectroscópico.³¹

2.3.2.3. Espectroscopía de microondas con transformación de Fourier

La transformación de Fourier es una herramienta matemática que permite obtener la representación de las componentes de frecuencia contenidas en una función que varía en el dominio del tiempo.

Las transformadas de Fourier se aplican en diversos métodos espectroscópicos, como en la espectroscopía de microondas (FTMW), la resonancia magnética nuclear (FTNMR) o la espectroscopía de infrarrojo (FTIR). Cada técnica tiene un fundamento diferente.

La espectroscopía de microondas con transformación de Fourier se basa en la excitación mediante impulsos de microondas de una muestra polar en fase gas. Es una técnica que tiene similitud con el RMN, pero difiere en los procesos físicos, en las reglas de selección y en la escala temporal. En espectroscopía de microondas los pulsos de excitación son mucho más cortos y dan lugar a una polarización macroscópica mediante interacción con el momento dipolar eléctrico.

Después de la excitación se produce una emisión molecular transitoria que se registra en el dominio del tiempo. Con la transformación de Fourier se logra la representación del espectro en el dominio de frecuencias.

Esta técnica puede aplicarse tanto a gases estáticos como a chorros supersónicos. Tiene la ventaja de Fellgett o multiplexado, que logra el registro simultáneo de todos los elementos del espectro, obteniendo una mayor rapidez de registro del espectro. También posee un alto poder de resolución y la ventaja de Jacquinot, que logra que la potencia radiante que llega al detector sea mayor que en los espectrómetros convencionales.

Las etapas que conlleva el experimento que hemos llevado con esta técnica son las siguientes:

Se genera el chorro supersónico abriendo la válvula de inyección durante un tiempo de $900\mu s$ en el seno de la cavidad de expansión.

A continuación se produce la excitación de la muestra en fase gas mediante un pulso multifrecuencia ($4\mu s$). Con este pulso se logra un barrido de todo el intervalo de operación de frecuencias (2-8 GHz) con una elevada velocidad ($1,5\text{ GHz}/\mu s$) y con potencias de hasta 20W.

Después se produce la polarización por el hecho de la excitación de la muestra. El momento dipolar generado es macroscópico y afecta a todos los niveles moleculares con separaciones energéticas en resonancia con alguna de las frecuencias de la banda de trabajo.

Las poblaciones de estos estados oscilan a la frecuencia de Rabi.

Las poblaciones de ambos niveles se igualan, llegando a la saturación del estado excitado; aquí termina la excitación.

La molécula comienza a relajarse, emitiendo una señal transitoria que contiene las frecuencias de resonancia del sistema ("free induction decay" o FID").

La señal temporal se detecta. La escala temporal es muy pequeña, de unos $40\mu s$, con lo que hay poco tiempo para el registro. Debido a esto se necesita un sistema de adquisición de datos muy rápido, que actúe en tiempo real. El osciloscopio digital adquiere la FID y un ordenador realiza la transformación de Fourier.

Con este procedimiento se obtiene un espectro. Para lograr una buena relación señal/ruido se acumulan un número muy elevado de espectros ($10^3 - 10^6$ espectros). Para lograrlos todos se necesitan desde varios minutos hasta varias horas.³²

La figura 12 que se muestra a continuación representa un diagrama de bloques del espectrómetro de microondas utilizado en este trabajo.

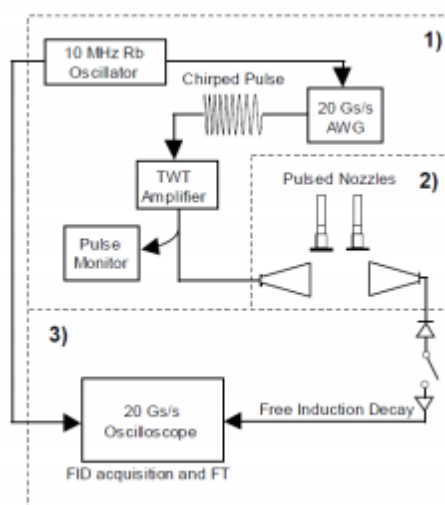


Figura 12. Espectrómetro de microondas con transformación de Fourier en chorro supersónico.

3. Resultados

3.1. RESULTADOS COMPUTACIONALES

3.1.1. MECÁNICA MOLECULAR

En primer lugar, se procedió a la exploración conformacional de la molécula de tienilmetilamina utilizando la Mecánica Molecular.

Como campo de fuerzas empleamos el MMFF⁸ más atrás, explicado en el apartado 1.2.1. , que se aplica en un gran número de cálculos en Química orgánica. Este cálculo se realiza de forma muy rápida y permite obtener una serie de conformaciones iniciales para la molécula, que más adelante se analizarán con cálculos de orbitales moleculares más complejos.

En esta primera búsqueda conformacional aparecieron cuatro confórmeros, que se muestran a continuación en la figura 13:

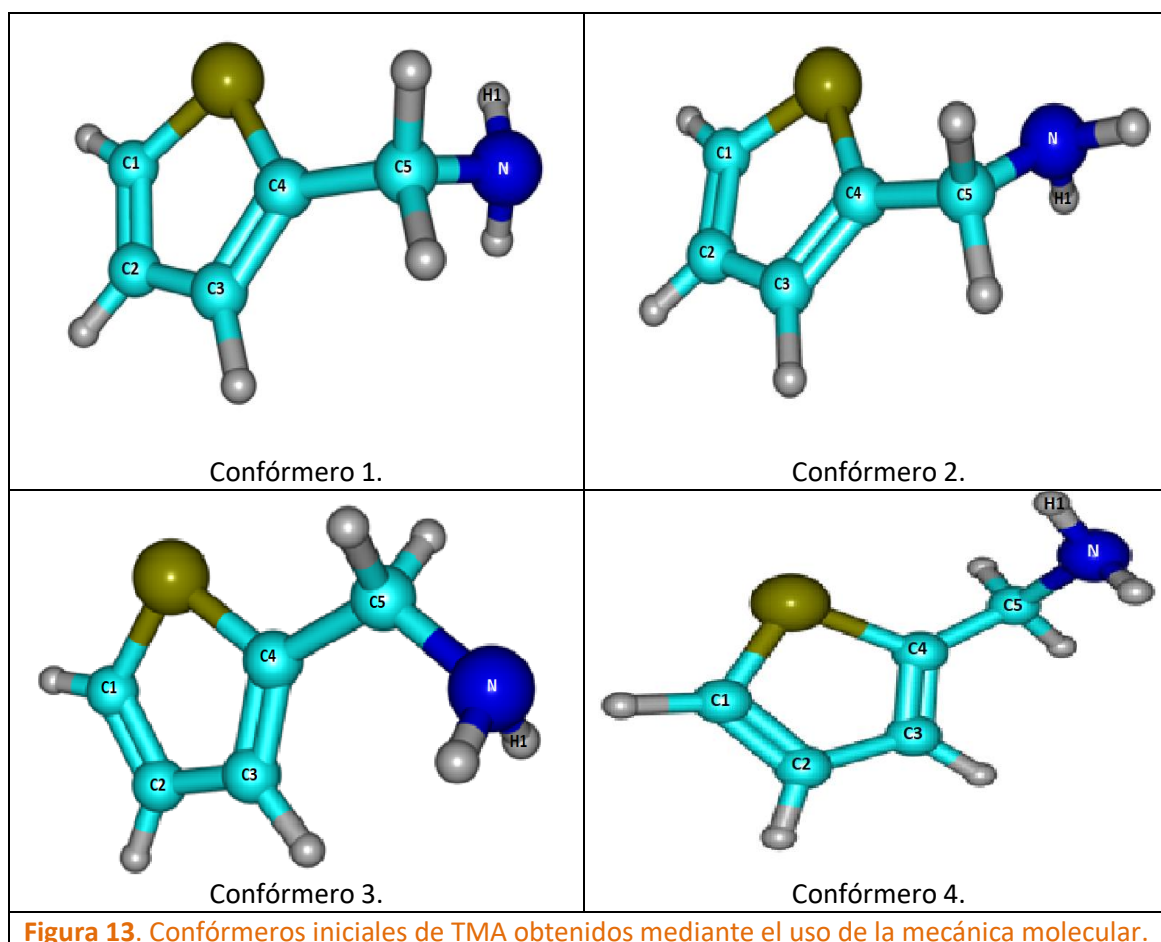


Figura 13. Confórmeros iniciales de TMA obtenidos mediante el uso de la mecánica molecular.

En el confórmero 1 el nitrógeno se encuentra casi perpendicular al plano que forman el anillo y el carbono 5, y los hidrógenos del grupo amino apuntan al interior del anillo; El confórmero 2 es muy parecido en cuanto a la orientación del nitrógeno al confórmero 1, pero el nitrógeno está menos elevado respecto al plano del anillo y los hidrógenos del grupo amino se encuentran en diferente posición; En el confórmero 3 el nitrógeno está casi alineado con el plano que forma el anillo y el carbono 5. El confórmero 4 es una imagen especular del 1.

En la tabla 1 se recogen los datos de algunos diedros para la comparación de sus estructuras:

Tabla 1. Diedros del grupo amino obtenidos para los confórmeros de TMA mediante el uso de la mecánica molecular.

| | Diedro (N-C5-C4-C3) | Diedro (H1-N-C5-C4) |
|---------------------|---------------------|---------------------|
| Confórmero 1 | 91,41° | 58,91° |
| Confórmero 2 | 84,38° | -57,54° |
| Confórmero 3 | -179,83° | 58,91° |
| Confórmero 4 | 91,41° | 58,91° |

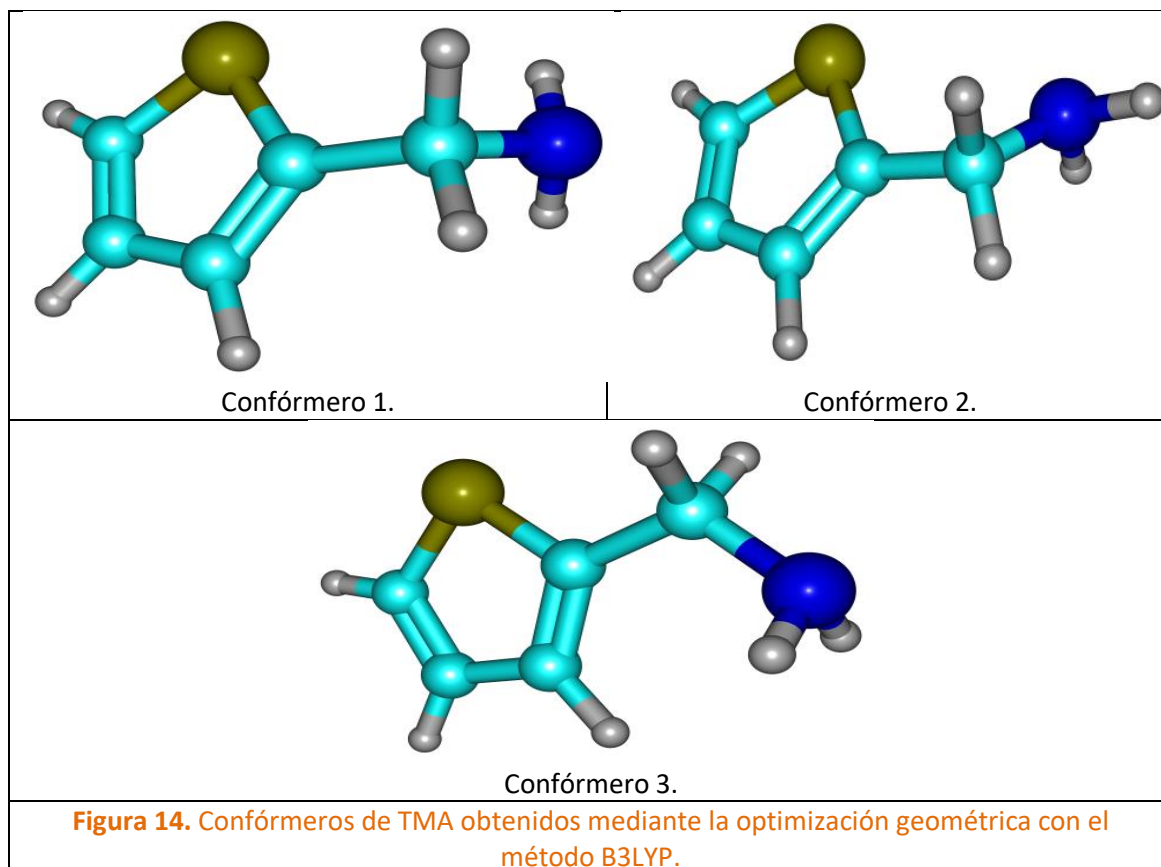
En los siguientes cálculos computacionales podremos observar como de esos cuatro confórmeros solo algunos llegan a ser finalmente estables (con cálculos MP2 sólo dos confórmeros son estables, pero con el cálculo B3LYP los tres confórmeros obtenidos con la Mecánica Molecular son estables), ya que con estos cálculos más complejos distintas estructuras pueden converger en la misma estructura final.

3.1.2. CÁLCULOS DFT: B3LYP

En este punto procedimos a una reoptimización geométrica, mediante el uso de métodos mecanocuánticos de cálculo de orbitales moleculares.

Primero realizamos un cálculo con un método basado en la teoría del funcional de la densidad (DFT)¹⁰, que se ha descrito en el apartado 1.2.2, en concreto el método B3LYP¹⁹, ya que ofrece diversas ventajas computacionales en relación al poco tiempo de cálculo que precisa. Como base de funciones emplearemos una base convencional de Pople 6-311++G(d,p), descrita en el apartado 1.2.2.

Los cuatro confórmeros obtenidos inicialmente convergieron de forma correcta, aunque se observa que el confórmero 4 y el confórmero 1 son imágenes especulares, con lo que realmente obtenemos tres estructuras estables. A continuación, en la figura 14 se muestran las tres estructuras obtenidas, donde se ha obviado la estructura del confórmero 4 por ser la imagen especular del confórmero 1:



En la tabla 2 se recogen los datos de algunos diedros del grupo amino para la comparación de sus estructuras:

Tabla 2. Diedros obtenidos para el grupo amino para los confórmeros de TMA mediante el uso del modelo de cálculo B3LYP/6-311++G(d,p).

| | Diedro (N-C5-C4-C3) | Diedro (H1-N-C5-C4) |
|---------------------|---------------------|---------------------|
| Confórmero 1 | 102,93° | 65,25° |
| Confórmero 2 | -138,06° | -65,15° |
| Confórmero 3 | -179,97° | 60,33° |

En la tabla 3 se recogen las predicciones espectroscópicas (constantes de rotación A, B, C y momentos dipolares, μ_a , μ_b , μ_c) y energéticas para los tres confórmeros obtenidos, (las constantes de rotación son idénticas para los dos enantiómeros).

El confórmero más estable es el 1 ya que es el de menor energía, seguido por el confórmero 2 y por último el confórmero 3, con energías electrónicas de 0,2 y 3,0 kJ mol⁻¹. ($\Delta G = 0,99 - 2,80$ kJ mol⁻¹).

En segundo lugar, se procedió a realizar un cálculo de frecuencias de vibración armónicas para confirmar si las estructuras obtenidas corresponden a mínimos de la superficie de energía potencial. Todas las estructuras dieron lugar a frecuencias de vibración positivas, lo cual indica que todos son mínimos locales.

Con este cálculo podemos también calcular la corrección energética del punto cero (diferencia de energía entre $v = 0$ o estado de vibración fundamental y el mínimo de la superficie de potencial, que se corresponde con el estado de equilibrio), así como las energías de Gibbs predichas a 298 K y 1 atm y las constantes de distorsión centrífuga (Watson, reducción asimétrica; $D_J, D_{JK}, D_K, \delta_J, \delta_K$). Las energías de Gibbs B3LYP de los conformeros 2 y 3 son de 1,0 y 2,8 kJ mol⁻¹.

Como vemos las magnitudes termodinámicas se calculan a temperatura ambiente, a pesar de que la expansión supersónica alcanza temperaturas de rotación cercanas a los 2 K²⁹. Esto se debe a que, pese a que la muestra en expansión no mantiene el equilibrio termodinámico, las poblaciones conformacionales relativas se acercan a los valores que tenían con anterioridad a la expansión en el caso de barreras altas entre las diferentes conformaciones. La existencia de momento dipolar permanente (entre 0,3 y 1,6 Debye) asegura que será posible la observación del espectro con suficiente intensidad.

Tabla 3. Resultados de los cálculos B3LYP/6-311++G(d, p) para las cuatro conformaciones predichas de la tienilmetilamina a 1 atm y 298,15 K.

| Conformero | 1=4 | 2 | 3 |
|--------------------------------------|--------|--------|--------|
| A/MHz | 4470,0 | 4644,4 | 4696,5 |
| B/MHz | 1683,1 | 1746,0 | 1641,2 |
| C/MHz | 1329,2 | 1331,8 | 1233,4 |
| $ \mu_a $ /Debye | 1,2 | 0,8 | 0,6 |
| $ \mu_b $ /Debye | 0,4 | 1,6 | 1,1 |
| $ \mu_c $ /Debye | 0,4 | 0,3 | 0,0 |
| D_J /KHz | 0,190 | 0,156 | 0,081 |
| D_{JK} /KHz | 3,689 | 2,325 | 0,394 |
| D_K /KHz | -0,002 | -0,679 | 0,414 |
| d_1 /KHz | -0,028 | -0,053 | -0,023 |
| d_2 /KHz | 0,003 | 0,000 | -0,003 |
| $\Delta E(E_{elec}+ZPE)/kJ mol^{-1}$ | 0,00 | 0,19 | 2,97 |
| $\Delta G/kJ mol^{-1}$ | 0 | 0,99 | 2,80 |

En nuestro caso, debido a la presencia en la molécula de un átomo de ¹⁴N también es necesario conocer el tensor de acoplamiento de cuadrupolo nuclear en el sistema de ejes principales para confirmar la estructura. El tensor de cuadrupolo está explicado en el apartado

1.3.1.8., y es $\chi = \begin{pmatrix} \chi_{aa} & \chi_{ab} & \chi_{ac} \\ \chi_{ba} & \chi_{bb} & \chi_{bc} \\ \chi_{ca} & \chi_{cb} & \chi_{cc} \end{pmatrix}$, donde $\chi = eQq$ (ec. 63). Los valores obtenidos con este método de cálculo se presentan en la tabla 4:

Tabla 4. Valores del tensor de acoplamiento de cuadrupolo nuclear (MHz) obtenidos para las cuatro conformaciones predichas de TMA con el método de cálculo B3LYP/6-311++G(d,p).

| B3LYP | 1=4 | 2 | 3 |
|-------------|-------|-------|---------|
| χ_{aa} | -4,34 | 1,76 | -2,79 |
| χ_{ab} | -0,93 | -2,53 | 3,89 |
| χ_{ac} | -2,49 | 0,19 | -0,0051 |
| χ_{ba} | -0,93 | -2,53 | 3,89 |
| χ_{bb} | 2,09 | -3,85 | 0,60 |
| χ_{bc} | -0,01 | 1,88 | 0,003 |
| χ_{ca} | -2,49 | 0,19 | -0,005 |
| χ_{cb} | -0,01 | 1,88 | 0,003 |
| χ_{cc} | 2,25 | 2,10 | 2,20 |

3.1.3. CÁLCULOS AB INITIO: MP2

Después de la optimización geométrica con el método B3LYP, las tres estructuras obtenidas se reoptimizaron de nuevo utilizando un método ab initio, en concreto con el método Møller-Plesset de segundo orden (MP2, explicado en el apartado 1.1.2.). La base de funciones atómica elegida es la misma que para el método B3LYP, de manera que se puede comparar con la misma base los distintos métodos de cálculo.

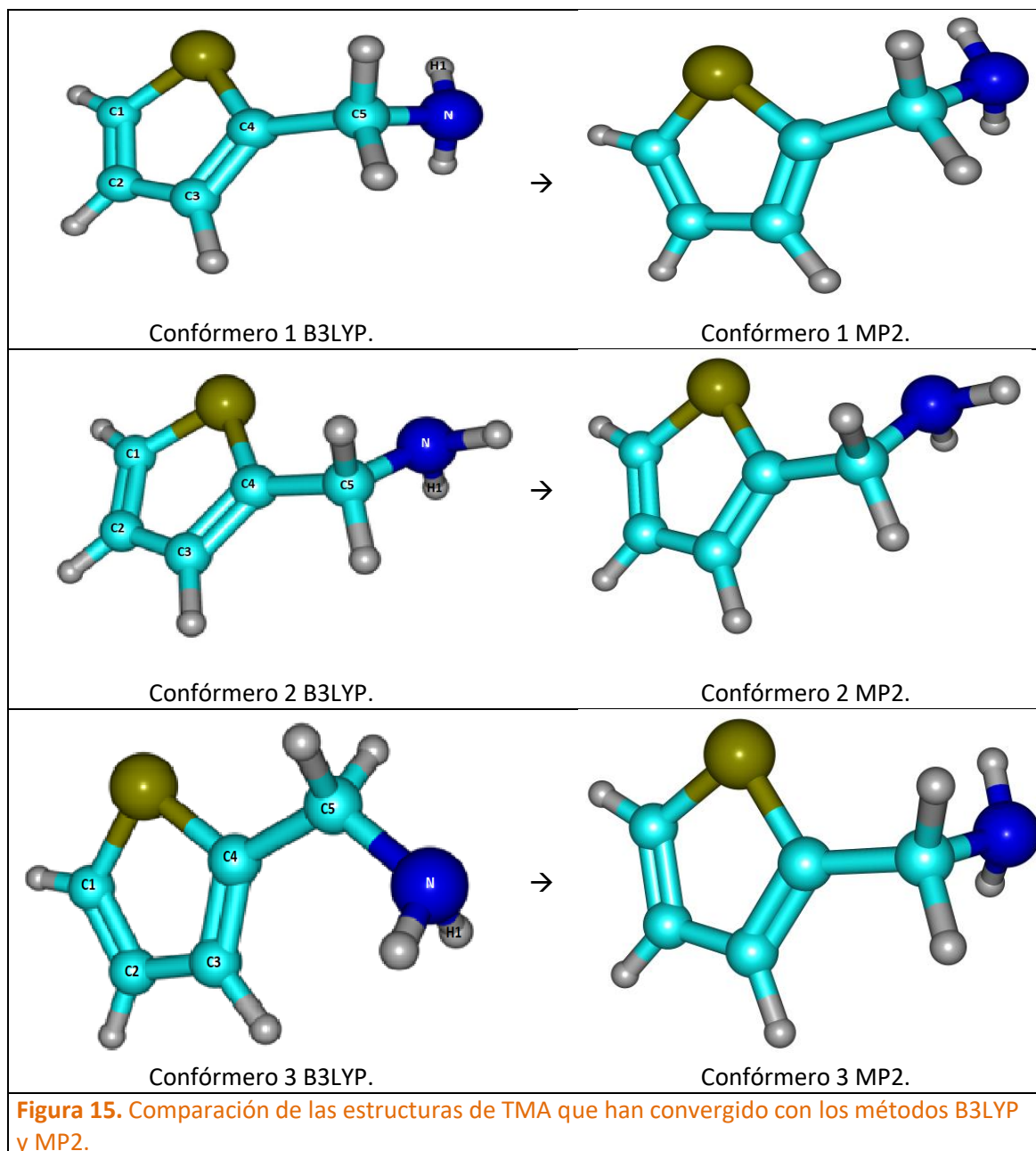
El método MP2 se empleó en segundo lugar debido a que requiere más tiempo de cálculo. Como estructuras de partida para este método se emplearon las estructuras que convergieron con el método B3LYP, debido a que ya estaban optimizadas. Sin este punto de partida no hubiera tocado optimizar de nuevo las estructuras del método de Mecánica Molecular, siendo necesario un mayor tiempo de computación.

La optimización con dos niveles de cálculo nos permite disponer de una nueva predicción que ayude a la asignación inicial del espectro para poder comparar posteriormente la eficiencia de ambos métodos con los resultados experimentales.

Ahora, con este nuevo cálculo, el mínimo de energía se obtiene para el conformero 2. Los valores obtenidos de los parámetros espectroscópicos, como es lógico, se parecen bastante a los obtenidos con el método B3LYP.

Se puede observar que el conformero 3, con este nivel de cálculo, converge en la misma estructura que el conformero 1. Esto quiere decir que la configuración de esqueleto plano, en la que el anillo tienilo, el carbono metilénico y el nitrógeno están en el mismo plano, no es estable con este método de cálculo. Se realizaron varios cálculos adicionales variando la posición del carbono metilénico y del nitrógeno (manteniéndolos siempre en el plano) y se llega siempre a que la estructura que converge es la misma que en el conformero 1.

En la figura 15 podemos observar una comparación de las estructuras en las que han convergido los conformeros con los métodos B3LYP y MP2.



En la tabla 5 se recogen los datos de algunos diedros del grupo amino para la comparación de sus estructuras:

Tabla 5. Diedros del grupo amino obtenidos para los confórmeros de TMA mediante el uso del modelo de cálculo MP2.

| | Diedro (N-C5-C4-C3) | Diedro (H1-N-C5-C4) |
|---------------------|---------------------|---------------------|
| Confórmero 1 | 91,41° | 58,91° |
| Confórmero 2 | 134,25° | -63,18° |
| Confórmero 3 | 91,41° | 58,91° |

En la tabla 6 se recogen las predicciones espectroscópicas (constantes de rotación A, B, C, y momentos dipolares μ_a, μ_b, μ_c) y energéticas para las tres conformaciones obtenidas.

Se observa que la separación entre los dos primeros conformeros es de solo $\Delta G = 0,6 \text{ kJ mol}^{-1}$, algo menor que con B3LYP. Igualmente se observa que con este método de cálculo el conformero más estable es el 2 en lugar del 1 obtenido con B3LYP.

Los valores para el tensor de acoplamiento de cuadrupolo nuclear de los dos conformeros con el método MP2 se pueden observar en la tabla 7.

Tabla 6. Resultados de los cálculos MP2/6-311++G(d, p) para las cuatro conformaciones predichas de la tienilmetilamina a 1 atm y 298,15 K.

| Conformero | 2 | 1=3 |
|--|--------|--------|
| A/MHz | 4628,1 | 4438,2 |
| B/MHz | 1767,9 | 1710,7 |
| C/MHz | 1351,5 | 1352,4 |
| $ \mu_a /\text{Debye}$ | 0,8 | 1,3 |
| $ \mu_b /\text{Debye}$ | 1,4 | 0,2 |
| $ \mu_c /\text{Debye}$ | 0,3 | 0,4 |
| D_j/KHz | 0,157 | 0,241 |
| D_{jk}/KHz | 2,604 | 5,585 |
| D_k/KHz | -0,529 | -2,996 |
| d_1/KHz | -0,046 | -0,024 |
| D KHz | -0,021 | 0,012 |
| $\Delta E(E_{\text{elec}}+ZPE)/\text{kJ mol}^{-1}$ | 0,00 | 0,84 |
| $\Delta G/\text{kJ mol}^{-1}$ | 0,00 | 0,60 |

Tabla 7. Valores del tensor de acoplamiento de cuadrupolo nuclear (en MHz) obtenidos para las cuatro conformaciones predichas de TMA con el método de cálculo MP2/6-311++G(d,p).

| MP2 | 2 | 1=3 |
|-------------|-------|-------|
| χ_{aa} | 1,70 | -4,20 |
| χ_{ab} | -2,15 | -0,86 |
| χ_{ac} | 0,04 | -2,04 |
| χ_{ba} | -2,15 | -0,86 |
| χ_{bb} | -3,71 | 1,87 |
| χ_{bc} | 1,72 | 0,03 |
| χ_{ca} | 0,04 | -2,04 |
| χ_{cb} | 1,72 | 0,03 |
| χ_{cc} | 2,00 | 2,33 |

3.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.2.1. ESPECTRO DE ROTACIÓN

Una vez terminados los cálculos teóricos se procedió a realizar el experimento. Inicialmente el espectro de rotación de la tienilmetilamina se registró en la región de microondas entre 2 y 8 GHz.

El espectro se obtiene con un espectrómetro de banda ancha de barrido rápido (*chirped-pulsed Fourier transform microwave spectroscopy*, CP-FTMW), que realiza una excitación y detección simultánea de toda la banda de trabajo. La técnica se ha descrito en el apartado 1.3.2.

Se introdujo la muestra en un inyector de calentamiento situado en el interior de la cámara de vacío del espectrómetro (unos 500 μL aproximadamente). Este calentamiento hace que la muestra se vaporice y sea arrastrada por el gas portador, He o Ne, que son inertes y no afectan a la medida. Las moléculas vaporizadas arrastradas por este gas se expanden de forma adiabática en la cámara de vacío a través de la tobera, logrando una “enfriamiento” de las moléculas, al transferirse la mayor parte de su energía interna a cinética. Debido a la expansión, las moléculas en fase gas apenas tienen interacciones entre ellas, con lo que se logra el estudio de sus propiedades aisladas, así como la disminución de la anchura de línea por colisión.

Los tiempos de los pulsos de gas, excitación y detección deben optimizarse para lograr un mejor espectro. Los mejores resultados se obtuvieron para tiempos de excitación de 4 μs , pulsos de gas de 900 μs y tiempos de detección de 40 μs con Neón.

Este proceso da lugar a una señal temporal que se registra en el dominio del tiempo la cual, mediante una transformación de Fourier, nos da la señal del espectro en el dominio de frecuencia.

Este proceso se repitió $1,3 \times 10^6$ veces para obtener el espectro promediado. Estos espectros se superponen y nos dan lugar al espectro final de la molécula que nosotros observamos y analizamos.

A continuación, en las figuras 16 y 17 se muestran imágenes del espectro, la figura 17 está ampliada para que se puedan observar transiciones menos intensas, entre las que se encuentran las líneas de los dos confórmeros. Una vez obtenido el espectro deberemos identificar y asignar las líneas correspondientes a cada isómero y sus especies isotópicas.

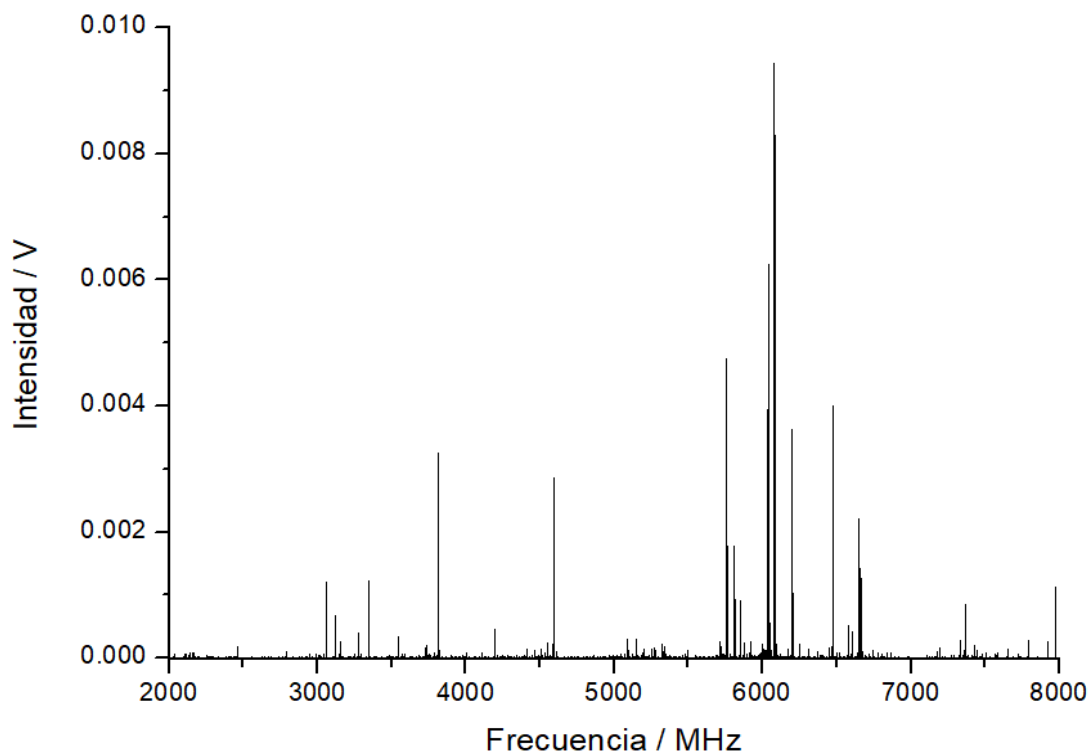


Figura 16. Espectro de la Tienilmetilamina en la región 2-8 GHz (70°C, 1,5 bar, Ne, 1.3×10^6 ciclos).

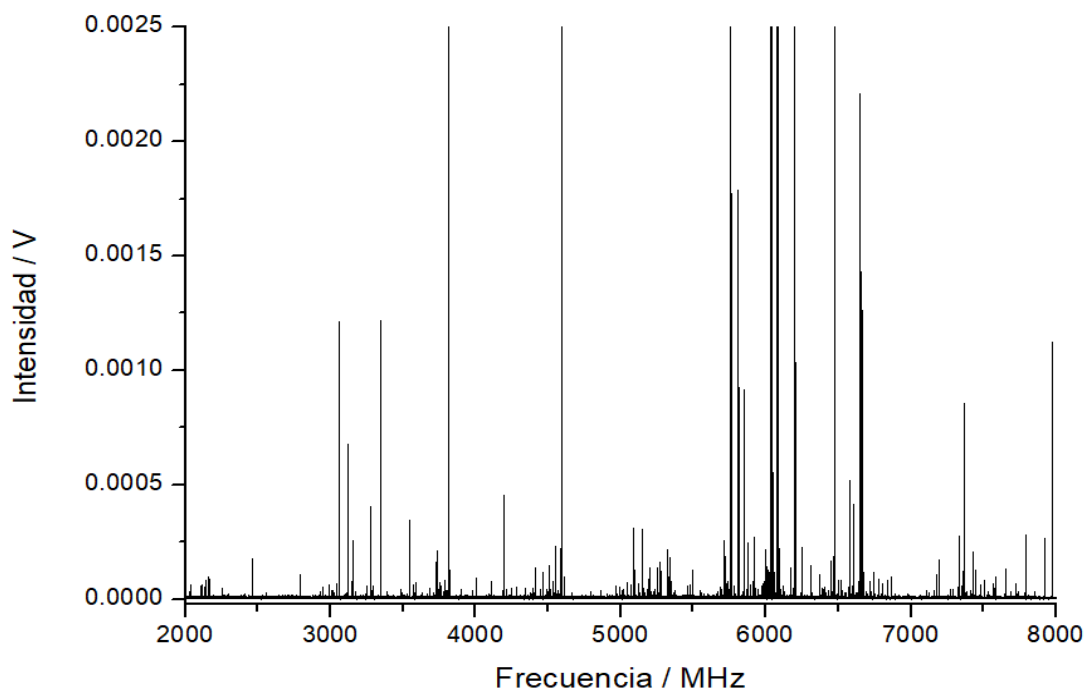


Figura 17. Espectro de la Tienilmetilamina en la región 2-8 GHz con ampliación de la intensidad x4 (70°C, 1,5 bar, Ne, 1.3×10^6 ciclos).

3.2.2. RESULTADOS ESPECTROSCÓPICOS

El análisis del espectro se llevó a cabo empleando inicialmente las predicciones registradas en las tablas 3 y 6. Como la mayor componente del momento dipolar se encuentra dirigida sobre el eje a, se comenzó la asignación de transiciones de tipo μ_a , que son las más intensas, seguidas de las transiciones tipo μ_b y al final las transiciones tipo μ_c .

En el caso de la molécula de Tienilmetilamina solo se logró la observación de transiciones tipo R ($\Delta J = +1: J + 1 \leftarrow J$). En total se lograron medir 133 transiciones para un primer conformero llamado A y 102 transiciones para un segundo conformero B. Estas transiciones se recogen en las tablas A1 y A2 respectivamente en los Anexos. Cada transición de rotación se observó desdoblada en varias componentes hiperfinas por acoplamiento de cuadrupolo nuclear, con números cuánticos J_{K_a, K_c}, F .

A continuación, se muestran en las figuras 18 y 19 las transiciones asociadas a los conformeros 1 y 2, tanto de las especies principales y los isotopólogos, superpuestas con el espectro de rotación en diversas regiones del mismo, para ilustrar el proceso de asignación.

Una vez asignado el espectro de rotación en la región 2-8 GHz, se hicieron medidas adicionales con el espectrómetro de cavidad en la región 8-20 GHz.

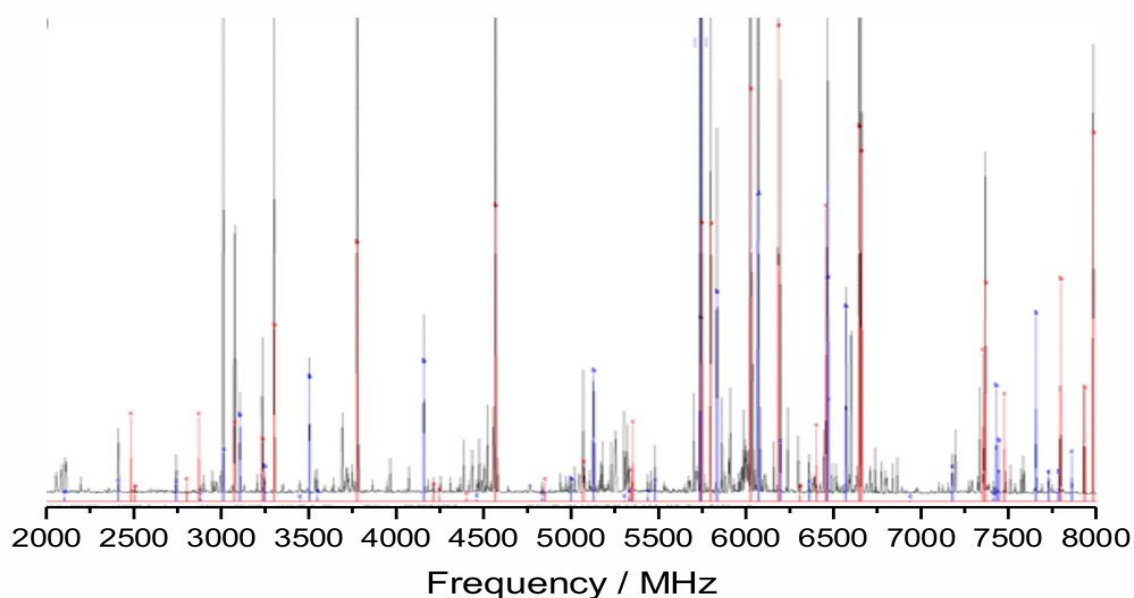


Figura 18. Espectro de la Tienilmetilamina con las transiciones del Conformero 1 (azul) y del Conformero 2 (rojo) en la región de 2-8 GHz (70°C, 1,5 bar, Ne, $1,3 \times 10^6$ ciclos).

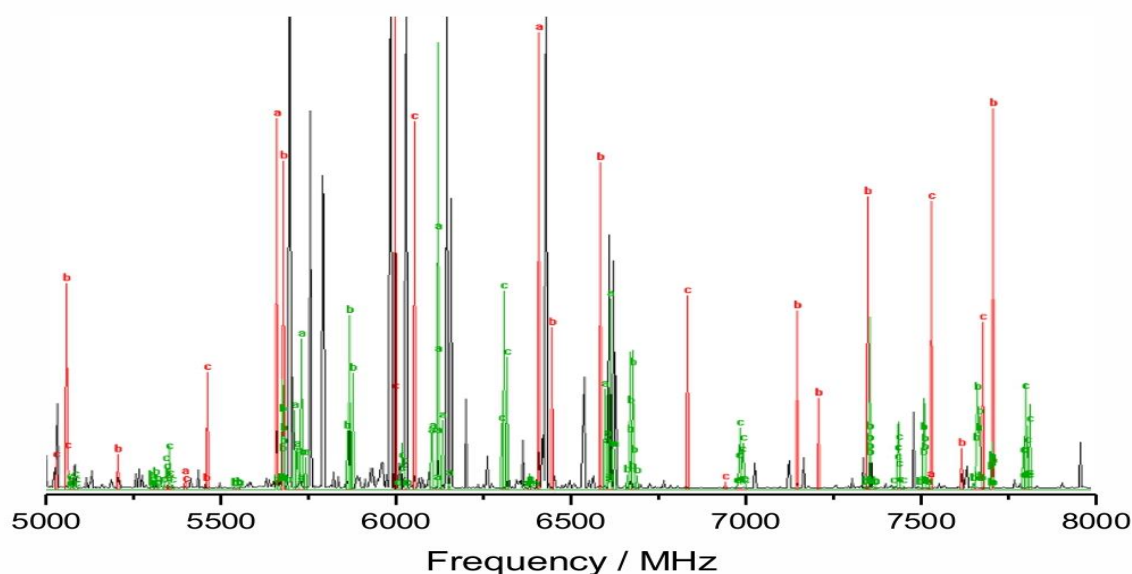


Figura 19. Espectro de la Tienilmetilamina con las transiciones del Confórmero 1 (rojo) y del Confórmero 2 (verde) en la región de 5-8 GHz para el isotópologo ^{34}S (70°C, 1,5 bar, Ne, $1,3 \times 10^6$ ciclos).

El análisis de los datos se llevó a cabo con un Hamiltoniano de rotación semirrígido de Watson, descrito en el apartado 2.1.2., al que se añadió un término de acoplamiento de cuadrupolo nuclear:

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{rot}} + \hat{H}_{\text{distcen}} + \hat{H}_{\text{cuad}} \quad (64)$$

El ajuste de las transiciones del espectro se realizó con el programa SPFIT de Pickett³³.

Con este ajuste no solo logramos obtener las tres constantes de rotación para cada isómero (y más adelante de los isotópologos), sino también las constantes de distorsión centrífuga D_J, D_K, D_{JK} para cada isómero y las constantes de cuadrupolo nuclear. En el caso del acoplamiento de cuadrupolo nuclear se ajustaron solo dos constantes independientes de la diagonal principal, con lo que se obtuvo χ_{aa}, χ_{bb} y χ_{cc} , ya que el tensor tiene traza cero:

$$\chi_{aa} + \chi_{bb} + \chi_{cc} = 0 \quad (65)$$

Los resultados del ajuste para los dos confórmeros encontrados se muestran en las Tablas 8, 9, 10 y 11. Al observar las constantes de rotación experimentales y las predicciones teóricas de las tablas 3 y 6 observamos que el confórmero A corresponde al confórmero 1 y el confórmero B al 2.

La notación de los isotópologos se muestra en la Figura 20.

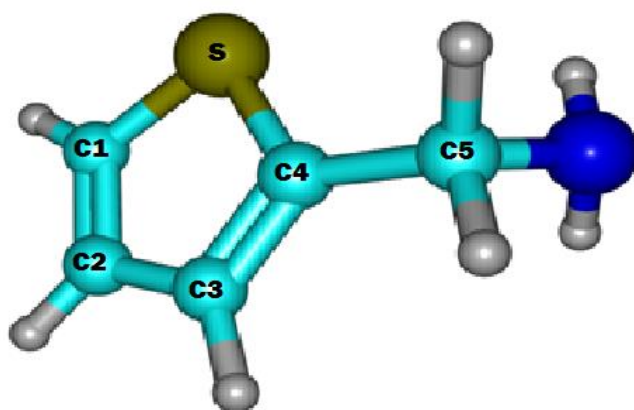


Figura 20. Rotulación empleada para los átomos de carbono para el conformero 1 y para el conformero 2 de TMA.

Tabla 8. Resultados experimentales para la especie principal del conformero A e isotópologo de ^{34}S de TMA.

| Conformero A | Especie principal | ^{34}S |
|--|-------------------|-----------------|
| A/MHz | 4500,3894(13) | 4399,8977(45) |
| B/MHz | 1708,73951(46) | 1705,3565(15) |
| C/MHz | 1348,54072(21) | 1337,4224(14) |
| D_J/KHz | 0,2080(50) | [0,2080] |
| D_{JK}/KHz | 4,798(32) | [4,798] |
| D_K/KHz | -2,69(32) | [-2,69] |
| d_1/KHz | -0,0316(35) | [-0,0316] |
| d_2/KHz | [0,0] | [0,0] |
| $1.5\chi_{aa}/\text{MHz}$ | -5,7452(82) | -5,763(13) |
| $(\chi_{bb} - \chi_{cc})/4/\text{MHz}$ | -0,1110(20) | -0,1116(46) |
| σ/KHz | 9,5 | 7,8 |
| N | 133 | 6 |

Tabla 9. Resultados experimentales para los isotópologos de ^{13}C del conformero A de TMA.

| Conformero A | $^{13}\text{C}(1)$ | $^{13}\text{C}(2)$ | $^{13}\text{C}(3)$ | $^{13}\text{C}(4)$ | $^{13}\text{C}(5)$ |
|--|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| A/MHz | 4495,170(14) | 4453,586(14) | 4423,814(21) | 4493,482(14) | 4506,6(23) |
| B/MHz | 1685,4561(70) | 1690,249(13) | 1707,6506(77) | 1707,2836(70) | 1687,4547(78) |
| C/MHz | 1334,4129(67) | 1333,1953(84) | 1340,7398(74) | 1347,9499(67) | 1335,8874(78) |
| D_J/KHz | [0,2080] | [0,2080] | [0,2080] | [0,2080] | [0,2080] |
| D_{JK}/KHz | [4,798] | [4,798] | [4,798] | [4,798] | [4,798] |
| D_K/KHz | [-2,69] | [-2,69] | [-2,69] | [-2,69] | [-2,69] |
| d_1/KHz | [-0,0316] | [-0,0316] | [-0,0316] | [-0,0316] | [-0,0316] |
| d_2/KHz | [0,0] | [0,0] | [0,0] | [0,0] | [0,0] |
| $1.5\chi_{aa}/\text{MHz}$ | [-5,7452] | [-5,7452] | [-5,7452] | [-5,7452] | [-5,7452] |
| $(\chi_{bb} - \chi_{cc})/4/\text{MHz}$ | [-0,1110] | [-0,1110] | [-0,1110] | [-0,1110] | [-0,1110] |
| σ/KHz | 0,3 | 0,2 | 0,04 | 0,3 | 0,1 |
| N | 6 | 5 | 5 | 6 | 4 |

Tabla 10. Resultados experimentales para la especie principal del conformero B e isotópologo con ^{34}S de TMA.

| Conformero B | Especie principal | ^{34}S |
|---|-------------------|-----------------|
| A/MHz | 4691,6590(32) | 4587,106(38) |
| B/MHz | 1773,13438(42) | 1771,5752(85) |
| C/MHz | 1346,75824(45) | 1337,2370(73) |
| D_J/KHz | 0,1076(81) | [0,1076] |
| D_{JK}/KHz | 2,711(70) | [2,711] |
| D_K/KHz | -1,44(66) | [-1,44] |
| d₁/KHz | (0,0) | [0,0] |
| d₂/KHz | (0,0) | [0,0] |
| 1.5χ_{aa}/MHz | 2,215(15) | [2,215] |
| ($\chi_{bb} - \chi_{cc}$)/4/MHz | -1,1413(34) | [-1,1413] |
| σ/KHz | 11,0 | |
| N | 102 | 3 |

Tabla 11. Resultados experimentales para los isotópologos de ^{13}C del conformero B de TMA.

| Conformero B | $^{13}\text{C}(1)$ | $^{13}\text{C}(2)$ | $^{13}\text{C}(3)$ | $^{13}\text{C}(4)$ | $^{13}\text{C}(5)$ |
|---|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| A/MHz | 4678,552(30) | | 4606,780(30) | | |
| B/MHz | 1750,8927(57) | | 1770,9519(56) | | |
| C/MHz | 1332,2481(53) | | 1338,0943(53) | | |
| D_J/KHz | [0,1076] | [0,1076] | [0,1076] | [0,1076] | [0,1076] |
| D_{JK}/KHz | [2,711] | [2,711] | [2,711] | [2,711] | [2,711] |
| D_K/KHz | [-1,44] | [-1,44] | [-1,44] | [-1,44] | [-1,44] |
| d₁/KHz | [0,0] | [0,0] | [0,0] | [0,0] | [0,0] |
| d₂/KHz | [0,0] | [0,0] | [0,0] | [0,0] | [0,0] |
| 1.5χ_{aa}/MHz | [2,215] | [2,215] | [2,215] | [2,215] | [2,215] |
| ($\chi_{bb} - \chi_{cc}$)/4/MHz | [-1,1413] | [-1,1413] | [-1,1413] | [-1,1413] | [-1,1413] |
| σ/KHz | 0,31 | | 0,16 | | |
| N | 5 | 2 | 5 | 2 | 0 |

Una vez asignadas las especies principales de los conformeros 1 y 2 pasamos a buscar las transiciones correspondientes a los isotópologos monosustituidos de ^{34}S y ^{13}C en abundancia natural (aproximadamente 4,2 y 1,1 %, respectivamente). Para esto se calcularon las constantes de rotación de las especies monosustituidas y las frecuencias del espectro, estimando el desplazamiento en frecuencia para cada isotópologo.

Puesto que el desdoblamiento de cuadrupolo es semejante en los isotópologos se buscaron transiciones con los mismos patrones hiperfinos. Finalmente se ajustaron las transiciones de rotación usando la distorsión centrífuga de la especie principal. Los resultados están en las tablas 8, 9, 10, y 11.

Debido a la menor intensidad de los isotopólogos el número de líneas medidas fue menor. En particular, se pudieron realizar más medidas de especies isotópicas en el confórmero 1, más intenso. Para el confórmero 2 no se pudieron observar algunas de las especies de ^{13}C durante el periodo de TFG.

La asignación de las especies isotópicas se ilustra en las figuras 21 y 22.

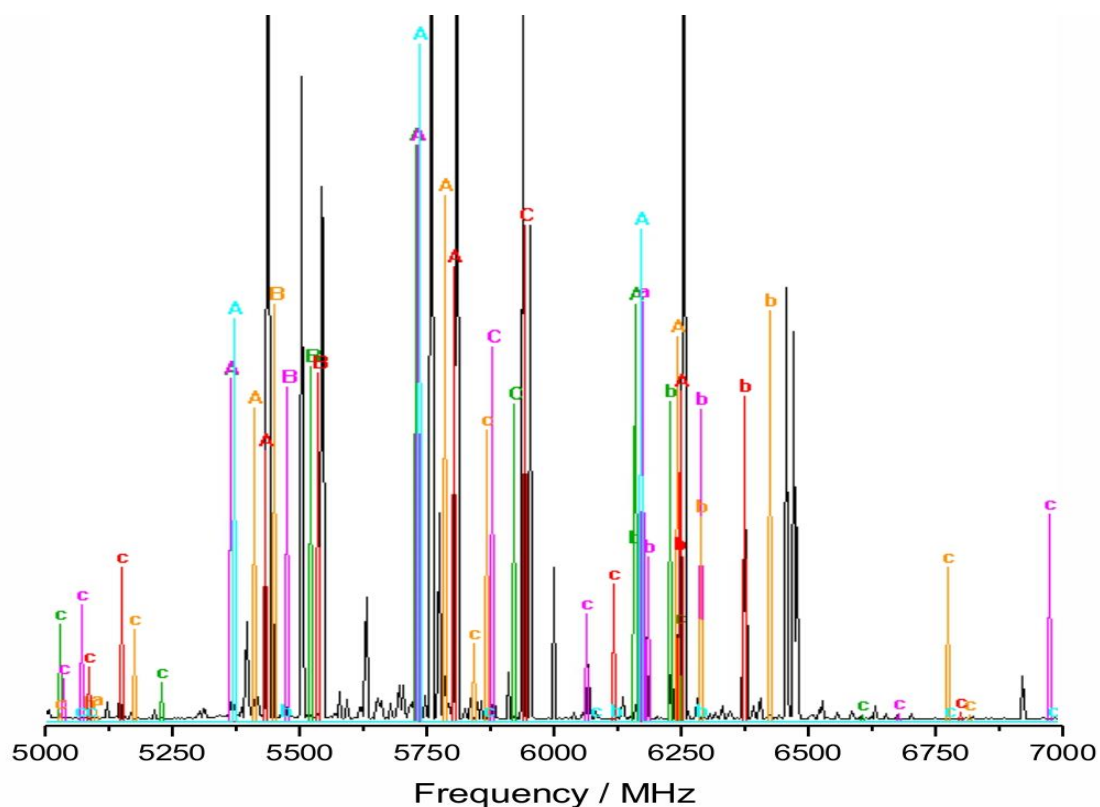


Figura 21. Espectro de la Tienilmetilamina con las transiciones del Confórmero 1 en la región de 5-7 GHz para el ^{13}C ($^{13}\text{C}(1)$ en verde, $^{13}\text{C}(2)$ en morado, $^{13}\text{C}(3)$ en naranja, $^{13}\text{C}(4)$ en rojo y $^{13}\text{C}(5)$ en azul), (70°C, 1,5 bar, Ne, $1,3 \times 10^6$ ciclos).

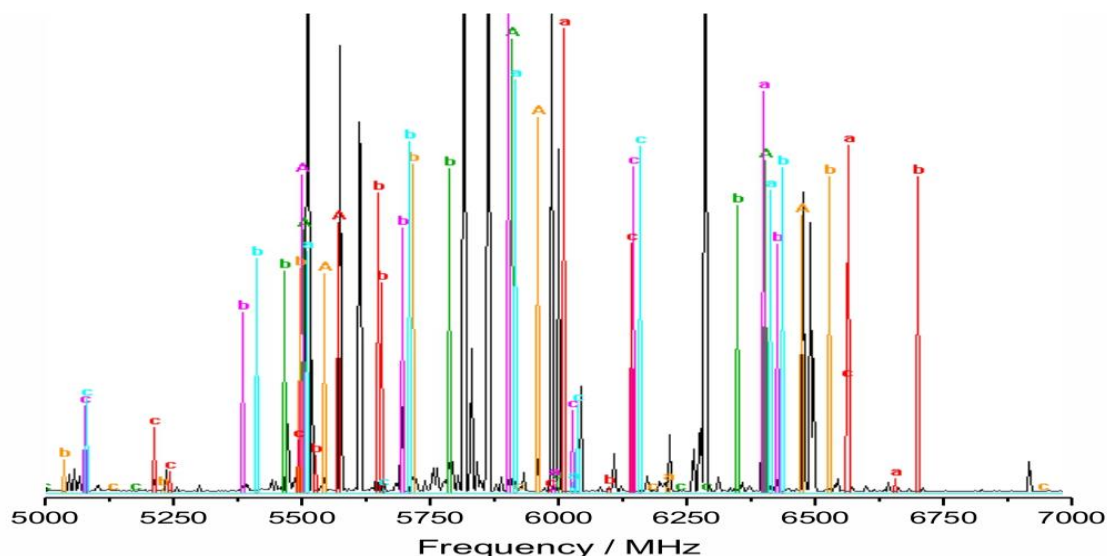


Figura 22. Espectro de la Tienilmetilamina con las transiciones del Conformer 2 en la región de 5-7 GHz para el ^{13}C ($^{13}\text{C}(1)$ en verde, $^{13}\text{C}(2)$ en morado, $^{13}\text{C}(3)$ en naranja, $^{13}\text{C}(4)$ en rojo y $^{13}\text{C}(5)$ en azul), (70°C, 1,5 bar, Ne, $1,3 \times 10^6$ ciclos).

Para comparar la intensidad de las transiciones de un conformero con su isotópologo de ^{34}S observamos a continuación la figura 23 donde se muestra una misma transición del conformero 1 para el componente mayoritario y la especie ^{34}S :

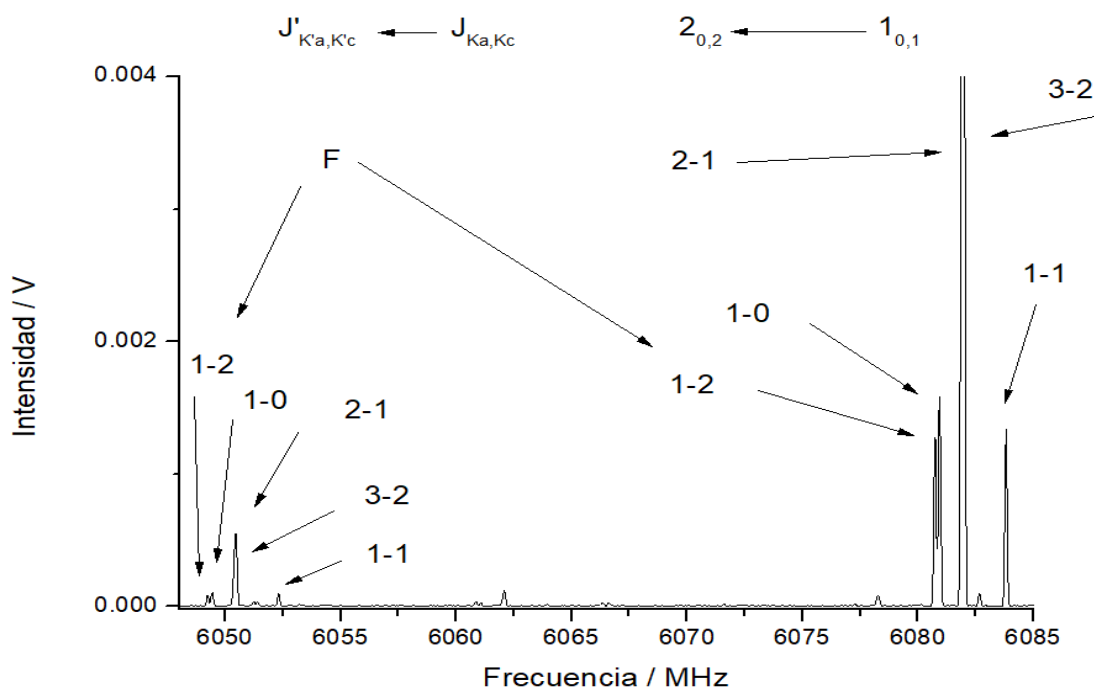


Figura 23. Comparación de la misma transición en el conformero 1 del padre (derecha) y del isotópologo de ^{34}S (izquierda) de TMA, donde se observa el desdoblamiento hiperfino de acoplamiento de cuadrupolo nuclear.

Las transiciones observadas para los isotópologos con ^{34}S y los diversos ^{13}C de ambos conformeros se muestran en las tablas A3, A4, A5, A6, A7 y A8 situadas en los anexos.

3.3 DISCUSIÓN

El espectro de rotación de la tienilmetilamina determina que esta molécula posee en fase gas dos conformeros distintos, como se puede observar en los valores de las constantes de rotación de las tablas 8 y 10. Aunque con los cálculos iniciales con mecánica molecular se observa que podrían existir cuatro conformeros distintos, con cálculos más complejos, B3LYP y MP2, y su comprobación experimental se determina finalmente que solo son estables teóricamente dos de ellos, como se observa en el espectro.

Los dos conformeros observados experimentalmente presentan el grupo amino elevado sobre el plano del anillo aproximadamente 90° y difieren en la orientación del grupo amino.

Energéticamente el conformero 2 es más estable que el 1 con el método MP2 ($\Delta G = 0,6 \text{ kJ mol}^{-1}$). Por el contrario, con el método B3LYP se obtiene que el conformero 1 es más estable que el conformero 2 ($\Delta G = 1,0 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Se puede observar la diferencia de valores en las constantes de rotación experimentales y teóricas en la tabla 12. El método MP2 ofrece una mayor precisión que el método B3LYP para ambos conformeros (el método MP2 ofrece errores relativos comprendidos entre 0,12 y 1,38% mientras que el método B3LYP ofrece errores comprendidos entre 0,68 y 1,53%), aunque los resultados son semejantes.

Tabla 12. Constantes de rotación de los dos conformeros de la tienilmetilamina, comparando los resultados obtenidos experimentalmente con los métodos de cálculo B3LYP y MP2.

| | Conformero 1 | Conformero 2 |
|---------------------|----------------------------|-----------------|
| EXPERIMENTAL | | |
| A/MHz | 4500,3871(19) ^a | 4691,6756(100) |
| B/MHz | 1708,73951(49) | 1773,13422(121) |
| C/MHz | 1348,54048(27) | 1346,75773(119) |
| B3LYP | | |
| A/MHz | 4470,0(0,68%) ^b | 4644,4(1,01%) |
| B/MHz | 1683,1(1,50%) | 1746,0(1,53%) |
| C/MHz | 1329,2(1,44%) | 1331,8(1,11%) |
| MP2 | | |
| A/MHz | 4438,2(1,38%) | 4628,1(1,36%) |
| B/MHz | 1710,7(0,12%) | 1767,9(0,30%) |
| C/MHz | 1352,4(0,29%) | 1351,5(0,35%) |

^aValores experimentales, incluyendo entre paréntesis errores estándar en unidades de la última cifra.

^bValores teóricos, incluyendo entre paréntesis las desviaciones porcentuales relativas con respecto a los valores experimentales.

Las constantes de distorsión centrífuga, que se observan en las tablas 8 y 10, no han sido determinadas en su totalidad (se determinaron 4 constantes en el confórmero 1 y 3 constantes en el confórmero 2). Esto indica que es necesario aumentar el número de medidas experimentales a mayor frecuencia.

En el caso del desdoblamiento de cuadrupolo nuclear fue posible resolver e identificar las diferentes componentes hiperfinas y se determinaron los elementos diagonales del tensor de acoplamiento (Tablas 8 y 10).

4. Conclusiones

Este trabajo ha consistido en un estudio conformacional, estructural y espectroscópico de la molécula de tienilmetilamina, mediante la combinación de datos experimentales del espectro de rotación en la región de microondas con predicciones computacionales, obtenidas mediante métodos de cálculo DFT (B3LYP) y ab initio (MP2).

Los pasos a seguir para la determinación experimental han sido los siguientes:

- Establecimiento de las condiciones experimentales óptimas para el estudio espectroscópico, como la temperatura de vaporización efectiva para la generación del chorro supersónico, la presión de gas portador y voltaje requerido para mantener una temperatura suficiente de calentamiento, entre otras.

- Registro del espectro en la región de microondas de 2 a 20 GHz. Con las condiciones experimentales ya optimizadas, conscientes de la baja intensidad de las líneas espectrales en MW, fue necesario recurrir a la acumulación de un número elevado de espectros ($1,3 \times 10^6$) para obtener una relación señal/ruido aceptable.

- Análisis espectral del espectro de rotación y asignación de dos conformeros de la molécula, empleando el Hamiltoniano de rotación de un rotor semirrígido.

En lo que respecta al trabajo computacional, el procedimiento empleado ha sido el siguiente:

- Búsqueda conformacional empleando métodos de Mecánica Molecular. Esta búsqueda inicial dio lugar a cuatro posibles configuraciones de la molécula, en la que el anillo tienilo y el carbono adyacente permanecen en el mismo plano siempre, siendo el nitrógeno y los hidrógenos del mismo y del carbonilo los que adoptan diferentes posiciones en el espacio.

- Reoptimización geométrica y cálculo de frecuencias de vibración con un método DFT (B3LYP). Esta primera reoptimización geométrica permitió, aparte de obtener los parámetros geométricos (constantes de rotación y distorsión centrífuga, momentos dipolares) obtener también las energías de Gibbs de cada conformero y los valores del momento de cuadrupolo nuclear. Con la información que nos proporciona esta energía se puede establecer un orden de energías relativo.

Aunque con la Mecánica Molecular se había establecido que había cuatro posibles conformeros, con esta reoptimización observamos que dos de los mismos convergen en la misma especie y tienen los mismos valores de las constantes de rotación, con lo que en este punto realmente tenemos tres posibles configuraciones para la molécula.

- Reoptimización geométrica y cálculo de frecuencias de vibración con un método ab initio (MP2). Esta nueva reoptimización permite comparar la precisión de ambos métodos, B3LYP y MP2, a la hora de la determinación estructural y el cálculo de los parámetros geométricos.

Este método ha resultado ser más preciso a la hora de la determinación estructural y de parámetros, además de establecer que dos de los tres posibles conformeros también son el mismo, con lo que finalmente tenemos dos conformeros estables para la tienilmetilamina (como demuestran más tarde los datos experimentales).

Una vez concluido el estudio de los conformeros mayoritarios se procede al estudio de los posibles isotopólogos:

- Con una acumulación numerosa de espectros es posible determinar algunas de las transiciones más intensas que posee los isotopólogos de ^{34}S y de ^{13}C .

- Estas transiciones proporcionan información adicional sobre la estructura espacial de la molécula (enlaces, ángulos y diedros). Gracias a esto podemos conocer con una gran precisión los valores experimentales de los ángulos o las distancias en la molécula.

Los cálculos estructurales no han podido terminarse en el periodo de TFG.

5. Listado de tablas y figuras

| <u>LISTA DE FIGURAS</u> | PAG. |
|---|-------------|
| Figura 1. Fórmula molecular de la tienilmetilamina | 4 |
| Figura 2. Diagrama de correlación de energías del trompo simétrico. | 21 |
| Figura 3. Diagrama de correlación de niveles de energía del trompo asimétrico. | 22 |
| Figura 4. Reglas de transición de las moléculas trompo asimétricas. | 24 |
| Figura 5. Isótopos del Nitrógeno. | 27 |
| Figura 6. Isótopos del Carbono. | 27 |
| Figura 7. Isótopos del Azufre. | 27 |
| Figura 8. Bomba difusora. | 29 |
| Figura 9. Bomba rotativa de doble etapa. | 29 |
| Figura 10. Estructura de un chorro supersónico. | 30 |
| Figura 11. Densidad numérica (dibujo superior, 10^{15} moléculas/cm ³) y temperaturas de rotación (dibujo inferior, K) generales de un chorro supersónico. | 31 |
| Figura 12. Espectrómetro de microondas con transformación de Fourier en chorro supersónico. | 34 |
| Figura 13. Confórmeros iniciales de TMA obtenidos mediante el uso de la mecánica molecular. | 35 |
| Figura 14. Confórmeros de TMA obtenidos mediante la optimización geométrica con el método B3LYP. | 37 |
| Figura 15. Comparación de las estructuras de TMA que han convergido con los métodos B3LYP y MP2. | 40 |
| Figura 16. Espectro de la Tienilmetilamina en la región 2-8 GHz (70°C, 1,5 bar, Ne, 1.3×10^6 ciclos). | 43 |
| Figura 17. Espectro de la Tienilmetilamina en la región 2-8 GHz con ampliación de la intensidad x4 (70°C, 1,5 bar, Ne, 1.3×10^6 ciclos). | 43 |
| Figura 18. Espectro de la Tienilmetilamina con las transiciones del Confórmero 1 (azul) y del Confórmero 2 (rojo) en la región de 2-8 GHz (70°C, 1,5 bar, Ne, 3×10^6 ciclos). | 44 |

| | |
|--|-----------|
| Figura 19. Espectro de la Tienilmetilamina con las transiciones del Confórmero 1 (rojo) y del Confórmero 2 (verde) en la región de 5-8 GHz para el isotópologo ^{34}S (70°C, 1,5 bar, Ne, 3×10^6 ciclos). | 45 |
| Figura 20. Rotulación empleada para los átomos de carbono para el confórmero 1 y para el confórmero 2 de TMA. | 46 |
| Figura 21. Espectro de la Tienilmetilamina con las transiciones del Confórmero 1 en la región de 5-7 GHz para el ^{13}C ($^{13}\text{C}(1)$ en verde, $^{13}\text{C}(2)$ en morado, $^{13}\text{C}(3)$ en naranja, $^{13}\text{C}(4)$ en rojo y $^{13}\text{C}(5)$ en azul), (70°C, 1,5 bar, Ne, $1,3 \times 10^6$ ciclos). | 48 |
| Figura 22. Espectro de la Tienilmetilamina con las transiciones del Confórmero 2 en la región de 5-7 GHz para el ^{13}C ($^{13}\text{C}(1)$ en verde, $^{13}\text{C}(2)$ en morado, $^{13}\text{C}(3)$ en naranja, $^{13}\text{C}(4)$ en rojo y $^{13}\text{C}(5)$ en azul), (70°C, 1,5 bar, Ne, $1,3 \times 10^6$ ciclos). | 49 |
| Figura 23. Comparación de la misma transición en el confórmero 1 del padre (derecha) y del isotópologo de ^{34}S (izquierda) de TMA, donde se observa el desdoblamiento hiperfino de acoplamiento de cuadrupolo nuclear. | 49 |

LISTA DE TABLAS

PAG.

| | |
|---|-----------|
| Tabla 1. Diedros del grupo amino obtenidos para los confórmeros de TMA mediante el uso de la mecánica molecular. | 36 |
| Tabla 2. Diedros obtenidos para el grupo amino para los confórmeros de TMA mediante el uso del modelo de cálculo B3LYP/6-311++G(d,p). | 37 |
| Tabla 3. Resultados de los cálculos B3LYP/6-311++G(d, p) para las cuatro conformaciones predichas de la tienilmetilamina a 1 atm y 298,15 K. | 38 |
| Tabla 4. Valores del tensor de acoplamiento de cuadrupolo nuclear (MHz) obtenidos para las cuatro conformaciones predichas de TMA con el método de cálculo B3LYP/6-311++G(d,p). | 39 |
| Tabla 5. Diedros del grupo amino obtenidos para los confórmeros de TMA mediante el uso del modelo de cálculo MP2. | 40 |
| Tabla 6. Resultados de los cálculos MP2/6-311++G(d, p) para las cuatro conformaciones predichas de la tienilmetilamina a 1 atm y 298,15 K. | 41 |
| Tabla 7. Valores del tensor de acoplamiento de cuadrupolo nuclear (en MHz) obtenidos para las cuatro conformaciones predichas de TMA con el método de cálculo MP2/6-311++G(d,p). | 41 |
| Tabla 8. Resultados experimentales para la especie principal del confórmero A e isotópologo de ^{34}S de TMA. | 46 |
| Tabla 9. Resultados experimentales para los isotópologos de ^{13}C del confórmero A de TMA. | 46 |
| Tabla 10. Resultados experimentales para la especie principal del confórmero B e isotópologo con ^{34}S de TMA. | 47 |

| | |
|--|-----------|
| Tabla 11. Resultados experimentales para los isotopólogos de ^{13}C del conformero B de TMA. | 47 |
| Tabla 12. Constantes de rotación de los dos conformeros de la tienilmetilamina, comparando los resultados obtenidos experimentalmente con los métodos de cálculo B3LYP y MP2. | 50 |

6. Anexos

Tabla A1. Frecuencias observadas de las transiciones de rotación para el confórmero 1de TMA.

| Transición | Nivel de llegada | | | | Nivel de partida | | | | Frecuencia/MHz | Obs-calc/KHz |
|------------|------------------|----------------|----------------|---|------------------|----------------|----------------|---|----------------|--------------|
| | J | K _a | K _c | F | J | K _a | K _c | F | | |
| 1 | 3 | 1 | 3 | 2 | 3 | 0 | 3 | 2 | 2032,9125 | -7,4 |
| 2 | 3 | 1 | 3 | 4 | 3 | 0 | 3 | 4 | 2033,0125 | 5,3 |
| 3 | 3 | 1 | 3 | 3 | 3 | 0 | 3 | 3 | 2033,2625 | 5,7 |
| 4 | 2 | 1 | 2 | 2 | 2 | 0 | 2 | 1 | 2462,5750 | -12,2 |
| 5 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 0 | 2 | 1 | 2463,6500 | -6 |
| 6 | 2 | 1 | 2 | 3 | 2 | 0 | 2 | 3 | 2463,9500 | -9,2 |
| 7 | 2 | 1 | 2 | 2 | 2 | 0 | 2 | 2 | 2464,5000 | -5,3 |
| 8 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 1 | 0 | 2790,1500 | -1 |
| 9 | 1 | 1 | 1 | 2 | 1 | 0 | 1 | 2 | 2791,3625 | -4,4 |
| 10 | 1 | 1 | 1 | 0 | 1 | 0 | 1 | 1 | 2791,7500 | -4 |
| 11 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 1 | 2 | 2791,8750 | 0,3 |
| 12 | 1 | 1 | 1 | 2 | 1 | 0 | 1 | 1 | 2792,5125 | -3,3 |
| 13 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 1 | 1 | 2793,0125 | -11 |
| 14 | 1 | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 3056,3250 | 2,9 |
| 15 | 1 | 0 | 1 | 2 | 0 | 0 | 0 | 1 | 3057,4750 | 4 |
| 16 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 3059,2000 | 5,3 |
| 17 | 1 | 1 | 0 | 1 | 1 | 0 | 1 | 0 | 3150,4625 | 2 |
| 18 | 1 | 1 | 0 | 2 | 1 | 0 | 1 | 2 | 3151,5500 | 6,7 |
| 19 | 1 | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 1 | 1 | 3151,7375 | 6,8 |
| 20 | 1 | 1 | 0 | 1 | 1 | 0 | 1 | 2 | 3152,1750 | -9,1 |
| 21 | 1 | 1 | 0 | 2 | 1 | 0 | 1 | 1 | 3152,7000 | 7,8 |
| 22 | 1 | 1 | 0 | 1 | 1 | 0 | 1 | 1 | 3153,3250 | -8 |
| 23 | 2 | 0 | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 3288,8750 | 0,7 |
| 24 | 2 | 0 | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 2 | 3289,3750 | -7 |
| 25 | 2 | 0 | 2 | 3 | 1 | 1 | 1 | 2 | 3290,6000 | -14,9 |
| 26 | 2 | 0 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 3292,0625 | 0,5 |
| 27 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 0 | 2 | 1 | 3543,2750 | -17,2 |
| 28 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 0 | 2 | 3 | 3543,9875 | 9,9 |
| 29 | 2 | 1 | 1 | 1 | 2 | 0 | 2 | 1 | 3544,1375 | -1,6 |
| 30 | 2 | 1 | 1 | 3 | 2 | 0 | 2 | 3 | 3544,5125 | -9,1 |
| 31 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 0 | 2 | 2 | 3545,2125 | 2,1 |
| 32 | 2 | 1 | 1 | 3 | 2 | 0 | 2 | 2 | 3545,7500 | -4,5 |
| 33 | 2 | 1 | 1 | 1 | 2 | 0 | 2 | 2 | 3546,0500 | -7,3 |
| 34 | 3 | 1 | 2 | 3 | 3 | 0 | 3 | 2 | 4190,9750 | 13,4 |
| 35 | 3 | 1 | 2 | 3 | 3 | 0 | 3 | 4 | 4191,4250 | 14,7 |
| 36 | 3 | 1 | 2 | 2 | 3 | 0 | 3 | 2 | 4192,1625 | 7,2 |
| 37 | 3 | 1 | 2 | 4 | 3 | 0 | 3 | 4 | 4192,2875 | -6,8 |
| 38 | 3 | 1 | 2 | 3 | 3 | 0 | 3 | 3 | 4192,6875 | -4,3 |

| | | | | | | | | | | |
|----|---|---|---|---|---|---|---|---|-----------|-------|
| 39 | 3 | 1 | 2 | 4 | 3 | 0 | 3 | 3 | 4193,5750 | -0,9 |
| 40 | 3 | 1 | 2 | 2 | 3 | 0 | 3 | 3 | 4193,8750 | -10,6 |
| 41 | 4 | 1 | 3 | 5 | 3 | 2 | 2 | 4 | 5022,5625 | 0,3 |
| 42 | 4 | 1 | 3 | 5 | 4 | 0 | 4 | 5 | 5153,0250 | -21,4 |
| 43 | 4 | 1 | 3 | 4 | 4 | 0 | 4 | 4 | 5153,3250 | -0,9 |
| 44 | 5 | 1 | 4 | 6 | 5 | 1 | 5 | 6 | 5351,5375 | 9,6 |
| 45 | 5 | 1 | 4 | 5 | 5 | 1 | 5 | 5 | 5351,6875 | 5,8 |
| 46 | 6 | 2 | 5 | 7 | 6 | 1 | 5 | 7 | 5458,6250 | 16,6 |
| 47 | 6 | 2 | 5 | 5 | 6 | 1 | 5 | 5 | 5458,6250 | 52,2 |
| 48 | 6 | 2 | 5 | 6 | 6 | 1 | 5 | 6 | 5458,8125 | -7,4 |
| 49 | 3 | 0 | 3 | 3 | 2 | 1 | 1 | 3 | 5497,1750 | -14 |
| 50 | 3 | 0 | 3 | 3 | 2 | 1 | 1 | 2 | 5497,7375 | 4,3 |
| 51 | 3 | 0 | 3 | 4 | 2 | 1 | 1 | 3 | 5498,4750 | 4,4 |
| 52 | 3 | 0 | 3 | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 5498,6125 | -4 |
| 53 | 3 | 0 | 3 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 5499,4625 | -0,9 |
| 54 | 2 | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 5753,3750 | -4,6 |
| 55 | 2 | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 2 | 5753,8875 | 0,1 |
| 56 | 2 | 1 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 5754,4125 | -35,9 |
| 57 | 2 | 1 | 2 | 3 | 1 | 1 | 1 | 2 | 5754,5750 | 0,8 |
| 58 | 2 | 1 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 5755,7125 | -5,5 |
| 59 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 5848,0750 | -1,1 |
| 60 | 1 | 1 | 1 | 2 | 0 | 0 | 0 | 1 | 5848,8250 | -12,9 |
| 61 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 5849,3500 | 4,3 |
| 62 | 2 | 0 | 2 | 2 | 1 | 0 | 1 | 2 | 6080,7375 | -11,4 |
| 63 | 2 | 0 | 2 | 1 | 1 | 0 | 1 | 0 | 6080,9375 | -5,9 |
| 64 | 2 | 0 | 2 | 3 | 1 | 0 | 1 | 2 | 6081,9375 | -44,3 |
| 65 | 2 | 0 | 2 | 1 | 1 | 0 | 1 | 1 | 6083,8125 | -3,5 |
| 66 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 6208,0375 | -15,2 |
| 67 | 1 | 1 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 1 | 6209,0125 | -1,7 |
| 68 | 1 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 6209,6500 | -5,1 |
| 69 | 5 | 2 | 4 | 6 | 5 | 1 | 4 | 6 | 6371,0750 | -17,4 |
| 70 | 5 | 2 | 4 | 5 | 5 | 1 | 4 | 5 | 6371,4125 | -2,3 |
| 71 | 2 | 1 | 1 | 2 | 1 | 1 | 0 | 1 | 6473,7625 | -12,6 |
| 72 | 2 | 1 | 1 | 2 | 1 | 1 | 0 | 2 | 6474,4250 | 8,9 |
| 73 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 1 | 6474,6125 | -9,6 |
| 74 | 2 | 1 | 1 | 3 | 1 | 1 | 0 | 2 | 6474,9500 | -10,2 |
| 75 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 6476,2250 | 0,5 |
| 76 | 3 | 0 | 3 | 3 | 2 | 1 | 2 | 3 | 6577,7500 | -1,3 |
| 77 | 3 | 0 | 3 | 3 | 2 | 1 | 2 | 2 | 6578,4375 | -0,6 |
| 78 | 3 | 0 | 3 | 4 | 2 | 1 | 2 | 3 | 6579,0375 | 4,5 |
| 79 | 3 | 0 | 3 | 2 | 2 | 1 | 2 | 2 | 6580,1625 | -5,9 |
| 80 | 4 | 2 | 3 | 3 | 4 | 1 | 3 | 3 | 7180,9125 | 2,5 |
| 81 | 4 | 2 | 3 | 5 | 4 | 1 | 3 | 5 | 7181,0375 | -4,3 |
| 82 | 4 | 2 | 3 | 4 | 4 | 1 | 3 | 4 | 7181,5500 | -4,7 |
| 83 | 5 | 2 | 3 | 6 | 5 | 1 | 4 | 6 | 7428,5500 | -20,1 |

| | | | | | | | | | | |
|-----|---|---|---|---|---|---|---|---|------------|------|
| 84 | 5 | 2 | 3 | 5 | 5 | 1 | 4 | 5 | 7428,9125 | 4,5 |
| 85 | 6 | 2 | 4 | 6 | 6 | 1 | 5 | 6 | 7443,8625 | -6,6 |
| 86 | 4 | 2 | 2 | 3 | 4 | 1 | 3 | 3 | 7653,9000 | -10 |
| 87 | 4 | 2 | 2 | 5 | 4 | 1 | 3 | 5 | 7654,0500 | 5,6 |
| 88 | 4 | 2 | 2 | 4 | 4 | 1 | 3 | 4 | 7654,5625 | -4,1 |
| 89 | 3 | 2 | 2 | 3 | 3 | 1 | 2 | 4 | 7855,7250 | 2,7 |
| 90 | 3 | 2 | 2 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 7856,6000 | -6,3 |
| 91 | 3 | 1 | 3 | 2 | 2 | 0 | 2 | 1 | 11075,6769 | 1,2 |
| 92 | 3 | 1 | 3 | 4 | 2 | 0 | 2 | 3 | 11076,0064 | 7 |
| 93 | 3 | 1 | 3 | 3 | 2 | 0 | 2 | 2 | 11076,2031 | 2,8 |
| 94 | 4 | 1 | 4 | 4 | 3 | 1 | 3 | 3 | 11448,4506 | 0,3 |
| 95 | 4 | 1 | 4 | 3 | 3 | 1 | 3 | 2 | 11448,5492 | 0 |
| 96 | 4 | 1 | 4 | 5 | 3 | 1 | 3 | 4 | 11448,6063 | 1 |
| 97 | 4 | 0 | 4 | 3 | 3 | 0 | 3 | 2 | 11917,4218 | 0,3 |
| 98 | 4 | 0 | 4 | 4 | 3 | 0 | 3 | 3 | 11917,4986 | 0 |
| 99 | 4 | 0 | 4 | 5 | 3 | 0 | 3 | 4 | 11917,5331 | 0,9 |
| 100 | 4 | 2 | 3 | 5 | 3 | 2 | 2 | 4 | 12203,6062 | 2,2 |
| 101 | 4 | 2 | 2 | 5 | 3 | 2 | 1 | 4 | 12515,0807 | -0,1 |
| 102 | 4 | 1 | 3 | 4 | 3 | 1 | 2 | 3 | 12878,1331 | 0,4 |
| 103 | 4 | 1 | 3 | 5 | 3 | 1 | 2 | 4 | 12878,2844 | 0,1 |
| 104 | 5 | 0 | 5 | 5 | 4 | 1 | 4 | 4 | 13136,9096 | 1,6 |
| 105 | 5 | 0 | 5 | 6 | 4 | 1 | 4 | 5 | 13137,0589 | -3,2 |
| 106 | 4 | 1 | 4 | 3 | 3 | 0 | 3 | 2 | 13481,4634 | -5,7 |
| 107 | 4 | 1 | 4 | 5 | 3 | 0 | 3 | 4 | 13481,6180 | 5,5 |
| 108 | 4 | 1 | 4 | 4 | 3 | 0 | 3 | 3 | 13481,7068 | -0,1 |
| 109 | 5 | 1 | 5 | 5 | 4 | 1 | 4 | 4 | 14260,9741 | -0,2 |
| 110 | 5 | 1 | 5 | 4 | 4 | 1 | 4 | 3 | 14261,0148 | 0,6 |
| 111 | 5 | 1 | 5 | 6 | 4 | 1 | 4 | 5 | 14261,0609 | 0,7 |
| 112 | 5 | 0 | 5 | 4 | 4 | 0 | 4 | 3 | 14701,0787 | 1 |
| 113 | 5 | 0 | 5 | 5 | 4 | 0 | 4 | 4 | 14701,1153 | -1 |
| 114 | 5 | 0 | 5 | 6 | 4 | 0 | 4 | 5 | 14701,1436 | 1,2 |
| 115 | 5 | 2 | 4 | 5 | 4 | 2 | 3 | 4 | 15213,3941 | -4,4 |
| 116 | 5 | 2 | 4 | 6 | 4 | 2 | 3 | 5 | 15213,6690 | -3,4 |
| 117 | 5 | 2 | 4 | 4 | 4 | 2 | 3 | 3 | 15213,6985 | -1,7 |
| 118 | 5 | 2 | 3 | 5 | 4 | 2 | 2 | 4 | 15797,8820 | 2,2 |
| 119 | 5 | 2 | 3 | 6 | 4 | 2 | 2 | 5 | 15798,1470 | -0,6 |
| 120 | 5 | 2 | 3 | 4 | 4 | 2 | 2 | 3 | 15798,1780 | 3,2 |
| 121 | 5 | 1 | 5 | 4 | 4 | 0 | 4 | 3 | 15825,0579 | -3,8 |
| 122 | 5 | 1 | 5 | 6 | 4 | 0 | 4 | 5 | 15825,1357 | -4,7 |
| 123 | 5 | 1 | 4 | 5 | 4 | 1 | 3 | 4 | 16023,5385 | 0 |
| 124 | 5 | 1 | 4 | 4 | 4 | 1 | 3 | 3 | 16023,5855 | 2 |
| 125 | 5 | 1 | 4 | 6 | 4 | 1 | 3 | 5 | 16023,6217 | -0,1 |
| 126 | 6 | 0 | 6 | 6 | 5 | 1 | 5 | 5 | 16288,7494 | -0,8 |
| 127 | 6 | 0 | 6 | 7 | 5 | 1 | 5 | 6 | 16288,8408 | 0 |
| 128 | 6 | 1 | 6 | 6 | 5 | 1 | 5 | 5 | 17048,7647 | 0,4 |

| | | | | | | | | | | |
|-----|---|---|---|---|---|---|---|---|------------|------|
| 129 | 6 | 1 | 6 | 5 | 5 | 1 | 5 | 4 | 17048,7848 | 1,8 |
| 130 | 6 | 1 | 6 | 7 | 5 | 1 | 5 | 6 | 17048,8194 | 1,1 |
| 131 | 6 | 0 | 6 | 5 | 5 | 0 | 5 | 4 | 17412,7941 | -1,7 |
| 132 | 6 | 0 | 6 | 6 | 5 | 0 | 5 | 5 | 17412,8165 | 0 |
| 133 | 6 | 0 | 6 | 7 | 5 | 0 | 5 | 6 | 17412,8418 | 2,9 |

Tabla A2. Frecuencias observadas de las transiciones de rotación para el Confórmero 2 de TMA.

| Transición | Nivel de llegada | | | | Nivel de partida | | | | Frecuencia/MHz | Obs-calc/KHz |
|------------|------------------|----------------|----------------|---|------------------|----------------|----------------|---|----------------|--------------|
| | J | K _a | K _c | F | J | K _a | K _c | F | | |
| 1 | 2 | 1 | 2 | 3 | 2 | 0 | 2 | 3 | 2535,7225 | 5,1 |
| 2 | 3 | 1 | 2 | 4 | 3 | 1 | 3 | 4 | 2555,1203 | 19,3 |
| 3 | 3 | 1 | 2 | 3 | 3 | 1 | 3 | 3 | 2556,6464 | 28,9 |
| 4 | 1 | 1 | 1 | 2 | 1 | 0 | 1 | 2 | 2918,7747 | 28 |
| 5 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 3119,1503 | -3,4 |
| 6 | 1 | 0 | 1 | 2 | 0 | 0 | 0 | 1 | 3119,8187 | 0,3 |
| 7 | 1 | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 3120,2711 | 9,7 |
| 8 | 4 | 1 | 3 | 3 | 4 | 1 | 4 | 3 | 4243,6528 | 18,7 |
| 9 | 4 | 1 | 3 | 5 | 4 | 1 | 4 | 5 | 4244,0428 | 14,1 |
| 10 | 4 | 1 | 3 | 4 | 4 | 1 | 4 | 4 | 4245,5729 | 9,9 |
| 11 | 6 | 2 | 5 | 6 | 6 | 1 | 5 | 6 | 5363,708 | 18,8 |
| 12 | 6 | 2 | 5 | 7 | 6 | 1 | 5 | 7 | 5364,4149 | 2,5 |
| 13 | 6 | 2 | 5 | 5 | 6 | 1 | 5 | 5 | 5364,5648 | 30,2 |
| 14 | 3 | 0 | 3 | 3 | 2 | 1 | 1 | 2 | 5373,7966 | 8,5 |
| 15 | 3 | 0 | 3 | 4 | 2 | 1 | 1 | 3 | 5374,5054 | -20,1 |
| 16 | 2 | 1 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 5812,2679 | -4,7 |
| 17 | 2 | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 2 | 5812,8638 | 3,9 |
| 18 | 2 | 1 | 2 | 3 | 1 | 1 | 1 | 2 | 5813,3583 | 2,1 |
| 19 | 2 | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 5813,7703 | 4,1 |
| 20 | 2 | 1 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 5814,5417 | 3,1 |
| 21 | 2 | 0 | 2 | 1 | 1 | 0 | 1 | 1 | 6195,7355 | -0,1 |
| 22 | 2 | 0 | 2 | 3 | 1 | 0 | 1 | 2 | 6196,3698 | -15,5 |
| 23 | 2 | 0 | 2 | 1 | 1 | 0 | 1 | 0 | 6196,8219 | -21,2 |
| 24 | 5 | 1 | 4 | 4 | 5 | 1 | 5 | 4 | 6318,4782 | -26,3 |
| 25 | 5 | 1 | 4 | 6 | 5 | 1 | 5 | 6 | 6318,807 | -7,6 |
| 26 | 5 | 1 | 4 | 5 | 5 | 1 | 5 | 5 | 6320,333 | -3,4 |
| 27 | 5 | 2 | 4 | 5 | 5 | 1 | 4 | 5 | 6410,765 | -0,3 |
| 28 | 5 | 2 | 4 | 6 | 5 | 1 | 4 | 6 | 6411,594 | 5 |
| 29 | 1 | 1 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 1 | 6464,7204 | 7,6 |
| 30 | 1 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 6465,1863 | 10,3 |
| 31 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 1 | 6665,0194 | 11,3 |
| 32 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 2 | 6665,516 | 44,8 |

| | | | | | | | | | | |
|----|---|---|---|---|---|---|---|---|------------|-------|
| 33 | 2 | 1 | 1 | 3 | 1 | 1 | 0 | 2 | 6666,0205 | 9,8 |
| 34 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 6666,1681 | 2 |
| 35 | 2 | 1 | 1 | 2 | 1 | 1 | 0 | 1 | 6666,5247 | 6,1 |
| 36 | 2 | 1 | 1 | 2 | 1 | 1 | 0 | 2 | 6666,991 | 9,3 |
| 37 | 4 | 2 | 3 | 4 | 4 | 1 | 3 | 4 | 7352,8639 | -12 |
| 38 | 4 | 2 | 3 | 5 | 4 | 1 | 3 | 5 | 7353,7919 | -16,7 |
| 39 | 4 | 2 | 3 | 3 | 4 | 1 | 3 | 3 | 7354,0309 | -17,7 |
| 40 | 3 | 1 | 3 | 2 | 2 | 1 | 2 | 1 | 8694,1012 | 8,7 |
| 41 | 3 | 1 | 3 | 4 | 2 | 1 | 2 | 3 | 8694,2213 | 0,8 |
| 42 | 3 | 1 | 3 | 3 | 2 | 1 | 2 | 2 | 8694,2952 | 1 |
| 43 | 3 | 0 | 3 | 3 | 2 | 0 | 2 | 2 | 9188,9095 | 2,7 |
| 44 | 3 | 0 | 3 | 4 | 2 | 0 | 2 | 3 | 9189,0489 | 3,6 |
| 45 | 3 | 0 | 3 | 2 | 2 | 0 | 2 | 1 | 9189,1744 | 4,2 |
| 46 | 3 | 1 | 2 | 4 | 2 | 1 | 1 | 3 | 9970,526 | 6,9 |
| 47 | 3 | 1 | 2 | 3 | 2 | 1 | 1 | 2 | 9970,6481 | 6 |
| 48 | 4 | 0 | 4 | 3 | 3 | 1 | 3 | 2 | 10029,2663 | 8,2 |
| 49 | 4 | 0 | 4 | 5 | 3 | 1 | 3 | 4 | 10029,4273 | 6,7 |
| 50 | 4 | 0 | 4 | 4 | 3 | 1 | 3 | 3 | 10029,9058 | 8,3 |
| 51 | 3 | 1 | 3 | 3 | 2 | 0 | 2 | 2 | 11229,1423 | -0,7 |
| 52 | 3 | 1 | 3 | 4 | 2 | 0 | 2 | 3 | 11229,9371 | -0,7 |
| 53 | 3 | 1 | 3 | 2 | 2 | 0 | 2 | 1 | 11230,2901 | -2,6 |
| 54 | 4 | 1 | 4 | 4 | 3 | 1 | 3 | 3 | 11547,7212 | -0,6 |
| 55 | 4 | 1 | 4 | 5 | 3 | 1 | 3 | 4 | 11547,7254 | 0,3 |
| 56 | 4 | 0 | 4 | 4 | 3 | 0 | 3 | 3 | 12070,1354 | 1,5 |
| 57 | 4 | 0 | 4 | 5 | 3 | 0 | 3 | 4 | 12070,3138 | 0,5 |
| 58 | 4 | 0 | 4 | 3 | 3 | 0 | 3 | 2 | 12070,3811 | 0,5 |
| 59 | 4 | 2 | 2 | 3 | 3 | 2 | 1 | 2 | 12854,58 | -15,4 |
| 60 | 4 | 2 | 2 | 5 | 3 | 2 | 1 | 4 | 12854,6525 | -13,1 |
| 61 | 4 | 2 | 2 | 4 | 3 | 2 | 1 | 3 | 12855,0207 | -10,9 |
| 62 | 4 | 1 | 3 | 5 | 3 | 1 | 2 | 4 | 13236,6499 | -2,9 |
| 63 | 4 | 1 | 3 | 4 | 3 | 1 | 2 | 3 | 13236,6655 | -1,8 |
| 64 | 4 | 1 | 3 | 3 | 3 | 1 | 2 | 2 | 13236,7476 | -3 |
| 65 | 5 | 0 | 5 | 4 | 4 | 1 | 4 | 3 | 13322,4776 | 11,1 |
| 66 | 5 | 0 | 5 | 6 | 4 | 1 | 4 | 5 | 13322,5531 | 4,2 |
| 67 | 5 | 0 | 5 | 5 | 4 | 1 | 4 | 4 | 13322,8482 | 5,9 |
| 68 | 4 | 1 | 4 | 4 | 3 | 0 | 3 | 3 | 13587,9534 | -4,8 |
| 69 | 4 | 1 | 4 | 5 | 3 | 0 | 3 | 4 | 13588,6129 | -4,8 |
| 70 | 4 | 1 | 4 | 3 | 3 | 0 | 3 | 2 | 13588,8057 | -3,4 |
| 71 | 5 | 1 | 5 | 5 | 4 | 1 | 4 | 4 | 14370,3741 | 1 |
| 72 | 5 | 1 | 5 | 6 | 4 | 1 | 4 | 5 | 14370,4077 | 2,6 |
| 73 | 5 | 0 | 5 | 5 | 4 | 0 | 4 | 4 | 14840,6659 | -0,7 |
| 74 | 5 | 0 | 5 | 6 | 4 | 0 | 4 | 5 | 14840,8525 | -0,8 |
| 75 | 5 | 0 | 5 | 4 | 4 | 0 | 4 | 3 | 14840,8941 | -0,8 |
| 76 | 2 | 2 | 1 | 2 | 1 | 1 | 0 | 1 | 15420,9533 | 2,5 |

| | | | | | | | | | | |
|-----|---|---|---|---|---|---|---|---|------------|-------|
| 77 | 2 | 2 | 1 | 3 | 1 | 1 | 0 | 2 | 15421,888 | -0,5 |
| 78 | 5 | 2 | 4 | 4 | 4 | 2 | 3 | 3 | 15502,9382 | -29,2 |
| 79 | 5 | 2 | 4 | 6 | 4 | 2 | 3 | 5 | 15502,9625 | -8,7 |
| 80 | 5 | 2 | 4 | 5 | 4 | 2 | 3 | 4 | 15503,0267 | -9,2 |
| 81 | 5 | 1 | 5 | 5 | 4 | 0 | 4 | 4 | 15888,1939 | -3,5 |
| 82 | 5 | 1 | 5 | 6 | 4 | 0 | 4 | 5 | 15888,7048 | -4,7 |
| 83 | 5 | 1 | 5 | 4 | 4 | 0 | 4 | 3 | 15888,8139 | -3,4 |
| 84 | 2 | 2 | 0 | 3 | 1 | 1 | 1 | 2 | 15891,408 | 6,9 |
| 85 | 2 | 2 | 0 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 15891,9372 | 2 |
| 86 | 5 | 1 | 4 | 5 | 4 | 1 | 3 | 4 | 16445,1586 | 12 |
| 87 | 5 | 1 | 4 | 6 | 4 | 1 | 3 | 5 | 16445,1829 | -8 |
| 88 | 5 | 1 | 4 | 4 | 4 | 1 | 3 | 3 | 16445,2519 | -7,3 |
| 89 | 6 | 0 | 6 | 5 | 5 | 1 | 5 | 4 | 16484,5777 | 4,9 |
| 90 | 6 | 0 | 6 | 7 | 5 | 1 | 5 | 6 | 16484,6214 | 5,9 |
| 91 | 6 | 0 | 6 | 6 | 5 | 1 | 5 | 5 | 16484,7774 | 2,7 |
| 92 | 6 | 1 | 6 | 6 | 5 | 1 | 5 | 5 | 17162,3351 | -8 |
| 93 | 6 | 1 | 6 | 5 | 5 | 1 | 5 | 4 | 17162,3822 | 3,5 |
| 94 | 6 | 1 | 6 | 7 | 5 | 1 | 5 | 6 | 17162,3941 | 6,9 |
| 95 | 6 | 0 | 6 | 6 | 5 | 0 | 5 | 5 | 17532,308 | 2,5 |
| 96 | 6 | 0 | 6 | 7 | 5 | 0 | 5 | 6 | 17532,4735 | 1,7 |
| 97 | 3 | 2 | 2 | 3 | 2 | 1 | 1 | 2 | 18114,4084 | -7,5 |
| 98 | 3 | 2 | 2 | 4 | 2 | 1 | 1 | 3 | 18115,3808 | -5,9 |
| 99 | 3 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 18115,9197 | -6,3 |
| 100 | 6 | 1 | 6 | 6 | 5 | 0 | 5 | 5 | 18209,8793 | 5,3 |
| 101 | 6 | 1 | 6 | 7 | 5 | 0 | 5 | 6 | 18210,2476 | 4,2 |
| 102 | 6 | 1 | 6 | 5 | 5 | 0 | 5 | 4 | 18210,3021 | 1,1 |

Tabla A3. Frecuencias observadas en las transiciones más intensas del ^{34}S para el conformero 1 de TMA.

| Transición | Nivel de llegada | | | | Nivel de partida | | | | Frecuencia/MHz |
|------------|------------------|-------|-------|-----|------------------|-------|-------|-----|----------------|
| | J | K_a | K_c | F | J | K_a | K_c | F | |
| 1 | 1 | 0 | 1 | 2 | 0 | 0 | 0 | 1 | 3042,3543 |
| 2 | 2 | 1 | 2 | 3 | 1 | 1 | 1 | 2 | 5716,5743 |
| 3 | 1 | 1 | 1 | 2 | 0 | 0 | 0 | 1 | 5738,6322 |
| 4 | 2 | 0 | 2 | 3 | 1 | 0 | 1 | 2 | 6049,1437 |
| 5 | 1 | 1 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 1 | 6106,5682 |
| 6 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 6453,7431 |

Tabla A4. Frecuencias observadas en las transiciones más intensas del ^{34}S para el confórmero 2 de TMA.

| Transición | Nivel de llegada | | | | Nivel de partida | | | | Frecuencia/MHz |
|------------|------------------|----------------------|----------------------|----------|------------------|----------------------|----------------------|----------|----------------|
| | <i>J</i> | <i>K_a</i> | <i>K_c</i> | <i>F</i> | <i>J</i> | <i>K_a</i> | <i>K_c</i> | <i>F</i> | |
| 1 | 2 | 1 | 1 | 3 | 2 | 0 | 2 | 3 | 3730,5375 |
| 2 | 3 | 1 | 2 | 4 | 3 | 0 | 3 | 4 | 4533,6498 |
| 3 | 2 | 0 | 2 | 3 | 1 | 0 | 1 | 2 | 6171,1375 |

Tabla A5. Frecuencias observadas en las transiciones más intensas del ^{13}C para el confórmero 1 de TMA.

| Transición | Nivel de llegada | | | | Nivel de partida | | | | Frecuencia/MHz | | |
|------------|------------------|----------------------|----------------------|----------|------------------|----------------------|----------------------|----------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | <i>J</i> | <i>K_a</i> | <i>K_c</i> | <i>F</i> | <i>J</i> | <i>K_a</i> | <i>K_c</i> | <i>F</i> | $^{13}\text{C}(1)$ | $^{13}\text{C}(2)$ | $^{13}\text{C}(3)$ |
| 1 | 1 | 0 | 1 | 2 | 0 | 0 | 0 | 1 | 3020,3125 | 3023,3625 | 3048,5625 |
| 2 | 2 | 1 | 2 | 3 | 1 | 1 | 1 | 2 | 5688,7505 | 5690,2503 | 5730,1250 |
| 3 | 1 | 1 | 1 | 2 | 0 | 0 | 0 | 1 | 5829,2040 | 5786,5000 | 5764,4625 |
| 4 | 2 | 0 | 2 | 3 | 1 | 0 | 1 | 2 | 6009,3375 | 6014,4875 | 6062,0750 |
| 5 | 1 | 1 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 1 | 6180,7957 | 6143,9125 | - |
| 6 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 6391,8750 | - | 6465,1875 |

Tabla A6. Frecuencias observadas en las transiciones más intensas del ^{13}C para el confórmero 1 de TMA.

| Transición | Nivel de llegada | | | | Nivel de partida | | | | Frecuencia/MHz | |
|------------|------------------|----------------------|----------------------|----------|------------------|----------------------|----------------------|----------|--------------------|--------------------|
| | <i>J</i> | <i>K_a</i> | <i>K_c</i> | <i>F</i> | <i>J</i> | <i>K_a</i> | <i>K_c</i> | <i>F</i> | $^{13}\text{C}(4)$ | $^{13}\text{C}(5)$ |
| 1 | 1 | 0 | 1 | 2 | 0 | 0 | 0 | 1 | 3055,6625 | 3023,3500 |
| 2 | 2 | 1 | 2 | 3 | 1 | 1 | 1 | 2 | 5751,2500 | 5695,3750 |
| 3 | 1 | 1 | 1 | 2 | 0 | 0 | 0 | 1 | 5841,0500 | - |
| 4 | 2 | 0 | 2 | 3 | 1 | 0 | 1 | 2 | 6078,2875 | 6015,8875 |
| 5 | 1 | 1 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 1 | 6200,9375 | - |
| 6 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 6470,9375 | 6399,7625 |

Tabla A7. Frecuencias observadas en las transiciones más intensas del ^{13}C para el confórmero 2 de TMA.

| Transición | Nivel de llegada | | | | Nivel de partida | | | | Frecuencia/MHz | | |
|------------|------------------|-------|-------|-----|------------------|-------|-------|-----|--------------------|--------------------|--------------------|
| | J | K_a | K_c | F | J | K_a | K_c | F | $^{13}\text{C}(1)$ | $^{13}\text{C}(2)$ | $^{13}\text{C}(3)$ |
| 1 | 2 | 1 | 1 | 3 | 2 | 0 | 2 | 3 | 3806,6184 | - | 3747,2125 |
| 2 | 3 | 1 | 2 | 4 | 3 | 0 | 3 | 4 | 4571,2250 | - | 4546,3125 |
| 3 | 2 | 1 | 2 | 3 | 1 | 1 | 1 | 2 | 5747,8825 | 5742,8750 | 5785,4125 |
| 4 | 2 | 0 | 2 | 3 | 1 | 0 | 1 | 2 | 6123,9375 | 6118,3375 | 6171,9500 |
| 5 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 6585,2000 | - | 6651,9875 |

Tabla A8. Frecuencias observadas en las transiciones más intensas del ^{13}C para el confórmero 2 de TMA.

| Transición | Nivel de llegada | | | | Nivel de partida | | | | Frecuencia/MHz | |
|------------|------------------|-------|-------|-----|------------------|-------|-------|-----|--------------------|--------------------|
| | J | K_a | K_c | F | J | K_a | K_c | F | $^{13}\text{C}(4)$ | $^{13}\text{C}(5)$ |
| 1 | 2 | 1 | 1 | 3 | 2 | 0 | 2 | 3 | - | - |
| 2 | 3 | 1 | 2 | 4 | 3 | 0 | 3 | 4 | 4588,7250 | - |
| 3 | 2 | 1 | 2 | 3 | 1 | 1 | 1 | 2 | 5809,4250 | - |
| 4 | 2 | 0 | 2 | 3 | 1 | 0 | 1 | 2 | - | - |
| 5 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | - | - |

7. Referencias

- ¹ P.Gawrys, D.Boudinet, A.Kornet, D.Djurado, S.Pouget, J.M.Verilhac, M.Zagorska, A.Prom. "Organic semiconductors for field-effect transistors (FETs): tuning of spectroscopic, electrochemical, electronic and structural properties of naphthalene bisimides via substituents containing alkylthienyl moieties" *J. Mat. Chem.*, 2010, 10, 1821-2040.
- ² G.L.Grunewald, M.R.Seim, S.R.Bhat, M.E.Wilson, K.R.Criscione. "Synthesis of 4,5,6,7-tetrahydrothieno[3,2-c]pyridines and comparison with their isosteric 1,2,3,4-tetrahydroisoquinolines as inhibitors of phenylethanolamine *N*-methyltransferase" *Bioorg. Med. Chem.*, 2008, 16, 542-559.
- ³ Y.L.Gol'dfarb, E.A.Krasnyanskaya, B.P.Fabrichnyi. "Preparation of primary aliphatic and alicyclic amines from thiophene derivatives" *Bull. Acad. Sciences URSS, Division of chemical science*, 1962, 11, 1731-1740.
- ⁴ S.Y.Jin, C.Y.Wu, C.S.Lee, A.Datta, W.S.Hwang. "Endo and exo cyclometallated iron carbonyl complexes derived from *N*-(*N'*-methyl-2-pyrrolylmethylidene)-2-thienylmethylamine" *J. Organom. Chem.*, 2004, 689, 3173-3183.
- ⁵ W.S.Hwang, D.L.Wang, S.T.Hsu, L.K.Liu. "Silver(I) Complexes of Schiff Bases Derived from Thiophene-2,5-dicarboxaldehyde and Furan-2,5-dicarboxaldehyde" *J. Chin. Chem. Soc.*, 2013, 45, 269-275.
- ⁶ A.M.Atria, R.F.Baggio, N.Espinosa, M.T.Garland, J.Manzur, Y.Moreno, E.Spodine. "Dichloro- and dibromo[N-(2-pyridylmethylidene)-2-thienylmethylamine-*N,N'*]copper(II) complexes, [CuCl₂(C₁₁H₁₀N₂S)] and [CuBr₂(C₁₁H₁₀N₂S)]" *Metal Org. Comp.*, 1994, 50, 1066-1069.
- ⁷ T. A. Halgren, *J. Comp. Chem.* 1999, **20**, 720-729. b) T. A. Halgren, *J. Comp. Chem.* 1999, **20**, 730-748.
- ⁸ H.A.Halgren, *J. Comp. Chem.*, 1996, 17, 490.
- ⁹ E.G.Lewars, "Computational Chemistry. Introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics" 45-84.
- ¹⁰ H. W. Kroto, *Molecular Rotation Spectra*, Dover, 1992.
- ¹¹ T.Engel, P.Reid. Ed. Pearson-Prentice-Hall, 2006, 602-604.
- ¹² Ref. 11, Pg. 604-609.
- ¹³ Ref. 11, Pg. 609-610.
- ¹⁴ Ref. 11, Pg. 610-615.
- ¹⁵ Ref. 11, Pg. 616-618.
- ¹⁶ M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision C.01*; Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.
- ¹⁷ Ref. 11, Págs. 618-633.
- ¹⁸ C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* 1934, **46**, 618-622.
- ¹⁹ C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys Rev. B* 1988, **37**, 785. b) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 1988, **38**, 3098.
- ²⁰ A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 1993, **98**, 5848.
- ²¹ A.Requena, J.Zúñiga. "Espectroscopía" Ed. Pearson-Prentice-Hall, 2004, 181.
- ²² Ref. 21, Pg. 181-182.
- ²³ Ref. 21, Pg. 183-188.
- ²⁴ Ref. 21, Pg. 188-191.
- ²⁵ Ref. 21, Pg. 191-197.
- ²⁶ Ref. 21, Pg. 197-200.
- ²⁷ Ref. 21, Pg. 200-204.
- ²⁸ Ref. 21, Pg. 204-207.

- ²⁹ J.U.Grabow, "Handbook of High Resolution Spectroscopy" Wiley, 2011, 723-799.
- ³⁰ D.R.Miller, D.Bassi, U.Buck, D.C.Laine, "Atomic and Molecular Beam Methods" Oxford Univ. Press, 1988, 1, 14-53.
- ³¹ T.J.Balle, W.H.Flygare, "Fabry-Perot cavity pulsed Fourier transform microwave spectrometer with a pulsed nozzle particle source" *Rev. Sci. Instrum.* 1980, 1, 33-45.
- ³² J.U.Grabow, W.Stahl, H.Dreizler. "A multioctave coaxially oriented beam-resonator arrangement Fourier-transform microwave spectrometer" *Rev. Sci. Instrum.*, 1996, 67, 4072-4084.
- ³³ H. M. Pickett, *J. Mol. Spectrosc.* 1991, 148, 371.