



---

**Universidad de Valladolid**

FACULTAD DE CIENCIAS

Grado en Química

TRABAJO FIN DE GRADO

**Determinación estructural de productos de oxidación  
atmosférica mediante espectroscopia de microondas:  
óxido de  $\alpha$ -pineno**

Autor: Samuel García Ibáñez  
Tutora: M<sup>a</sup> Isabel Peña Calvo  
Año 2023

## ÍNDICE

1.	RESUMEN - ABSTRACT .....	3
2.	OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO.....	4
3.	INTRODUCCIÓN .....	5
4.	METODOLOGÍA.....	9
4.1	Ecuación de Schrödinger y aproximación de Born Oppenheimer.....	9
4.2	Métodos Computacionales.....	11
4.3	Espectros de rotación .....	15
4.4	Reglas de selección .....	20
4.5	Población de niveles e intensidad de transiciones.....	20
4.6	Determinación de la estructura molecular.....	21
4.7	Instrumento .....	22
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	26
5.1	Resultados computacionales .....	26
5.2	Análisis del espectro de rotación .....	27
5.3	Determinación de la estructura de la molécula .....	32
6	CONCLUSIONES .....	37
7	REFERENCIAS.....	38
8	ANEXOS .....	41

## 1. RESUMEN – ABSTRACT

Los monoterpenoides son compuestos orgánicos volátiles biogénicos que juegan un papel importante en la química atmosférica debido a su participación en la formación de aerosoles orgánicos secundarios. En este Trabajo Fin de Grado, se ha caracterizado por primera vez en fase gaseosa el óxido de  $\alpha$ -pineno ( $C_{10}H_{16}O$ ) empleando una combinación de métodos computacionales y espectroscopía de microondas con transformada de Fourier en jets supersónicos. La especie padre y los once isotopólogos monosustituidos de  $^{13}C$  y  $^{18}O$  observados en abundancia natural, han sido identificados inequívocamente a partir del análisis del espectro de rotación en la región de 2 a 8 GHz. Las constantes de rotación de las especies observadas han permitido determinar la estructura  $r_s$  del esqueleto de la molécula bajo estudio. Los parámetros estructurales obtenidos se han comparado con los de otros monoterpenoides bicíclicos.

Monoterpenoids are biogenic volatile organic compounds that play a key role in atmospheric chemistry by participating in the formation of secondary organic aerosols. In this work, the monoterpene  $\alpha$ -pinene oxide ( $C_{10}H_{16}O$ ) was characterized in the gas phase employing a combination of quantum chemical calculations and Fourier-transform microwave spectroscopy coupled to a supersonic jet expansion. The rotational spectra of the parent species and all singly substituted  $^{13}C$  and  $^{18}O$  in natural abundance have been identified in the frequency range from 2 to 8 GHz. The rotational constants of the observed species were used to determine the  $r_s$  structure of the skeleton. The determined structural parameters of  $\alpha$ -pinene oxide are compared with those obtained for other gas phase bicyclic monoterpenes.

## 2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

El objetivo primordial del presente Trabajo Fin de Grado es la caracterización espectroscópica por primera vez del óxido de  $\alpha$ -pineno en fase gaseosa para entender mejor el papel que juegan los productos de oxidación de los monoterpenos en la formación de los aerosoles orgánicos secundarios. Como objetivos secundarios se plantean los siguientes:

- ✓ Determinación de las constantes de rotación experimentales del óxido de  $\alpha$ -pineno y comparación con las constantes de rotación teóricas.
- ✓ Determinación de la estructura molecular y posterior comparación con la del  $\alpha$ -pineno.

El plan de trabajo que se ha llevado a cabo para alcanzar los objetivos propuestos es el siguiente:

- I. Revisión bibliográfica y búsqueda de información del óxido de  $\alpha$ -pineno.
- II. Simulación del espectro de rotación del óxido de  $\alpha$ -pineno en la región de frecuencias de 2 a 8 GHz haciendo uso de métodos computacionales.
- III. Adquisición del espectro de rotación experimental con un espectrómetro de microondas de banda ancha CP-FTMW (Chirped-Pulse Fourier Transform Microwave).
- IV. Análisis del espectro de rotación obtenido: asignación de las transiciones de rotación e identificación de la especie padre y sus once isotopólogos monosustituidos de  $^{13}\text{C}$  y  $^{18}\text{O}$ .
- V. Determinación de la estructura de sustitución  $r_s$ .

### 3. INTRODUCCIÓN

La **contaminación del aire** constituye un importante riesgo medioambiental para la salud. Es debida a la presencia de sustancias que no forman parte de la composición de la atmósfera, o bien a un aumento o disminución de los componentes de ésta. Se entiende por contaminante del aire o contaminante atmosférico a toda aquella sustancia que está presente en la atmósfera en cantidades que ejercen un efecto perjudicial directo sobre animales, plantas y personas, excluyendo como tales a los gases invernadero y los clorofluorocarburos (CFCs) [1].

Los **aerosoles** son contaminantes atmosféricos que ocurren a nivel troposférico. Se definen como coloides de partículas sólidas o líquidas suspendidas en un gas, y pueden ser de origen primario, cuando se producen por la emisión directa de las partículas desde su fuente, o secundarios, formados principalmente mediante reacciones atmosféricas a partir de precursores gaseosos. En particular, los **aerosoles orgánicos secundarios (AOS)** se forman como resultado de la oxidación atmosférica de compuestos orgánicos volátiles por medio de gases reactivos como el ozono ( $O_3$ ) y los radicales OH y  $NO_3$ . Los productos oxigenados resultantes (semivolátiles) dan lugar a los AOS cuando se condensan en partículas preexistentes o cuando participan en la nucleación (Figura 1). Los AOS juegan un papel importante en la química atmosférica porque influyen en el comportamiento de la atmósfera ante la radiación, y, por tanto, están vinculados con el cambio climático en una gran variedad de formas. [2].



Figura 1. Formación de los aerosoles orgánicos secundarios (AOS)

Por su parte, los **compuestos orgánicos volátiles** (COV) son todos aquellos hidrocarburos que se presentan en estado gaseoso a la temperatura ambiente o que son muy volátiles a dicha temperatura. Se puede considerar como COV aquel compuesto orgánico que a 20°C tenga una presión de vapor igual o superior a 0.01 kPa, o una volatilidad equivalente en las condiciones particulares de uso [3]. Los COV pueden ser de origen antropogénico o biogénico (Figura 1). Los primeros se producen fundamentalmente en actividades donde se utilizan disolventes orgánicos, como en la industria de las pinturas y barnices, la industria siderúrgica, la industria de la madera o la industria farmacéutica[4], mientras que los segundos, los denominados compuestos orgánicos volátiles biogénicos (COVB), son de origen vegetal, y representan más de dos tercios del total de los COV emitidos. Los COVB son los que presentan mayores concentraciones atmosféricas y dentro de éstos, el isopreno (2 metil1,3-butadieno, C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>) es el más importante, con emisiones anuales estimadas de 400 – 600 Tg [5]. Los terpenoides representan otra fuente importante de emisiones naturales y, dentro de ellos, domina el grupo de los monoterpenoides.

Los **monoterpenoides** poseen diez átomos de carbono (derivados de la combinación de dos unidades de isopreno) y son los principales compuestos orgánicos volátiles liberados por diferentes plantas y bosques de coníferas. La mayoría son hidrocarburos insaturados que reaccionan muy rápido con los componentes atmosféricos, especialmente con ozono, radicales hidroxilos y óxidos de nitrógeno para formar productos de oxidación de baja volatilidad implicados en la formación de los AOS. [6], [7]Entre ellos, destaca el  $\alpha$ -pineno (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>) (Figura 3), que es un compuesto bicíclico y el segundo hidrocarburo biogénico distinto del metano más abundante emitido a la atmósfera. [8] Se sabe que contribuye a la producción de ozono troposférico[9] y su reacción con ozono se suele tomar como prototipo para la formación de los AOS [10]. La oxidación de  $\alpha$ -pineno genera productos de gran valor como por ejemplo el óxido de  $\alpha$ -pineno, el verbenol y la verbenona. Así, la isomerización del óxido de  $\alpha$ -pineno en productos como el aldehído canfolénico es muy utilizado en la producción de fragancias [11].

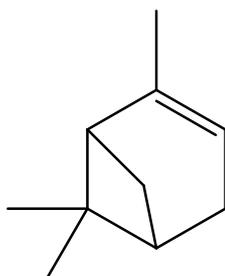


Figura 2. Esquema de la estructura del  $\alpha$ -pineno

Estudios recientes de laboratorio y observaciones de campo de los AOS relacionados con el isopreno, han mostrado que muchas de las especies individuales observadas en la química de los AOS como polialcoholes, éteres alifáticos y cíclicos, organonitratos, etc. son el resultado de las reacciones en las que están implicados epóxidos del isopreno, productos de oxidación del isopreno en fase gaseosa. [12] Recientemente, el **óxido de  $\alpha$ -pineno** ( $C_{10}H_{16}O$ ), un epóxido formado por la inserción de un átomo de O a través del doble enlace endocíclico en el  $\alpha$ -pineno (Figura 2), ha sido observado como producto minoritario en experimentos de foto-oxidación en cámaras de simulación atmosférica. [13] Igualmente, se han realizado algunos estudios de laboratorio sobre la reactividad del óxido de  $\alpha$ -pineno con sistemas similares a los AOS. Estos resultados sugieren que el mismo tipo de reacciones químicas que ocurren para los epóxidos del isopreno en los AOS, podrían estar ocurriendo para el óxido de  $\alpha$ -pineno, mientras que algunos resultados apuntan a otro tipo de procesos químicos.

Para aclarar el papel que juegan los terpenoides en la química de la atmósfera, un gran desafío es la identificación y cuantificación de los compuestos semivolátiles formados en procesos de oxidación. [14] Con este fin, técnicas como la espectroscopia de RMN [15], espectroscopia infrarroja transformada de Fourier (FTIR), cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) [16], espectrometría de masas por reacción de transferencia de protones (PTR-MS) [17] y cromatografía de gases acoplada con detección espectrométrica de masas se han aplicado ampliamente [18]. Recientemente, la alta resolución de la espectroscopia de microondas se ha empleado para estudiar la estructura en fase gaseosa de varios terpenoides, entre ellos el  $\alpha$ -

pineno y sus productos de oxidación verbenona y verbenol [19], [20], así como el óxido de limoneno [21].

En el presente Trabajo Fin de Grado se investiga por primera vez la **estructura del óxido de  $\alpha$ -pineno** (Figura 3) en fase gaseosa mediante **espectroscopía de microondas de banda ancha y jets supersónicos** con el fin de ampliar la información existente sobre los productos de oxidación del monoterpeno  $\alpha$ -pineno y entender mejor la formación de los AOS en la atmósfera. La comparación de las constantes de rotación experimentales con las calculadas ha posibilitado la identificación inequívoca del óxido de  $\alpha$ -pineno, así como de sus once isotopólogos monosustituidos de  $^{13}\text{C}$  y  $^{18}\text{O}$ . Las constantes de rotación junto con los parámetros geométricos obtenidos de los cálculos ab initio ha permitido determinar la estructura del esqueleto de la molécula bajo estudio.

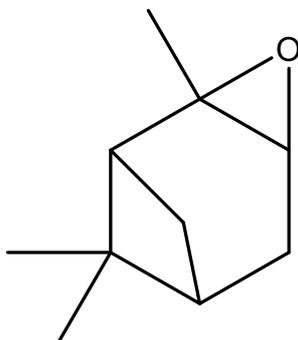


Figura 3. Esquema de la estructura del óxido de  $\alpha$ -pineno

## 4. METODOLOGÍA

### 4.1 Ecuación de Schrödinger y aproximación de Born Oppenheimer

Si estamos interesados en las propiedades de un sistema es necesario conocer su función de onda, la cual se obtiene por la solución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. El resultado detallado no está estrictamente determinado, pero dado un gran número de eventos, la ecuación de Schrödinger predice la distribución de los resultados. [22]

$$H \Psi = E \Psi \quad (\text{ec.1})$$

Donde H corresponde al hamiltoniano,  $\Psi$  corresponde con la función de onda y E es el "valor propio" de la energía para el sistema.

El hamiltoniano se divide en dos partes:

$$H = H_{elec} + H_N \quad (\text{ec.2})$$

Donde se puede diferenciar la parte electrónica de la nuclear:

$$\hat{H}_{elec} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_i \hat{V}_i^2}_{T_e} - \underbrace{\sum_A \sum_i \frac{Z_A}{r_{iA}}}_{V_{Ne}} + \underbrace{\sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}}}_{V_{ee}}$$

cinética                      atracción                      repulsión  
electrónica                      núcleos-electrones                      interelectrónica

$$\hat{H}_N = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_A \frac{1}{M_A} \hat{\nabla}_A^2}_{T_N} + \underbrace{\sum_A \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}}_{V_{NN}}$$

cinética nuclear
repulsión internuclear

Hay que saber que la ecuación de Schrödinger solo tiene solución exacta cuando se tiene un solo electrón por eso se llevan a cabo una serie de aproximaciones como la de Born y Oppenheimer para poder llevar a cabo una teoría mecano-cuántica. La aproximación utilizada para resolver la ec. (1) es la denominada aproximación adiabática o de Born Oppenheimer (BO). El fundamento físico en que se basa consiste en la observación de que los núcleos son mucho más masivos que los electrones, es decir, las masas de los núcleos son mayores que las de los electrones ( $M_{\text{nucleo}} > M_e$ ). Esto permite suponer que los núcleos se comportan de una manera estacionaria frente a los electrones y, por tanto, que las velocidades de los electrones son mayores que las de los núcleos y siempre se encuentran en su estado fundamental para una configuración iónica en particular. En otras palabras, la aproximación adiabática consiste en congelar el movimiento nuclear y asumir que los electrones se mueven en el potencial creado por los núcleos y trabajar únicamente con el Hamiltoniano electrónico:

$$\hat{H}_{\text{elec}} \Psi_{\text{elec}} = E_{\text{elec}} \Psi_{\text{elec}}$$

En la cual queda que la energía total:

$$U = E_{\text{elec}} + V_{NN}$$

$V_{NN}$ : factor que se hace constante con la aproximación [23]

Esta aproximación permite definir el concepto de superficie de energía potencial.

Es la representación de la energía del sistema en función de los parámetros geométricos:

$$E=E(R)$$

donde R simboliza el conjunto de coordenadas del sistema

Se puede obtener de un análisis detallado del SEP lo siguiente:

- Información sobre la geometría molecular.
- Información sobre frecuencias de vibración.
- Estudio de los mínimos de transición.
- Estudio de los mínimos locales en el SEP, dando lugar a los posibles isómeros.

## 4.2 Métodos Computacionales

El objetivo de las simulaciones computacionales es el estudio cuantitativo de los aspectos energéticos y estructurales de los sistemas químicos. Para ello debemos utilizar un ordenador y un software. [24]

Los métodos computacionales se pueden dividir según su coste computacional y su exactitud en sus resultados en dos grupos:

- Métodos clásicos o de mecánica molecular.
- Métodos cuánticos.

### **Métodos clásicos**

Emplean modelos aproximados menos complejos de resolver, basados en métodos matemáticos y leyes físicas. Estos métodos se pueden emplear para verificar la validez de un modelo aplicado en un experimento. Intenta predecir los valores de propiedades observadas experimentalmente y en los que no se tiene en cuenta la energía electrónica, sino que se consideran las moléculas a través de un modelo de bolas y muelles; no se considera ningún efecto cuántico únicamente se aplica la Mecánica Clásica.

### **Métodos cuánticos**

Los métodos cuánticos se basan en la ecuación de Schrödinger:

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

para describir una molécula con un tratamiento directo de la estructura electrónica.

Podemos desglosarla en una parte electrónica y otra nuclear:

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{elec}} + \hat{H}_N$$

Estos métodos, realizan un cálculo de Superficies de Energías Potenciales, las cuales se describen cómo las fuerzas de interacción entre sus átomos. Hay tres clases de métodos cuánticos:

### 1. Métodos semiempíricos:

En ellos se pueden despreciar algunos términos del Hamiltoniano o simplificar algunas integrales, despreciándolas u obteniéndolas a partir de información experimental.

- Métodos monoelectrónicos. Se desprecia la repulsión interelectrónica  $V_e$  en el Hamiltoniano y las integrales se obtienen a partir de información experimental.
- Métodos basados en la simplificación de integrales y uso de información experimental.

Aproximación ZDO (Zero Differential Overlap) y derivados: CNDO, INDO, MNDO, AM1, PM3.

### 2. Ab initio:

Este método se basa en principios teóricos, se plantea un Hamiltoniano efectivo y las integrales se evalúan haciendo uso únicamente de los valores de constantes universales, no incluye datos experimentales. Su principal inconveniente es que no se puede aplicarlos en sistemas de gran tamaño.

Se pueden clasificar en:

➤ Hartree-Fock (HF) o método de Campo Autoconsistente:

El método HF es un procedimiento iterativo que se utiliza para calcular la solución de la ecuación de Schrödinger. Este método convierte la ecuación de Schrödinger multielectrónica en varias monoelectrónicas más simples, donde la repulsión interelectrónica se trata de forma promediada. Cada ecuación

monoelectrónica se resuelve proporcionando una función de onda monoelectrónica, denominada orbital y una energía orbital.

➤ Métodos post-HF: incorporación de la correlación a través de distintos procedimientos existe varios, pero nos quedamos con lo que aplicaremos en nuestro caso:

Perturbativos (MP): Mejora el método de HartreeFock al agregar efectos de correlación de electrones mediante la teoría de perturbación de Rayleigh-Schrödinger (RS-PT).

Dentro de este método debemos destacar el MP2

### 3. Teoría Funcional de la Densidad (DFT)

Los métodos DFT proporcionan una aproximación alternativa al tratamiento de la correlación electrónica en sistemas con varios electrones. Los métodos DFT se basan en que la energía de una molécula puede determinarse partiendo de la densidad electrónica en lugar de usar la función de onda (formulación de Kohn-Sham). Para realizar los cálculos teóricos, es necesario fijar una base de cálculo y es aquí donde vemos el coste computacional

Los orbitales moleculares se expresan como combinación lineal de funciones de base, es decir, de los orbitales atómicos. Hay dos posibilidades:

Funciones de tipo Slater (STO)

$$f = Nr^{n-1}e^{-\zeta r}$$

Funciones de tipo gaussiana (GTO)

$$g = Nx^ny^mz^le^{-\alpha r^2}$$

Existe diferentes bases en cuanto a su tamaño:

Base mínima: cada uno de los átomos de la molécula de estudio se representa empleando una función de tipo Slater. (STO)

Base doble Zeta (DZ): sustituye cada orbital de Slater por una combinación lineal de dos orbitales de Slater con diferentes exponentes orbitales  $\zeta$ .

Base triple zeta: se utilizan tres funciones por cada orbital atómico ocupado. Y así sucesivamente existen cuádruple zeta, quíntuple zeta, etc .

Algunas de las bases más utilizadas son:

STO-3G: consiste en un conjunto de bases mínimas (una función por cada orbital ocupado), que se construyen como una combinación lineal de tres funciones, partiendo del cálculo con orbitales de Slater.

Valencia desdoblada (Split valence): estas bases intentan describir mejor las capas de valencia, utilizando bases desdobladas (doble-zeta, triple-zeta) mientras que los orbitales internos se describen con bases mínimas. Unos ejemplos de estas bases son:

o 6-31G: cada orbital interno se describe como una única función contraída de 6 funciones gaussianas. Cada orbital de valencia se describe como 2 funciones (doble-zeta), una de ellas es contracción de 3 gaussianas y la otra es 1 única gaussiana primitiva.

o 6-311G: cada orbital interno se describe como una única función contraída de 6 funciones gaussianas, como antes. Cada orbital de valencia se describe como 3 funciones (triple-zeta), una de ellas contracción de 3 gaussianas y las otras dos corresponden a 1 única gaussiana primitiva. [23]

### 4.3 Espectros de rotación

La espectroscopía de rotación se basa en la medida de las transiciones moleculares entre los niveles de rotación cuantizados. La región del espectro electromagnético en la que se estudian estas transiciones es la de microondas. Las moléculas que se estudian con esta técnica deben estar en estado gaseoso. También, se requiere que la molécula posea un momento dipolar distinto de cero. Esta técnica proporciona como resultado una serie de parámetros espectroscópicos, que nos permiten determinar la estructura y propiedades de la molécula. La mecánica clásica de la rotación molecular parte de la aproximación de Born-Oppenheimer. Como ya se ha mencionado en el apartado 4.1, esta teoría estructural expone que los núcleos poseen una masa sustancialmente mayor que los electrones, lo que nos permite asumir que los núcleos están “casi” fijos respecto al movimiento electrónico. Podemos estudiar por separado los movimientos electrónicos y nucleares y, por tanto, analizar los niveles de energía de rotación molecular para cada estado electrónico y vibracional.

En el estudio de la mecánica cuántica de la rotación de una molécula poliatómica es necesario partir de la expresión mecano-clásica de la energía rotacional. Se considera que la molécula es un rotor rígido que gira en torno a su eje, en el que los núcleos se mantienen fijos unos respecto a otros, pero tienen libertad de giro como un todo. En la expresión de la energía de rotación, los momentos de inercia juegan un papel importante. El momento de inercia  $I_\alpha$  de un cuerpo rígido con respecto a un eje  $\alpha$  se define como:

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

Siendo  $r_i$  la distancia desde el núcleo de masa  $m_i$  al eje  $\alpha$ . De esta expresión se deduce que el momento de inercia depende del eje  $\alpha$  elegido. Si consideramos que los ejes pasan por el centro de masas de la molécula y marcamos a ambos lados de cada eje desde el centro de masas una distancia igual a  $1/(I_\alpha)^{1/2}$ , se obtiene un conjunto de puntos que forman una representación tridimensional, denominada elipsoide de inercia. El elipsoide de inercia tiene tres ejes principales perpendiculares entre sí, que se denominan  $a$ ,  $b$  y  $c$ . Estos ejes son los ejes principales de inercia de la molécula y los

correspondientes momentos de inercia con respecto a estos tres ejes,  $I_a$ ,  $I_b$ ,  $I_c$ , se denominan momentos principales de inercia. Según el convenio espectroscópico, los ejes se denominan  $a$ ,  $b$  o  $c$  según  $I_a \leq I_b \leq I_c$ . Cualquier rotor rígido se comporta como un elipsoide respecto a la rotación y, por tanto, las moléculas se pueden clasificar según los valores de sus momentos principales de inercia:

Trompo esférico:  $I_a = I_b = I_c$

Molécula lineal:  $I_a = 0$ ;  $I_b = I_c$

Trompo simétrico prolata:  $I_a < I_b = I_c$

Trompo simétrico oblate:  $I_a = I_b < I_c$

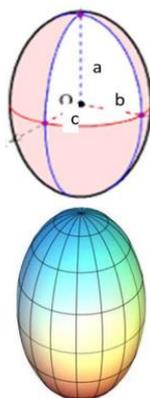
Trompo asimétrico:  $I_a < I_b < I_c$

El óxido de alfa pineno es un trompo asimétrico (cuasiprolata), esto hace que el análisis del espectro de rotación sea más complejo que en los casos de una molécula lineal, un trompo simétrico o un trompo esférico.

### Trompos simétricos

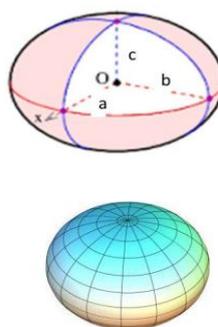
#### Prolate

Dos semiejes cortos iguales ( $b$  y  $c$ )  
Semieje largo distinto ( $a$ )



#### Oblate

Dos semiejes largos iguales ( $a$  y  $b$ )  
Semieje corto distinto ( $c$ )



### Trompo esférico

Tres semiejes iguales



### Trompo asimétrico

Tres semiejes diferentes

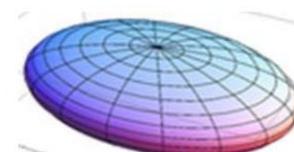


Figura 4 .Tipos de trompos

Para poder definir la energía de rotación en moléculas diatómicas y lineales se utiliza la siguiente expresión:

$$\hat{H}_{rot}\Psi = \frac{\hat{L}^2}{2I}\Psi = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I}\Psi$$

Para este tipo de moléculas, la energía sólo depende de J, por lo que la degeneración de los niveles es 2J+1.

$$E_{rot} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I}$$

$$E(J) = BJ(J+1)$$

Por tanto, la constante de rotación B:

$$B = \frac{\hbar^2}{2I}$$

$$I = \mu R^2$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Constante rotacional en unidades de frecuencia (Hz o s<sup>-1</sup>):

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I}$$

Constante rotacional en unidades de número de ondas (cm<sup>-1</sup>):

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I}$$

Pero cuando la molécula es un trompo simétrico, la expresión de la energía varía:

- Trompo simétrico prolata:

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

- Trompo simétrico oblate

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

Para un modelo de rotor asimétrico; el hamiltoniano de rotación clásico para la molécula en términos del momento angular:

$$H_{\text{rot}} = \frac{P_x^2}{2I_x} + \frac{P_y^2}{2I_y} + \frac{P_z^2}{2I_z}$$

Para obtener el hamiltoniano mecanocuántico de rotación se deben intercambiar los momentos angulares por sus operadores conjugados dando lugar a:

$$H_{\text{rot}} = AP_a^2 + BP_b^2 + CP_c^2$$

Donde  $P_a$ ,  $P_b$  y  $P_c$  son los operadores del momento angular del sistema principal de los ejes de inercia y siendo  $A$ ,  $B$  y  $C$  las constantes de rotación, relacionadas con los momentos de inercia expresándose de la siguiente manera:

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

No existe una expresión analítica para la energía de los trompos asimétricos, porque los espectros de rotación son muy complejos y sin ningún tipo de regularidad. Se considera el trompo asimétrico como intermedio entre un trompo simétrico prolata y un trompo simétrico oblate. Para su estudio se emplea el diagrama de correlación de la Figura 5 y el parámetro de asimetría de Ray  $\kappa$  definido por:

$$k = \frac{(2B - A - C)}{(A - C)}$$

y que varía entre  $\kappa = -1$  para el trompo simétrico prolata y  $\kappa = +1$  para el trompo simétrico oblate.[25]

Así, los niveles de energía de rotación se designan con el número cuántico de momento angular total,  $J$ , y los dos números pseudo-cuánticos  $K_{-1}$  y  $K_{+1}$  de los estados del trompo simétrico con los que se correlaciona:

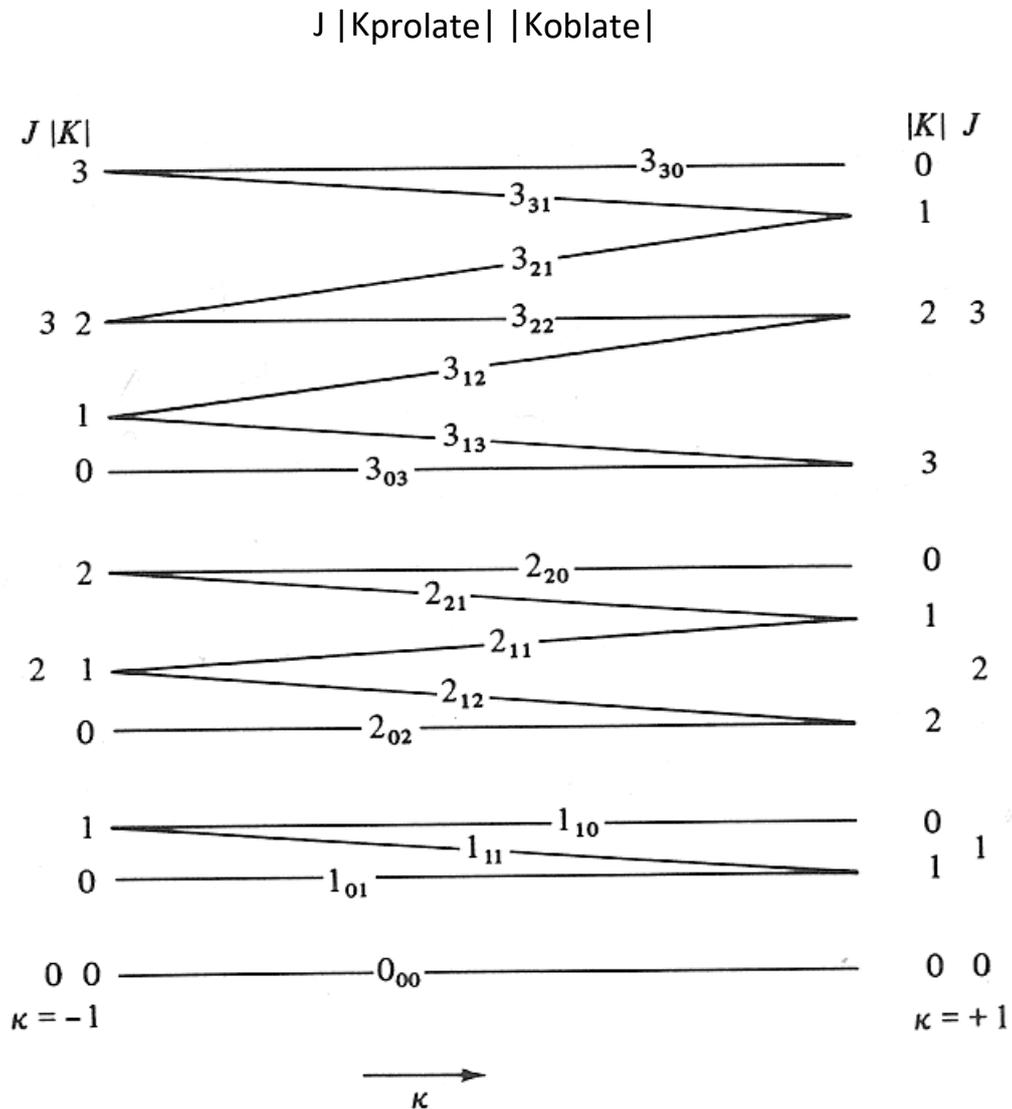


Figura 5. Diagrama de correlación para los niveles del trompo asimétrico

Se muestra un ejemplo de notación para una transición en la siguiente figura:

$$J'_{K'_{-1}, K'_{+1}} \leftarrow J''_{K''_{-1}, K''_{+1}}$$

$$3_{1,3} \leftarrow 2_{0,2}$$

Figura 6. Ejemplo para una transición en un trompo asimétrico

#### 4.4 Reglas de selección

$$\int \Psi'^* \mu \Psi'' d\tau = \langle J', M_{J'} | \mu | J'', M_{J''} \rangle \neq 0$$

$\mu \neq 0$ ; momento dipolar permanente

$\Delta J = \pm 1$ ; conservación del momento angular

$\Delta M_J = 0, \pm 1$ ; sólo tiene sentido en presencia de un campo externo

Las transiciones que se llevan a cabo a través de la componente del momento dipolar a ( $\mu_a$ ) son llamadas transiciones de tipo *a*, de forma análoga sucede con las de tipo *b* y *c*.

Para trompos asimétricos:

$\mu \neq 0$ ; momento dipolar permanente

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

$\Delta J = 1$  R- Branch

$\Delta J = 0$  Q- Branch

$\Delta J = -1$  P- Branch

Dependiendo de cuál de las componentes del momento dipolar permanente sea distinto de cero tendremos tres tipos de espectro:

- Tipo a:

$\Delta K_{-1} = 0; \Delta K_{+1} = \pm 1$

- Tipo b:

$\Delta K_{-1} = \pm 1; \Delta K_{+1} = \pm 1$

- Tipo c:

$\Delta K_{-1} = \pm 1; \Delta K_{+1} = 0$  [26]

#### 4.5 Población de niveles e intensidad de transiciones

La intensidad de una transición espectroscópica viene regulada por la diferencia de población entre los niveles de rotación y la población de estos niveles no la da la ley de distribución de Boltzmann

$$\frac{N_J}{N_0} = \frac{g_J}{g_0} e^{-\Delta E/kT}$$

$$g_J = 2J + 1$$

$$E_J = BJ(J + 1)$$

$$\frac{N_J}{N_0} = (2J + 1)e^{-BJ(J+1)/kT}$$

A partir del cual podemos obtener el nivel más poblado;  $d(N_J/N_0)/dJ=0$

$$J_{max} = \sqrt{\frac{kT}{2B}} - \frac{1}{2}$$

#### 4.6 Determinación de la estructura molecular

La estructura de las moléculas se ve afectada por las vibraciones moleculares y el concepto de estructura puede entenderse de diferentes formas:

- Estructura de equilibrio  $r_e$ : corresponde al mínimo de la curva de energía potencial.
- Estructura efectiva  $r_o$ : reproduce los momentos de inercia en un estado particular de vibración.
- Estructura de sustitución  $r_s$ : variación de los momentos de inercia con la sustitución isotópica.

#### Estructura Sustitución $r_s$

Se obtiene mediante un cálculo de la variación de los momentos de inercia con la sustitución isotópica según el método propuesto por Kraitchman. Este método permite determinar la posición respecto al centro de masas de la molécula de un átomo de esta a partir del cambio que se produce en el momento de inercia cuando se realiza una sustitución isotópica en dicho átomo. Para ello, asume que las distancias internucleares no varía con la sustitución isotópica.

### Estructura efectiva $r_o$

Es la que reproduce los valores de los momentos de inercia en un estado particular de vibración, generalmente en el estado fundamental de vibración. Aplicando el Teorema de los Ejes Paralelos o de Steiner (el momento de inercia respecto a un eje cualquiera es igual al momento de inercia respecto a un eje paralelo a él y que pase por el centro de masas más la masa total por la distancia entre ambos al cuadrado)

### Estructura de equilibrio $r_e$

Es la que corresponde a la configuración de la molécula en el mínimo de la función de energía potencial de vibración, esto es, representaría la estructura para un estado hipotético sin energía de vibración ( $v = -1/2$ ). Por tanto, la estructura de equilibrio es un estado de referencia, pero no se corresponde con un estado experimental observable.

#### 4.7 Instrumento

#### Espectrómetro de microondas de banda ancha CP-FTMW (Chirped Pulse Fourier Transform microwave spectroscopy)

Para la obtención del espectro de rotación de nuestra molécula se ha utilizado un espectrómetro que emplea un pulso multifrecuencia (chirped-pulse) de microondas en el intervalo de frecuencias de 2 a 8 GHz, transformada de Fourier y jets supersónicos (Figura 7).



Figura 7. Espectrómetro de microondas de banda ancha CP-FTMW (Chirped Pulse Fourier Transform microwave spectroscopy)

### a) Jet supersónico

Un jet supersónico [27] es la expansión adiabática de un gas a través de un pequeño orificio o tobera desde una zona de alta presión (1-10 bar) a otra de baja presión o alto vacío ( $10^{-6}$ - $10^{-7}$  mbar). Una de las principales ventajas del jet supersónico es que la expansión adiabática convierte la energía interna de la molécula en energía de traslación, disminuyendo la temperatura efectiva. Como consecuencia de este enfriamiento, se simplifica considerablemente el espectro y se encuentran poblados los niveles inferiores de rotación del estado de vibración fundamental. Igualmente, la utilización de jets supersónicos permite generar y caracterizar complejos intermoleculares débilmente enlazados.

En el caso de nuestro instrumento, tenemos una primera cámara denominada de pre-mezcla o de estancamiento, donde se encuentra el gas portador, conectada a través de un pequeño orificio con una segunda cámara de alto vacío denominada de expansión. Para conseguir el alto vacío en la cámara de expansión se utiliza un sistema de bombas de vacío formado por una bomba difusora y una bomba rotativa primaria.

### Bomba difusora

Este tipo de bombas se utilizan cuando se quieren conseguir niveles de alto vacío, y necesitan la utilización previa de una bomba rotativa.

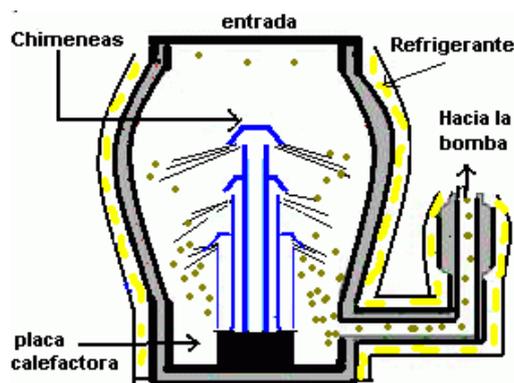


Figura 8. Bomba difusora

El aceite de la parte inferior de la bomba se calienta con la ayuda de una placa calefactora. Los vapores de aceite, cuando entra en ebullición, ascienden por las placas hasta alcanzar las chimeneas de salida. El gas choca con las paredes laterales que se encuentran refrigeradas, lo que produce la condensación de los gases, que vuelven a

caer al depósito inferior. En su caída arrastra a los gases presentes, de tal forma que se va reduciendo la presión. Tras repetirse el proceso de una forma consecutiva se obtendrán dos porciones. La parte más volátil de las partículas del aceite queda en la zona exterior y la más pesada en el interior. Las partículas son evacuadas con la ayuda de una bomba rotatoria de apoyo. [28]

### **Bomba rotativa**

En las bombas rotatoria el gas entra por el puerto de entrada y queda atrapado por un rotor que comprime el gas y lo transfiere a la válvula de escape. Dicha válvula dispone de un resorte que permite que el gas sea descargado cuando se excede la presión atmosférica. Este tipo de bombas utilizan el aceite para sellar y enfriar las paletas. La presión que pueden alcanzar está determinada por el número de etapas y sus tolerancias. [29]

### **b) Espectrómetro de microondas de banda ancha con transformada de Fourier (CP-FTMW)**

El esquema del funcionamiento del instrumento se muestra en la Figura 9. El generador de onda arbitraria (AWG) genera un pulso de microondas “chirp” que es amplificado mediante un amplificador (TWTA) de 200 W. El pulso amplificado se lleva mediante guía de onda hasta una bocina de banda ancha que se encuentra en el interior de la cámara de alto vacío donde la radiación emitida por la antena interacciona con el jet supersónico. La segunda bocina recoge la señal de emisión molecular. A la salida de esta antena está situado un diodo PIN que atenúa la señal de microondas cuando ésta supera un determinado límite de potencia, y un conmutador de microondas. La señal resultante de relajación molecular (FID) se amplifica y se digitaliza directamente en un osciloscopio de 50 GS/s.

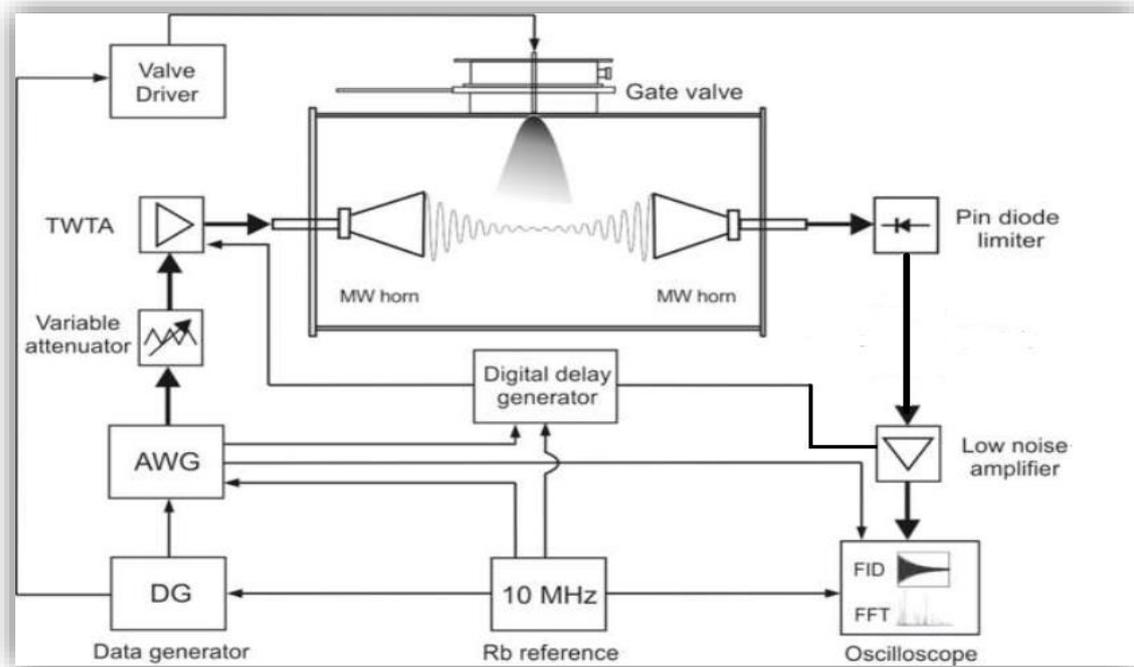


Figura 9. Esquema de funcionamiento del espectrómetro CP-FTMW[30]

### c) Secuencia de operación

La operación del instrumento es pulsada y cíclica y consta de 4 etapas fundamentales:

1. Formación del pulso molecular. Se realiza la apertura de la válvula de inyección durante un tiempo que oscila entre 0.1 y 1 ms para formar el jet supersónico con presiones de empuje que varían entre 1 y 5 bar.
2. Polarización. Se produce al aplicar un pulso de microondas (“chirped pulse”) de 4  $\mu$ s que barre linealmente todo el intervalo de operación (2-8 GHz) a muy alta velocidad, con potencias de hasta 200 W. Provoca la polarización macroscópica de la muestra en la expansión supersónica
3. Emisión molecular. Cuando cesa el pulso de polarización, las moléculas emiten espontáneamente radiación coherente a las frecuencias de resonancia.
4. Detección. Tras un pequeño retardo ( $\sim 2 \mu$ s), se registra la señal de emisión molecular en el dominio del tiempo durante 20  $\mu$ s. Posteriormente, mediante transformación de Fourier (herramienta matemática), se obtiene la señal en el dominio de frecuencias.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1 Resultados computacionales

La geometría del óxido de  $\alpha$ -pineno se optimizó con el funcional híbrido B3LYP y el método ab initio MP2 ambos con un conjunto de funciones de base 6-311G++(d,p). Ambos niveles de cálculo se encuentran implementados en el paquete de programas Gaussian16[31]. Estos cálculos permiten predecir las propiedades moleculares más relevantes como las constantes de rotación y los momentos dipolares y así, facilitar el análisis del espectro de rotación experimental. De los valores de las constantes de rotación y del parámetro de Ray recogidos en la Tabla 1, se deduce que el óxido de  $\alpha$ -pineno es un trompo asimétrico próximo al límite prolata. Dado que la molécula posee momentos dipolares distintos de cero en los tres ejes principales de inercia, se espera observar espectro de tipo a, b y c.

Tabla 1. Comparación de parámetros espectroscópicos para los métodos teóricos del óxido de  $\alpha$ -pineno

Parámetro	MP2/6-311G++(d,p)	B3LYP/6-311G++(d,p)
A <sup>[a]</sup> / MHz	1730.2	1722.6
B / MHz	1096.2	1080.6
C / MHz	971.4	958.9
$\mu_a$ <sup>[b]</sup> / D	1.9	1.5
$\mu_b$ / D	1.1	1.0
$\mu_c$ / D	1.3	1.1
$\kappa$ <sup>[c]</sup>	-0.7	-0.7

<sup>[a]</sup>A, B y C son las constantes de rotación. <sup>[b]</sup> $\mu_a$ ,  $\mu_b$  y  $\mu_c$  son las componentes del momento dipolar en los ejes principales de inercia. <sup>[c]</sup> Parámetro de Ray

La predicción del espectro de rotación en la región de 2 a 8 GHz se realizó a través del programa SPCAT desarrollado por H. M. Pickett [32] y su simulación gráfica (Figura 10) a través del programa PGopher de Colin Western [33]. En ambos casos, se utilizó el modelo del rotor rígido con los valores de las constantes de rotación predichos a nivel MP2 y una temperatura aproximada de 2 K, típica de un experimento en jets supersónicos.

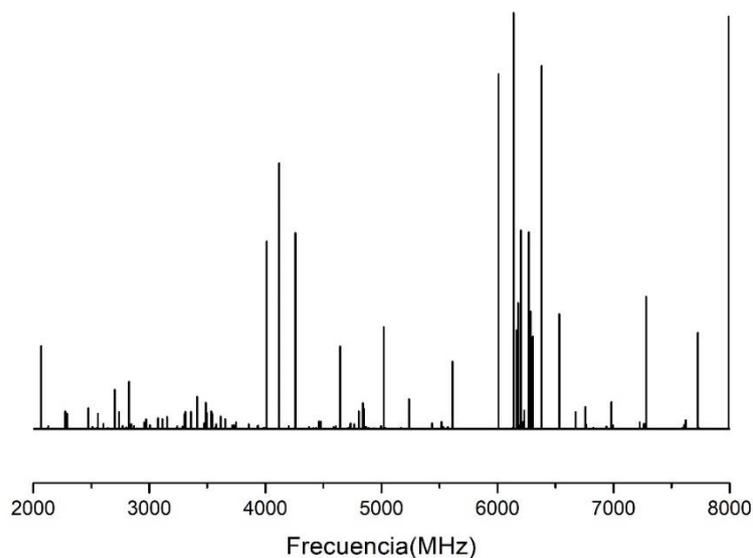


Figura 10. Espectro predicho con MP2/6-311G++(d,p) del óxido de  $\alpha$ -pineno

## 5.2 Análisis del espectro de rotación

El espectro de rotación del óxido de  $\alpha$ -pineno se registró en el intervalo de frecuencias de 2 a 8 GHz mediante el espectrómetro de microondas de banda ancha CP-FTMW, explicado con anterioridad en el apartado 4.7. Para la adquisición del espectro de rotación de la molécula bajo estudio, se utilizó una muestra comercial (pureza 97 %). El óxido de  $\alpha$ -pineno es un compuesto líquido muy volátil con un intervalo de ebullición de 102 - 103 °C y un peso molecular de 152,23 g/mol.[34] Dada su alta volatilidad, no fue necesario calentar la muestra para llevarla a fase gaseosa. Para formar la expansión supersónica, se hizo fluir 3 bar de una mezcla Ar/He (50:50) a través de un receptáculo que contenía la muestra, y acoplado a una válvula pulsada. La máxima intensidad del espectro se consiguió con pulsos de gas de 400  $\mu$ s de duración y pulsos de microondas de 4  $\mu$ s de duración. La señal de relajación molecular se recogió en el dominio del tiempo y se convirtió al dominio de frecuencias mediante una transformación de Fourier. El espectro final que se muestra en la Figura 11 se corresponde con una acumulación de casi  $10^6$  ciclos. La anchura de línea es de aproximadamente 100 kHz y la precisión en la medida de la frecuencia es menor de 10 kHz.

El espectro experimental del óxido de  $\alpha$ -pineno es muy intenso con líneas dominantes que pudieron asignarse a sets de transiciones de tipo  $a$  de la rama R ( $J+1 \leftarrow J$ ) separados aproximadamente  $B+C$  ( $\sim 2068$  MHz), consistentes con un trompo asimétrico cuasi-prolate, y con el espectro de rotación predicho para la molécula bajo estudio (Figura 11).

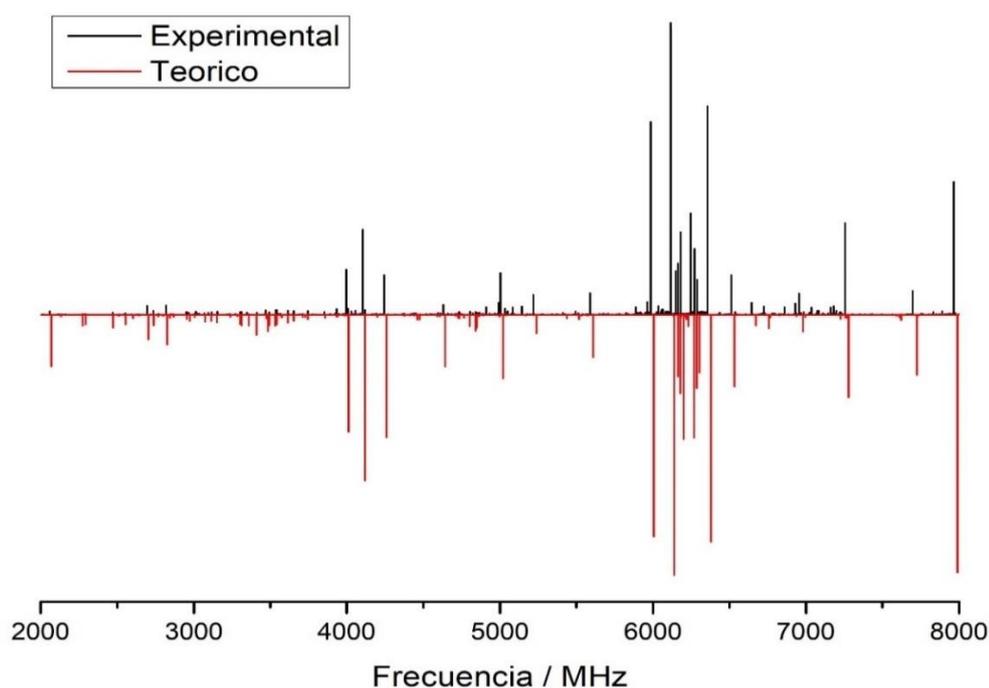


Figura 11. Comparación del espectro experimental (trazo negro) con el predicho a nivel MP2 (trazo rojo)

Las transiciones de tipo  $a$  se analizaron con el modelo de rotor rígido en la representación  $I'$  mediante el programa SPFIT, también desarrollado por H. M. Pickett [32]. A partir de este ajuste inicial, se realizó la predicción de las transiciones de tipo  $b$  y  $c$ , de menor intensidad, para su posterior asignación en el espectro de rotación. Las constantes de rotación determinadas experimentalmente y la lista de transiciones medidas (un total de 84) se encuentran recogidas en la Tabla 2 y en el Anexo 1, respectivamente.

Tabla 2. Comparación de constantes de rotación experimentales con las predichas para el óxido de  $\alpha$ -pineno.

Parámetro	Experimental	Teórica <sup>[a]</sup>
A <sup>[b]</sup> /MHz	1726.71731(16)	1730.2
B/MHz	1092.34998(13)	1096.2
C/MHz	968.23373(11)	971.4
K <sup>[c]</sup>	-0.7	-0.7
N <sup>[d]</sup>	84	-
$\sigma$ <sup>[e]</sup> / kHz	4.2	-

<sup>[a]</sup> Nivel ab initio MP2; <sup>[b]</sup> A, B y C son las constantes de rotación.

<sup>[c]</sup> K es el parámetro de Ray; <sup>[d]</sup> N es el número de transiciones.

<sup>[e]</sup> Desviación RMS del ajuste.

Las constantes de rotación predichas a nivel MP2 concuerdan excelentemente con los valores experimentales con errores relativos de aproximadamente el 0,02. Esto indica que la geometría calculada para este tipo de moléculas es muy precisa. El error relativo aumenta hasta el 1% si se compara con el nivel de teoría B3LYP. Resultados similares se han encontrado en otros monoterpenoides [21].

En una segunda etapa de análisis del espectro, se procedió a realizar una inspección más detallada del mismo con el objetivo de asignar posibles transiciones correspondientes a los once isotopólogos monosustituídos de  $^{13}\text{C}$  y  $^{18}\text{O}$  en abundancia natural del 1% y 0.2%, respectivamente. Una vez eliminadas las transiciones de la especie padre, en el espectro resultante de menor intensidad se identificaron los mismos patrones de transiciones de tipo  $\alpha$  observados con anterioridad y consistentes con once isotopólogos (Figura 12).

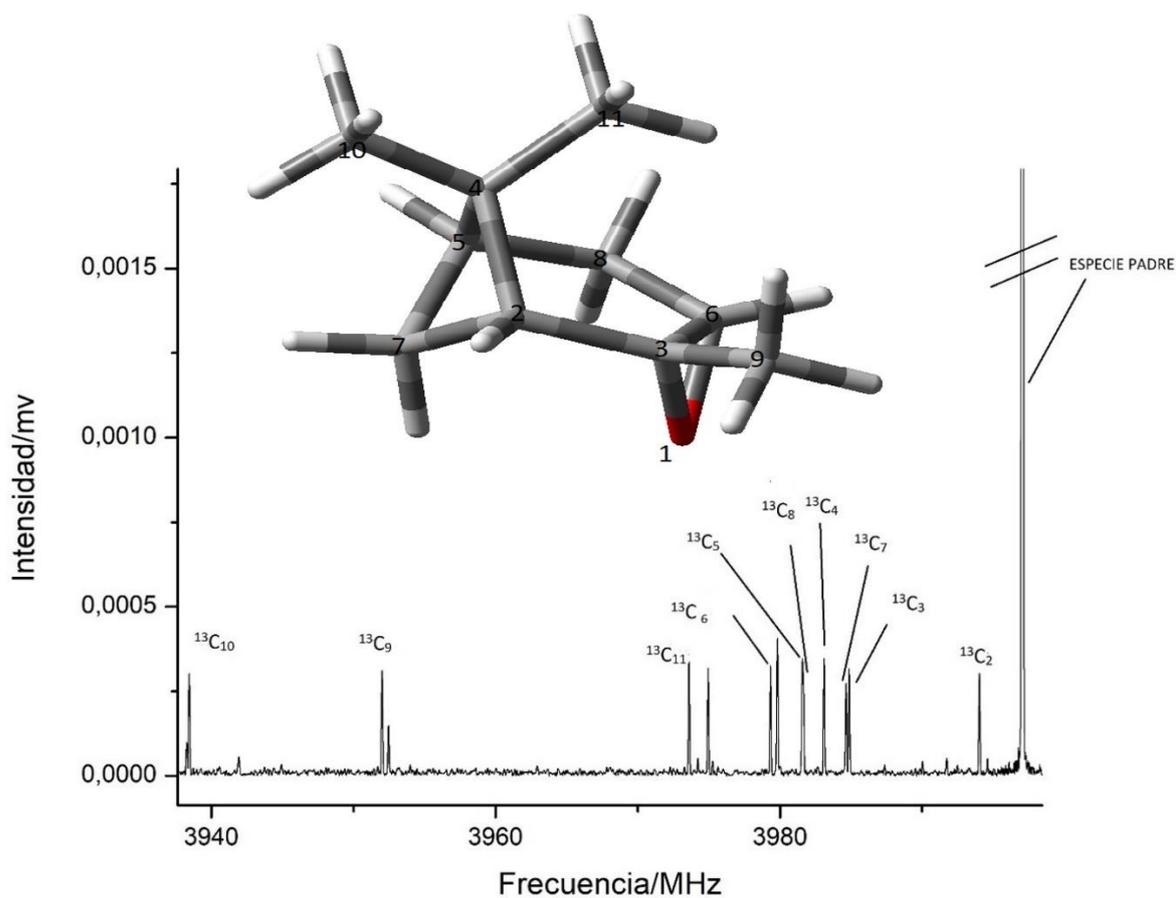


Figura 12. Espectro de rotación del óxido de  $\alpha$ -pineno en la región entre 3938 a 3996 MHz en la que se encuentra la transición de tipo  $2_{1,2} \leftarrow 1_{1,1}$ , para la especie padre y las monosustituidas

Para la identificación de estos, se calcularon los factores de escala de la especie padre (Tabla 3) (Constante de rotación teórica/Constantes de rotación experimental), y se utilizaron para corregir las constantes de rotación teóricas de los isotopólogos (Tabla 4 y 6).

Tabla 3. Factores de escala para cada constante de rotación obtenidos a partir de la especie parent.

Constantes de rotación	Factor de escala
A	1.0020
B	1.0035
C	1.0033

Tabla 4. Constantes de rotación teóricas de los diez isotopólogos de  $^{13}\text{C}$

Parámetro	$^{13}\text{C}_2$	$^{13}\text{C}_3$	$^{13}\text{C}_4$	$^{13}\text{C}_5$	$^{13}\text{C}_6$
A/MHz <sup>[a]</sup>	1723.9	1728.4	1729.6	1721.3	1724.8
B/MHz	1093.9	1092.8	1092.1	1093.9	1090.2
C/MHz	971.1	968.4	968.1	967.0	967.5

Parámetro	$^{13}\text{C}_7$	$^{13}\text{C}_8$	$^{13}\text{C}_9$	$^{13}\text{C}_{10}$	$^{13}\text{C}_{11}$
A/MHz	1713.4	1710.5	1710.2	1727.1	1711.7
B/MHz	1091.9	1093.3	1088.2	10787	1088.3
C/MHz	968.7	967.2	959.0	957.6	966.2

<sup>[a]</sup>A, B y C corresponde con las constantes de rotación

Mediante un proceso iterativo de predicción, medida y ajuste similar al de la especie padre, se obtuvieron las constantes de rotación experimentales recogidas en las Tablas 5 y 6. En el caso de la especie monosustituida de  $^{18}\text{O}$ , sólo se pudieron medir transiciones de tipo  $\alpha$  debido a la menor intensidad del espectro. La lista de transiciones medidas de los isotopólogos se muestra en los Anexos 2-12.

Tabla 5. Constantes de rotación experimentales de los diez isotopólogos de  $^{13}\text{C}$

Parámetro	$^{13}\text{C}_2$	$^{13}\text{C}_3$	$^{13}\text{C}_4$	$^{13}\text{C}_5$	$^{13}\text{C}_6$
A <sup>[a]</sup> /MHz	1720.40359(33)	1724.95810(25)	1726.19474(58)	1717.88068(81)	1721.39464(51)
B/MHz	1090.16182(21)	1089.02141(16)	1088.32473(38)	1090.13379(53)	1086.34431(33)
C/MHz	967.95641(18)	965.28298(14)	964.92753(33)	963.81413(45)	964.33072(28)

Parámetro	$^{13}\text{C}_7$	$^{13}\text{C}_8$	$^{13}\text{C}_9$	$^{13}\text{C}_{10}$	$^{13}\text{C}_{11}$
A/MHz	1709.96778(24)	1707.08299(32)	1706.84308(25)	1723.63146(47)	1708.22193(29)
B/MHz	1088.07171(16)	1089.47365(21)	1084.34562(16)	1074.93457(27)	1084.53687(19)
C/MHz	965.52600(14)	964.06037(18)	955.88479(14)	954.49863(24)	963.02137(17)

<sup>[a]</sup>A, B y C corresponde con las constantes de rotación

Tabla 6. Constantes de rotación para el isotopólogo de  $^{18}\text{O}$

	Experimental	Teórica
A/MHz <sup>[a]</sup>	1720.728(41)	1724.1
B/MHz	1071.56470(78)	1075.2
C/MHz	951.22177(65)	954.2

<sup>[a]</sup>A, B y C corresponde con las constantes de rotación

### 5.3 Determinación de la estructura de la molécula

Las constantes de rotación determinadas para la especie padre y los isotopólogos de  $^{13}\text{C}$  y  $^{18}\text{O}$  del óxido de  $\alpha$ -pineno permitieron el cálculo de las coordenadas de todos los átomos de carbono y el átomo de oxígeno en el sistema de ejes principales de inercia. Para ello se utilizaron las ecuaciones de Kraitchman [35] y el programa KRA [36]. Todas las coordenadas se encuentran bien determinadas a excepción de la coordenada  $a$  del átomo de carbono 2, donde se obtuvo un valor imaginario. Es una de las deficiencias que presenta el método de Kraitchman cuando existen átomos próximos a los ejes principales de inercia. Con el programa KRA se obtienen los valores absolutos de las coordenadas cartesianas  $(x,y,z)$  para los átomos sustituidos y, por tanto, para poder definir adecuadamente la estructura, se tomaron los signos de las coordenadas de la estructura de equilibrio,  $r_e$  [37] (Tabla 6). Las coordenadas de sustitución se encuentran recogidas en la Tabla 7. Los errores han sido calculados mediante la fórmula de Costain. Como se puede observar en las Tablas 6 y 7, las coordenadas de sustitución son consistentes con las predichas a nivel MP2.

Tabla 6. Coordenadas de sustitución teóricas; MP2 6-311G++(d,p) (en Å) de los átomos respecto al centro de masas para la estructura  $r_e$

	a	b	c
O <sub>1</sub>	-2.1158	-0.6822	-0.4589
C <sub>2</sub>	0.1251	0.3609	-0.9737
C <sub>3</sub>	-1.2340	0.4496	-0.2693
C <sub>4</sub>	1.2752	0.3011	0.1108
C <sub>5</sub>	0.9346	-1.2362	0.1744
C <sub>6</sub>	-1.4231	-0.5492	0.7977
C <sub>7</sub>	0.4492	-1.1219	-1.2976
C <sub>8</sub>	-0.2759	-1.5114	1.0857
C <sub>9</sub>	-1.9210	1.7913	-0.2553
C <sub>10</sub>	2.6583	0.5585	-0.5055
C <sub>11</sub>	1.1667	1.1414	1.3866

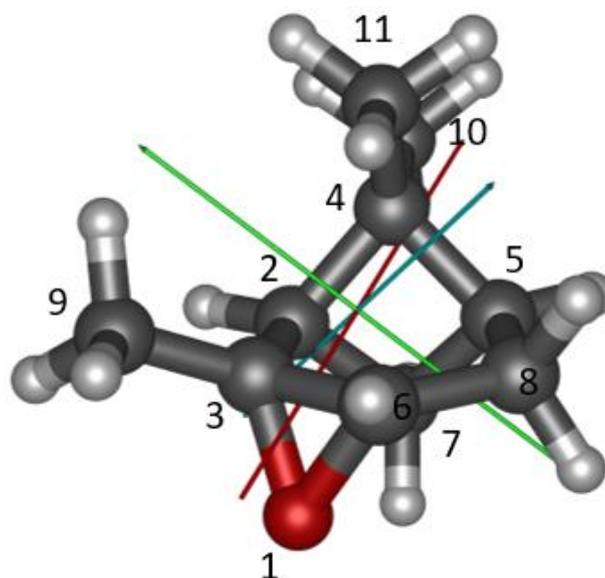


Figura 13. Estructura molecular y etiquetado de los átomos de carbono y oxígeno del óxido de  $\alpha$ -pineno. Los ejes principales de inercia *a* (rojo), *b* (verde) y *c* (azul) están indicados.

Tabla 7. Coordenadas de sustitución experimentales (en Å) de los átomos de carbono y el átomo de oxígeno en el óxido de  $\alpha$ -pineno.

	a	b	c
O <sub>1</sub>	-2.0848(09) <sup>[a]</sup>	-0.6037(29)	-0.4178(42)
C <sub>2</sub>	0 <sup>[b]</sup>	0.3817(39)	-0.9654(16)
C <sub>3</sub>	-1.1652(13)	0.4924(31)	-0.2435(62)
C <sub>4</sub>	1.3077(12)	0.2899(52)	0.0757(20)
C <sub>5</sub>	0.9535(16)	-1.2212(12)	0.1648(91)
C <sub>6</sub>	-1.3714(11)	-0.4802(31)	0.8279(18)
C <sub>7</sub>	0.4535(33)	-1.1078(14)	-1.2853(12)
C <sub>8</sub>	-0.2377(63)	-1.4720(10)	1.1007(14)
C <sub>9</sub>	-1.8217(08)	1.8557(08)	-0.2075(72)
C <sub>10</sub>	2.6917(06)	0.5299(28)	-0.5142(29)
C <sub>11</sub>	1.2148(12)	1.1423(13)	1.3777(11)

<sup>[a]</sup> Errores calculados mediante la fórmula de Costain:  $\sigma(x)=K/|x|$ ;  $\sigma(x)$  es el error en la coordenada *x* y  $K=0.0012\text{Å}$

<sup>[b]</sup> Número imaginario obtenido y el valor se ha fijado a cero

En una segunda etapa y a través del programa Eval [36] se utilizaron las coordenadas experimentales para obtener la estructura de sustitución  $r_s$  del óxido de  $\alpha$ -pineno (Fig. 13 para la numeración de átomos). Las longitudes de enlace, los ángulos de enlace y los ángulos diedro experimentales se encuentran recogidos en las Tablas 8, 9 y 10, respectivamente. Estos resultados se han comparado con los predichos a nivel MP2 ( $r_e$ ). Como se puede observar en las Tablas 8, 9 y 10, existe un buen acuerdo entre la estructura  $r_s$  y  $r_e$  del óxido de  $\alpha$ -pineno con discrepancias significativas en los parámetros estructurales en los que está implicado el átomo de carbono 2. Por ejemplo, la distancia de enlace C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> se desvía hasta 0.1 Å de la predicha. Como se ha comentado con anterioridad, esto se debe al valor imaginario de una de las coordenadas del átomo C<sub>2</sub>.

Nuestros resultados se pueden comparar directamente con la estructura  $r_s$  del monoterpeno  $\alpha$ -pineno (Figura 14). [38].

Tabla 8. Distancias de enlace en Å determinados experimentalmente ( $r_s$ ) y teóricamente ( $r_e$ ) para los átomos pesados del óxido de  $\alpha$ -pineno y comparación con el  $\alpha$ -pineno.

Distancia de enlace (Å)	$r_s$ (óxido de $\alpha$ -pineno)	$r_s$ ( $\alpha$ -pineno)	$r_e$ (óxido de $\alpha$ -pineno)
O <sub>1</sub> -C <sub>3</sub>	1.4414(35)	-	1.428
O <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	1.4409(41)	-	1.435
C <sub>3</sub> -C <sub>2</sub>	1.413(28)	-	1.514
C <sub>3</sub> -C <sub>9</sub>	1.5136(29)	1.506(4)	1.480
C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub>	1.4616(55)	1.332(10)	1.509
C <sub>6</sub> -C <sub>8</sub>	1.5308(52)	1.517(5)	1.510
C <sub>8</sub> -C <sub>5</sub>	1.5354(76)	1.529(6)	1.548
C <sub>5</sub> -C <sub>7</sub>	1.5381(88)	1.561(7)	1.562
C <sub>7</sub> -C <sub>2</sub>	1.5772(95)	-	1.573
C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	1.6391(28)	-	1.574
C <sub>5</sub> -C <sub>4</sub>	1.5546(53)	1.547(5)	1.566
C <sub>4</sub> -C <sub>11</sub>	1.559(16)	1.543(8)	1.520
C <sub>4</sub> -C <sub>10</sub>	1.5235(79)	1.532(4)	1.515

Tabla 9. Ángulos diedros en grados determinados experimental ( $r_s$ ) y teóricamente ( $r_e$ ) para los átomos pesados del óxido de  $\alpha$ -pineno y comparación con el  $\alpha$ -pineno.

ÁNGULOS DIEDROS(°)	$r_s$ (óxido de $\alpha$ -pineno)	$r_s$ ( $\alpha$ -pineno)	$r_e$ (óxido de $\alpha$ -pineno)
C <sub>6</sub> -C <sub>8</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>4</sub>	45.75(80)	47.9(5)	44.5
C <sub>8</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>10</sub>	163.95(85)	167.2(4)	163.5
C <sub>9</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>8</sub>	-150.74(27)	-177.8(9)	-153.0
C <sub>8</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>11</sub>	38.66(67)	40.7(4)	35.4
C <sub>10</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	-164.60(45)	-	-163.2
C <sub>11</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>7</sub>	-148.92(77)	-	-150.0
C <sub>2</sub> -C <sub>7</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	80.4(11)	-	79.3
C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>8</sub> -C <sub>5</sub>	0.90(42)	-2.2(9)	3.8
C <sub>6</sub> -C <sub>8</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>4</sub>	45.75(81)	47.9(5)	44.5

Tabla 10. Ángulos de enlace en grados determinados experimental ( $r_s$ ) y teóricamente ( $r_e$ ) para los átomos pesados del óxido de  $\alpha$ -pineno y comparación con el  $\alpha$ -pineno

ÁNGULOS DE ENLACE(°)	$r_s$ (óxido de $\alpha$ -pineno)	$r_s$ ( $\alpha$ -pineno)	$r_e$ (óxido de $\alpha$ -pineno)
C <sub>9</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub>	121.38(41)	124.0(6)	119.8
C <sub>9</sub> -C <sub>3</sub> -O <sub>1</sub>	114.28(13)	-	114.4
C <sub>9</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>2</sub>	117.00(34)	-	118.9
C <sub>3</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>7</sub>	113.5(11)	-	115.5
C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>8</sub>	117.21(18)	119.4(2)	116.0
C <sub>3</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	109.85(58)	-	112.5
C <sub>7</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	82.9(11)	-	83.8
C <sub>7</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>4</sub>	87.03(76)	87.0(3)	84.4
C <sub>7</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	109.54(27)	108.3(5)	114.7
C <sub>5</sub> -C <sub>7</sub> -C <sub>2</sub>	87.86(42)	-	84.5
C <sub>5</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>2</sub>	85.14(53)	-	84.4
C <sub>5</sub> -C <sub>8</sub> -C <sub>6</sub>	111.10(18)	110.3(1)	112.3
C <sub>5</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>10</sub>	112.48(47)	112.8(3)	116.4
C <sub>5</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>11</sub>	118.0(11)	118.3(5)	115.1
C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>10</sub>	116.4(14)	-	116.6
C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>11</sub>	116.99(62)	-	114.9
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub>	116.30(43)	-	114.6
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> -O <sub>1</sub>	115.15(54)	-	116.5
O <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub>	59.51(22)	-	58.4
C <sub>10</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>11</sub>	106.94(50)	107.4(3)	108.2
C <sub>8</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>4</sub>	111.74(55)	111.7(4)	114.5
O <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>8</sub>	117.72(21)	-	115.6
C <sub>6</sub> -O <sub>1</sub> -C <sub>3</sub>	60.94(28)	-	63.6

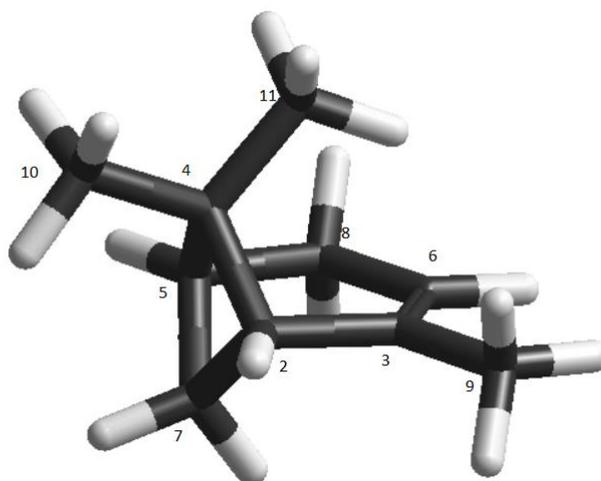


Figura 14. Estructura molecular del  $\alpha$ -pineno con el etiquetado de los átomos de carbono.

De esta comparación se concluye que ambas moléculas tienen un esqueleto carbonado similar y que no se producen cambios estructurales significativos en la oxidación. Existe una discrepancia importante en la distancia  $C_3-C_6$  de  $0.13 \text{ \AA}$  ya que en el  $\alpha$ -pineno tenemos un doble enlace que se oxida dando lugar al óxido de  $\alpha$ -pineno. Argumentos similares pueden utilizarse para explicar las discrepancias encontradas en los ángulos de enlace en los que están implicados los átomos de carbono 3 y 6.

## 6 CONCLUSIONES

Se ha llevado a cabo el estudio y la caracterización del óxido de  $\alpha$ -pineno experimentalmente, mediante medidas espectroscópicas en la región de microondas del espectro electromagnético, pudiendo alcanzar algunas conclusiones:

- Se ha registrado el espectro de 2-8GHz con el espectrómetro CP-FTMW, de la especie padre y de los isotopólogos monosustituidos  $^{13}\text{C}$  y  $^{18}\text{O}$  en abundancia natural.
- Se han realizado cálculos teóricos con los métodos MP2 y DFT para optimizar la estructura y obtener parámetros rotacionales que permiten predecir el espectro.
- Comparando los parámetros rotacionales obtenidos para la especie padre con los teóricos hemos podido determinar que los cálculos realizados a nivel MP2/6-311 G ++ (d, p) nos proporcionan un mejor resultado.
- Se ha determinado la estructura de sustitución isotópica parcial ( $r_s$ ) del óxido de  $\alpha$ -pineno obteniendo los correspondientes parámetros geométricos: distancias, ángulos de enlace y ángulos diedros.
- Se ha comparado la estructura del óxido de  $\alpha$ -pineno con su análogo  $\alpha$ -pineno.
- Se han medido un conjunto de transiciones de rotación y obtenido parámetros espectroscópicos que, contribuyen a ampliar la información sobre esta molécula de interés atmosférico.
- Los resultados son una prueba más de la consolidación y validez de la técnica de CP-FTMW para la determinación estructural de moléculas.

## 7 REFERENCIAS

- [1] «Aerosol». <https://www.quimica.es/enciclopedia/Aerosol.html>.
- [2] R. Matyssek *et al.*, «Climate Change, Air Pollution and Global Challenges: Understanding and Perspectives from Forest Research», *Elsevier, Oxford*, 2013.
- [3] M. Santiago Aladro, «Estudio de la formación de aerosoles orgánicos secundarios en un modelo fotoquímico mediante experimentos en una cámara de simulación atmosférica», *Tesis doctoral*, 2013.
- [4] MITECO, «compuestos orgánicos volátiles». [https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/emisiones/act-emis/compuestos\\_organicos\\_volatiles.aspx](https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/emisiones/act-emis/compuestos_organicos_volatiles.aspx)
- [5] F. H. Guenther, «Cortical interactions underlying the production of speech sounds. *Journal of Communication Disorders*», *Elsevier*, pp. 350-365, 2006.
- [6] A. Bjorseth y T. Ramdahl, «Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons», *Marcel Dekker, New York*, vol. 2, 1985.
- [7] Photochemical Aging of Secondary Organic Aerosol Particles Generated from the Oxidation of d-Limonene, «Photochemical Aging of Secondary Organic Aerosol Particles Generated from the Oxidation of d-Limonene», *Phys. Chem.*, vol. 111, pp. 1907-1913, 2007.
- [8] Victor Alfonso Alonso Campos, «Enfoque biotecnológico para la valorización de emisiones: Conversión biológica de estireno a polihidroxialcanoatos en biorreactores de partición», 2020.
- [9] Hall WA y Johnston MV, «Oligomer content of  $\alpha$ -pinene secondary organic aerosol», *Aerosol Sci Technol*, vol. 45(1), pp. 37-45, 2011.
- [10] Xuan Zhanga y ac, «Formation and evolution of molecular products in  $\alpha$ -pinene secondary organic aerosol», *PNAS*, vol. 112, pp. 14168-14173, 2015.
- [11] M. Stekrova *et al.*, «Isomerization of  $\alpha$ -pinene oxide using Fe-supported catalysts: selective synthesis of campholenic aldehyde», *Appl. Catal.*, vol. 470, pp. 162-176, 2014.
- [12] Y. Yu *et al.*, «Photooxidation of  $\alpha$ -Pinene at High Relative Humidity in the Presence of Increasing Concentrations of NO<sub>x</sub>. », *Atmos. Environ*, vol. 42, pp. 5044-5060, 2008.
- [13] Mohamad Faiz Mukhtar Gunam Resul, Abdul Rehman, Ana María López Fernández, Valentine C. Eze, y Adam P. Harvey, «Development of rapid and selective epoxidation of  $\alpha$ -pinene using single-step addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in an organic solvent-free process», *RSC adv*, vol. 11, pp. 33027-33035, 2021.
- [14] H. Ourrad, F. Thevenet, v. Gaudion, y v. Riffault, «Limonene photocatalytic oxidation at ppb levels: Assessment of gas phase reaction intermediates and secondary organic aerosol heterogeneous formation», *Appl. Catal.*, vol. 168, pp. 183-194, 2015.
- [15] C. S. Maksymiuk, C. Gayahtri, R. R. Gil, y N. M. Donahue, «Secondary organic aerosol formation from multiphase oxidation of limonene by ozone: mechanistic constraints via two-dimensional heteronuclear NMR spectroscopy», *Phys. Chem. Chem. Phys*, vol. 11, pp. 7810-7818, 2009.
- [16] v. Librando y G. Tringali, «Atmospheric fate of OH initiated oxidation of terpenes. Reaction mechanism of  $\alpha$ -pinene degradation and secondary organic aerosol formation», *Elsevier*, vol. 75, pp. 275-282, 2005.

- [17] Y. Ishizuka, M. Tokumura, A. Mizukoshi, M. Noguchi, y Y. Yanagisawa, «Measurement of secondary products during oxidation reactions of terpenes and ozone based on the PTR-MS analysis: effects of coexistent carbonyl compounds», *Int. J. Environ. Res. Public Health*, vol. 7, pp. 3853-3870, 2010.
- [18] S. S. Marine y J. Clemons, «Determination of Limonene Oxidation Products Using SPME and GC-MS», *J Chromatogr Sci*, vol. 41, pp. 31-35, 2003.
- [19] Frank E. Marshall *et al.*, «The rotational spectrum and complete heavy atom structure of the chiral molecule verbenone H. Seinfeld», *Elsevier*, pp. 0022-2852, 2017.
- [20] Susana Blanco, Juan Carlos López, y Assimo Maris, «Terpenoids: shape and non-covalent interactions. The rotational spectrum of cis-verbenol and its 1: 1 water complex», *Chem. Phys*, vol. 22, pp. 5729--5734, 2020.
- [21] Donatella Loru *et al.*, «Conformational Flexibility of Limonene Oxide Studied By Microwave Spectroscopy», *ChemPhysChem*, vol. 18, pp. 1-8, 2017.
- [22] M. F. Jorge Alejandro Medina García, «Estudio de primeros principios de la interacción del hidrógeno con nanopartículas de Titanio libres», *Tesis doctoral*, pp. 7-22, 2011.
- [23] Atkins Peter y Julio de Paula, «Química\_Física\_Atkins\_and\_de\_Paula», *Panamerica*, vol. 8ª edición, pp. 362-450, 2008.
- [24] Universidad de Alicante, «Cálculos Computacionales de Estructuras Moleculares», 2022.
- [25] I. Levine, «Molecular Spectroscopy.», *J. Opt. Spc. Am.*, 1975.
- [26] Gil Criado Manuel y Nuñez Barriocal Jose Luis, «ESPECTROSCOPÍA MOLECULAR», *Garceta*, pp. 1-309, 2018.
- [27] Martin Quack y Fédeéric Merkt, *Handbook of High Resolution Spectroscopy*, Wiley., vol. 2. 2011.
- [28] A. Requena *et al.*, «Nuevas Tecnologías y Contaminación de Atmósferas, para PYMEs.» <https://www.um.es/LEQ/Atmosferas/Ch-V-2/F52s6p1.htm>.
- [29] TeraTorr Technologies, «tipos de bombas», 2019.  
[https://frq.cvg.utn.edu.ar/pluginfile.php/11753/mod\\_resource/content/2/Tipos%20de%20bombas%20de%20vac%C3%ADo%20m%C3%A1s%20comunes%20%20TeraTorr%20Technologies.pdf](https://frq.cvg.utn.edu.ar/pluginfile.php/11753/mod_resource/content/2/Tipos%20de%20bombas%20de%20vac%C3%ADo%20m%C3%A1s%20comunes%20%20TeraTorr%20Technologies.pdf)
- [30] J. L. Neill, S. T. Shipman, L. Alvarez-Valtierra, A. Lesarri, Z. Kisiel, y B. H. Pate, «Rotational spectroscopy of iodobenzene and iodobenzene-neon with a direct digital 2-8 GHz chirped-pulse Fourier transform microwave spectrometer», *Elsevier*, pp. 0022-2852, 2011.
- [31] M. J. Frisch *et al.*, «Gaussian 16, Revision C.01», 2016.
- [32] H. M. Pickett, «The Fitting and Prediction of Vibration-rotation Spectra with Spin Interactions», *J. Mol. Spectrosc.*, vol. 148, pp. 3371-3377, 1991.
- [33] C. M. Western and B. E. Billinghurst, «Automatic Assignment and Fitting of Spectra with PGOPHER.», *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 19, pp. 10222-10226, 2017.
- [34] Sigma-Aldrich, «Ficha de datos de seguridad», pp. 1-8, 2022.
- [35] H. D: Rudolph, «Advances in Molecular Structure Research», *Jai press*, vol. 1, pp. 63-114, 1995.
- [36] Z. Kisiel, «PROSPE - Programs for ROtational SPEctroscopy», *Spectrosc. from Sp*, pp. 91-106, 2001.

- [37] T. Engel y P. Reid, «Physical Chemistry», *Addison Wesley*, vol. 27, pp. 602-618, 2006.
- [38] Elias M. Neemañç, Juan Ramón Avilés Moreno, y Thérèse R. Huet, «The gas phase structure of alfa-pinene, a main biogenic volatile organic compound», *J Chem Phys*, vol. 147(21), pp. 0021-9606, 2017.

## 8 ANEXOS

Tabla A1. Transiciones de rotación observadas (en MHz) para el óxido de  $\alpha$ -pineno

$J'$	$K'_{-1}$	$K'_{+1}$	$J''$	$K''_{-1}$	$K''_{+1}$	Vobs	Vobs - Vcal
1	0	1	0	0	0	2060.5823	-0.0014
2	2	1	2	1	2	2275.4494	-0.0013
2	2	0	2	1	2	2291.9455	0.0025
3	2	2	3	1	3	2471.3312	0.0028
3	2	1	3	1	3	2551.9482	0.0033
6	1	5	6	0	6	2592.8593	-0.0072
1	1	1	0	0	0	2694.9536	0.0026
4	2	3	4	1	4	2735.9170	0.0038
1	1	0	0	0	0	2819.0706	0.0033
6	3	3	6	2	4	2958.7561	0.0057
4	2	2	4	1	4	2966.3732	0.0040
5	2	4	5	1	5	3068.8441	0.0033
5	3	3	5	2	3	3117.0501	0.0038
5	3	2	5	2	3	3154.6444	0.0031
4	3	2	4	2	2	3303.4948	0.0010
4	3	1	4	2	2	3313.0888	0.0025
2	0	2	1	1	0	3346.1964	0.0048
3	3	1	3	2	1	3411.2097	-0.0043
3	3	0	3	2	1	3412.5965	-0.0018
6	2	5	6	1	6	3466.7369	-0.0006
2	0	2	1	1	1	3470.3114	0.0036
3	3	1	3	2	2	3491.8266	-0.0040
3	3	0	3	2	2	3493.2140	-0.0009
4	3	2	4	2	3	3533.9505	0.0008
4	3	1	4	2	3	3543.5441	0.0019
5	3	3	5	2	4	3614.1920	0.0010
5	3	2	5	2	4	3651.7873	0.0011
6	3	4	6	2	5	3744.8137	0.0003
6	3	3	6	2	5	3853.5340	-0.0015

7	2	6	7	1	7	3922.9266	-0.0056
7	3	5	7	2	6	3935.7415	0.0010
2	1	2	1	1	1	3997.0542	0.0030
2	0	2	1	0	1	4104.6780	0.0028
2	1	1	1	1	0	4245.2877	0.0041
3	1	2	2	2	0	4437.2503	0.0067
3	1	2	2	2	1	4453.7430	0.0072
7	4	4	7	3	4	4595.3024	0.0048
7	4	3	7	3	4	4610.5965	0.0055
2	1	2	1	0	1	4631.4230	0.0044
6	4	3	6	3	3	4730.8574	-0.0002
6	4	2	6	3	3	4735.1090	0.0007
5	4	2	5	3	2	4804.2680	-0.0049
5	4	1	5	3	2	4805.1320	-0.0011
4	4	1	4	3	1	4839.3214	-0.0087
4	4	0	4	3	1	4839.4300	0.0033
6	4	3	6	3	4	4839.5778	-0.0019
5	4	2	5	3	3	4841.8637	-0.0043
5	4	1	5	3	3	4842.7274	-0.0007
6	4	2	6	3	4	4843.8316	0.0012
4	4	1	4	3	2	4848.9142	-0.0084
4	4	0	4	3	2	4849.0222	0.0035
7	4	4	7	3	5	4851.1670	-0.0004
7	4	3	7	3	5	4866.4609	0.0001
2	1	1	1	0	1	5003.7724	0.0051
3	0	3	2	1	1	5218.5357	0.0009
4	1	4	3	2	1	5412.9195	-0.0022
4	1	4	3	2	2	5493.5365	-0.0018
3	0	3	2	1	2	5590.8872	0.0037
3	1	3	2	1	2	5985.8766	0.0032
3	0	3	2	0	2	6117.6292	0.0024
2	2	1	1	1	0	6148.3904	0.0047

2	2	0	1	1	0	6164.8827	0.0048
3	2	2	2	2	1	6181.7548	0.0037
7	5	3	7	4	3	6186.0940	-0.0077
7	5	2	7	4	3	6186.4898	-0.0052
7	5	3	7	4	4	6201.3874	-0.0076
7	5	2	7	4	4	6201.7827	-0.0057
3	2	1	2	2	0	6245.8788	0.0034
2	2	1	1	1	1	6272.5071	0.0052
2	2	0	1	1	1	6289.0001	0.0060
3	1	2	2	1	1	6356.8417	0.0039
3	1	3	2	0	2	6512.6199	0.0031
4	1	3	3	2	1	6644.4908	-0.0008
5	2	4	4	3	1	6722.7762	-0.0067
4	1	3	3	2	2	6725.1080	-0.0002
5	2	4	4	3	2	6732.3694	-0.0061
4	0	4	3	1	2	6954.0945	-0.0017
5	1	5	4	2	2	6967.0211	-0.0072
5	1	5	4	2	3	7197.4766	-0.0077
5	2	3	4	3	1	7219.9198	-0.0080
5	2	3	4	3	2	7229.5132	-0.0071
3	1	2	2	0	2	7255.9360	0.0060
4	0	4	3	1	3	7697.4099	0.0006
4	1	4	3	1	3	7964.8679	0.0013

---

Tabla A2. Transiciones de rotación observadas (en MHz) para la especie monosustituida del óxido de  $\alpha$ -pineno en la posición del carbono 2 y su diferencia con la predicción.

$J'$	$K'_{-1}$	$K'_{+1}$	$J''$	$K''_{-1}$	$K''_{+1}$	Vobs	Vobs - Vcal
1	1	1	0	0	0	2688.3552	-0.0000
1	1	0	0	0	0	2810.5651	0.0047
2	1	2	1	1	1	3994.0339	0.0026
2	0	2	1	0	1	4100.1292	0.0002
2	1	1	1	1	0	4238.4423	0.0007
2	1	2	1	0	1	4624.2763	0.0080
2	1	1	1	0	1	4990.8895	0.0057
3	0	3	2	1	2	5587.5594	-0.0005
3	1	3	2	1	2	5981.5669	0.0010
3	0	3	2	0	2	6111.6983	-0.0009
2	2	1	1	1	0	6129.1683	0.0156
2	2	0	1	1	0	6145.2746	0.0145
3	2	2	2	2	1	6174.3552	0.0005
3	2	1	2	2	0	6237.0090	-0.0012
2	2	1	1	1	1	6251.3720	0.0142
2	2	0	1	1	1	6267.4798	0.0145
3	1	2	2	1	1	6346.8408	0.0003
3	1	3	2	0	2	6505.7088	0.0037
3	1	2	2	0	2	7237.6015	0.0062
4	0	4	3	1	3	7691.8201	-0.0081
4	1	4	3	1	3	7959.4807	-0.0015

Tabla A3. Transiciones de rotación observadas (en MHz) para la especie monosustituida del óxido de  $\alpha$ -pineno en la posición del carbono 3 y su diferencia con la predicción.

$J'$	$K'_{-1}$	$K'_{+1}$	$J''$	$K''_{-1}$	$K''_{+1}$	Vobs	Vobs - Vcal
1	1	1	0	0	0	2690.2433	0.0022
1	1	0	0	0	0	2813.9791	-0.0004
2	1	2	1	1	1	3984.8720	0.0017
2	0	2	1	0	1	4092.2485	0.0002
2	1	1	1	1	0	4232.3492	0.0020
2	1	2	1	0	1	4620.8089	0.0019
2	1	1	1	0	1	4992.0226	0.0002
3	0	3	2	1	2	5570.7286	0.0036
3	1	3	2	1	2	5967.6767	-0.0004
3	0	3	2	0	2	6099.2835	-0.0003
2	2	1	1	1	0	6140.1555	-0.0018
2	2	0	1	1	0	6156.5182	0.0003
3	2	2	2	2	1	6162.9116	-0.0016
3	2	1	2	2	0	6226.5413	-0.0012
2	2	1	1	1	1	6263.8954	-0.0003
2	2	0	1	1	1	6280.2563	0.0000
3	1	2	2	1	1	6337.5252	-0.0009
3	1	3	2	0	2	6496.2378	0.0019
3	1	2	2	0	2	7237.3012	0.0010
4	0	4	3	1	3	7671.3992	-0.0021
4	1	4	3	1	3	7940.7196	-0.0021

Tabla A4. Transiciones de rotación observadas (en MHz) para la especie monosustituída del óxido de  $\alpha$ -pineno en la posición del carbono 4 y su diferencia con la predicción.

$J'$	$K'_{-1}$	$K'_{+1}$	$J''$	$K''_{-1}$	$K''_{+1}$	Vobs	Vobs - Vcal
1	1	1	0	0	0	2691.1232	0.0010
1	1	0	0	0	0	2814.5191	-0.0004
2	1	2	1	1	1	3983.1081	0.0007
2	0	2	1	0	1	4090.2760	0.0019
2	1	1	1	1	0	4229.9057	0.0039
2	1	2	1	0	1	4620.9789	0.0016
2	1	1	1	0	1	4991.1626	-0.0064
3	0	3	2	1	2	5565.9186	0.0061
3	1	3	2	1	2	5965.1067	0.0003
3	0	3	2	0	2	6096.6135	-0.0022
2	2	1	1	1	0	6143.5155	0.0038
2	2	0	1	1	0	6159.7482	0.0060
3	2	2	2	2	1	6159.7516	-0.0052
3	2	1	2	2	0	6222.8913	-0.0066
2	2	1	1	1	1	6266.9054	-0.0036
2	2	0	1	1	1	6283.1363	-0.0031
3	1	2	2	1	1	6333.9517	0.0019
3	1	3	2	0	2	6495.8082	-0.0016
3	1	2	2	0	2	7234.8480	0.0033
4	0	4	3	1	3	7666.0067	0.0021
4	1	4	3	1	3	7937.4075	-0.0016

Tabla A5. Transiciones de rotación observadas (en MHz) para la especie monosustituida del óxido de  $\alpha$ -pineno en la posición del carbono 5 y su diferencia con la predicción.

$J'$	$K'_{-1}$	$K'_{+1}$	$J''$	$K''_{-1}$	$K''_{+1}$	Vobs	Vobs - Vcal
1	1	1	0	0	0	2681.6858	-0.0098
1	1	0	0	0	0	2808.0087	-0.0057
2	1	2	1	1	1	3981.5765	0.0003
2	0	2	1	0	1	4090.6810	-0.0001
2	1	1	1	1	0	4234.2210	0.0070
2	1	2	1	0	1	4609.3244	0.0003
2	1	1	1	0	1	4988.2744	-0.0065
3	0	3	2	1	2	5576.3654	0.0016
3	1	3	2	1	2	5962.2437	-0.0068
3	0	3	2	0	2	6095.0032	-0.0037
2	2	1	1	1	0	6117.4592	0.0014
2	2	0	1	1	0	6134.6690	-0.0028
3	2	2	2	2	1	6161.8457	0.0029
3	2	1	2	2	0	6228.6868	0.0081
2	2	1	1	1	1	6243.7726	-0.0042
2	2	0	1	1	1	6260.9987	0.0080
3	1	2	2	1	1	6339.7321	0.0075
3	1	3	2	0	2	6480.8965	0.0030
3	1	2	2	0	2	7237.3222	-0.0022
4	0	4	3	1	3	7674.0956	0.0009
4	1	4	3	1	3	7932.7264	-0.0014

Tabla A6. Transiciones de rotación observadas (en MHz) para la especie monosustituida del óxido de  $\alpha$ -pineno en la posición del carbono 6 y su diferencia con la predicción.

$J'$	$K'_{-1}$	$K'_{+1}$	$J''$	$K''_{-1}$	$K''_{+1}$	Vobs	Vobs - Vcal
1	1	1	0	0	0	2685.7258	0.0004
1	1	0	0	0	0	2807.7387	-0.0002
2	1	2	1	1	1	3979.3365	0.0001
2	0	2	1	0	1	4085.4010	0.0007
2	1	1	1	1	0	4223.3610	-0.0026
2	1	2	1	0	1	4614.3844	-0.0024
2	1	1	1	0	1	4980.4244	-0.0032
3	0	3	2	1	2	5560.9754	0.0061
3	1	3	2	1	2	5959.6137	0.0014
3	0	3	2	0	2	6089.9532	-0.0026
2	2	1	1	1	0	6128.5192	0.0047
2	2	0	1	1	0	6144.4690	0.0047
3	2	2	2	2	1	6152.0257	0.0006
3	2	1	2	2	0	6214.0948	0.0003
2	2	1	1	1	1	6250.5256	-0.0026
2	2	0	1	1	1	6266.4758	-0.0021
3	1	2	2	1	1	6324.3361	-0.0003
3	1	3	2	0	2	6488.5992	0.0005
3	1	2	2	0	2	7219.3629	-0.0008
4	0	4	3	1	3	7658.6562	0.0031
4	1	4	3	1	3	7930.3400	-0.0056

Tabla A7. Transiciones de rotación observadas (en MHz) para la especie monosustituida del óxido de  $\alpha$ -pineno en la posición del carbono 7 y su diferencia con la predicción.

$J'$	$K'_{-1}$	$K'_{+1}$	$J''$	$K''_{-1}$	$K''_{+1}$	Vobs	Vobs - Vcal
1	1	1	0	0	0	2675.49575	0.00197
1	1	0	0	0	0	2798.03974	0.00027
2	1	2	1	1	1	3984.64904	-0.00069
2	0	2	1	0	1	4090.80890	0.00172
2	1	1	1	1	0	4229.74070	-0.00041
2	1	2	1	0	1	4606.5444	-0.0014
2	1	1	1	0	1	4974.1844	0.0016
3	0	3	2	1	2	5581.3554	-0.0017
3	1	3	2	1	2	5967.3367	0.0008
3	0	3	2	0	2	6097.0970	0.0012
2	2	1	1	1	0	6095.4292	-0.0001
2	2	0	1	1	0	6111.8190	0.0015
3	2	2	2	2	1	6160.7957	0.0025
3	2	1	2	2	0	6224.4911	0.0006
2	2	1	1	1	1	6217.9728	-0.0022
2	2	0	1	1	1	6234.3615	-0.0017
3	1	2	2	1	1	6333.5883	-0.0000
3	1	3	2	0	2	6483.0752	0.0007
3	1	2	2	0	2	7216.9649	0.0009
4	0	4	3	1	3	7679.5829	-0.0033
4	1	4	3	1	3	7940.2695	-0.0003

Tabla A8. Transiciones de rotación observadas (en MHz) para la especie monosustituida del óxido de  $\alpha$ -pineno en la posición del carbono 8 y su diferencia con la predicción.

$J'$	$K'_{-1}$	$K'_{+1}$	$J''$	$K''_{-1}$	$K''_{+1}$	Vobs	Vobs - Vcal
1	1	1	0	0	0	2671.1458	0.0024
1	1	0	0	0	0	2796.5587	0.0021
2	1	2	1	1	1	3981.6565	0.0018
2	0	2	1	0	1	4089.8310	-0.0066
2	1	1	1	1	0	4232.4810	-0.0003
2	1	2	1	0	1	4599.2644	0.0003
2	1	1	1	0	1	4975.5044	0.0005
3	0	3	2	1	2	5584.3054	-0.0019
3	1	3	2	1	2	5962.3637	0.0005
3	0	3	2	0	2	6093.7332	-0.0006
2	2	1	1	1	0	6085.3089	-0.0004
2	2	0	1	1	0	6102.5392	-0.0006
3	2	2	2	2	1	6160.6049	0.0029
3	2	1	2	2	0	6227.4722	0.0019
2	2	1	1	1	1	6210.7204	-0.0023
2	2	0	1	1	1	6227.9533	0.0003
3	1	2	2	1	1	6337.1080	0.0014
3	1	3	2	0	2	6471.7913	0.0016
3	1	2	2	0	2	7222.7729	-0.0001
4	0	4	3	1	3	7680.349	-0.0011
4	1	4	3	1	3	7932.8846	-0.0007

Tabla A9. Transiciones de rotación observadas (en MHz) para la especie monosustituida del óxido de  $\alpha$ -pineno en la posición del carbono 9 y su diferencia con la predicción.

$J'$	$K'_{-1}$	$K'_{+1}$	$J''$	$K''_{-1}$	$K''_{+1}$	Vobs	Vobs - Vcal
1	1	1	0	0	0	2662.7269	-0.0011
1	1	0	0	0	0	2791.1869	-0.0018
2	1	2	1	1	1	3952.0028	0.0025
2	0	2	1	0	1	4062.5544	-0.0007
2	1	1	1	1	0	4208.9212	-0.0005
2	1	2	1	0	1	4574.5001	0.00233
2	1	1	1	0	1	4959.8804	0.0005
3	0	3	2	1	2	5539.3165	-0.0020
3	1	3	2	1	2	5917.4937	0.0003
3	0	3	2	0	2	6051.2608	-0.0003
2	2	1	1	1	0	6076.4117	-0.0024
2	2	0	1	1	0	6094.3199	-0.0001
3	2	2	2	2	1	6120.6924	0.0010
3	2	1	2	2	0	6190.1223	0.0006
2	2	1	1	1	1	6204.8758	0.0010
2	2	0	1	1	1	6222.7807	0.0001
3	1	2	2	1	1	6301.2997	0.0025
3	1	3	2	0	2	6429.4365	0.0004
3	1	2	2	0	2	7198.6222	0.0003
4	0	4	3	1	3	7621.3357	-0.0027
4	1	4	3	1	3	7872.4364	-0.0024

Tabla A10. Transiciones de rotación observadas (en MHz) para la especie monosustituida del óxido de  $\alpha$ -pineno en la posición del carbono 10 y su diferencia con la predicción.

$J'$	$K'_{-1}$	$K'_{+1}$	$J''$	$K''_{-1}$	$K''_{+1}$	Vobs	Vobs - Vcal
1	1	1	0	0	0	2678.1228	-0.0073
1	1	0	0	0	0	2798.5672	0.0012
2	1	2	1	1	1	3938.4326	0.0022
2	0	2	1	0	1	4043.6032	0.0001
2	1	1	1	1	0	4179.3032	0.0009
2	1	2	1	0	1	4587.1311	0.0037
2	1	1	1	0	1	4948.4396	0.0044
3	0	3	2	1	2	5485.2844	0.0022
3	1	3	2	1	2	5898.6441	0.0015
3	0	3	2	0	2	6028.8055	-0.0009
2	2	1	1	1	0	6125.3934	0.0004
2	2	0	1	1	0	6140.6552	-0.0011
3	2	2	2	2	1	6088.3015	0.0019
3	2	1	2	2	0	6147.7909	-0.0018
2	2	0	1	1	1	6261.0916	-0.0007
3	1	2	2	1	1	6258.7287	-0.0010
3	1	3	2	0	2	6442.1675	0.0006
3	1	2	2	0	2	7163.5617	-0.0000
4	0	4	3	1	3	7564.5190	-0.0047
4	1	4	3	1	3	7849.6572	-0.0005

Tabla A11. Transiciones de rotación observadas (en MHz) para la especie monosustituida del óxido de  $\alpha$ -pineno en la posición del carbono 11 y su diferencia con la predicción.

$J'$	$K'_{-1}$	$K'_{+1}$	$J''$	$K''_{-1}$	$K''_{+1}$	V <sub>obs</sub>	V <sub>obs</sub> - V <sub>cal</sub>
1	1	1	0	0	0	2671.2458	0.0024
1	1	0	0	0	0	2792.7587	-0.0001
2	1	2	1	1	1	3973.6065	0.0056
2	0	2	1	0	1	4079.0310	0.0004
2	1	1	1	1	0	4216.6310	-0.0009
2	1	2	1	0	1	4597.2844	-0.0016
2	1	1	1	0	1	4961.8344	0.0019
3	0	3	2	1	2	5561.8654	0.0029
3	1	3	2	1	2	5950.9347	-0.0007
3	0	3	2	0	2	6080.1172	-0.0007
2	2	1	1	1	0	6087.6857	-0.0015
2	2	0	1	1	0	6103.7743	0.0013
3	2	2	2	2	1	6142.6756	0.0009
3	2	1	2	2	0	6205.2308	-0.0008
2	2	1	1	1	1	6209.2022	-0.0005
2	2	0	1	1	1	6225.2894	0.0009
3	1	2	2	1	1	6314.1359	-0.0010
3	1	3	2	0	2	6469.1910	0.0002
3	1	2	2	0	2	7196.9374	-0.0013
4	0	4	3	1	3	7654.8246	-0.0008
4	1	4	3	1	3	7918.6720	-0.0023

Tabla A12. Transiciones de rotación observadas (en MHz) para la especie monosustituida del óxido de  $\alpha$ -pineno en la posición del oxígeno 1 y su diferencia con la predicción.

$J'$	$K'_{-1}$	$K'_{+1}$	$J''$	$K''_{-1}$	$K''_{+1}$	Vobs	Vobs - Vcal
2	1	2	1	1	1	3925.2323	0.0022
2	0	2	1	0	1	4030.3452	0.0032
2	1	1	1	1	0	4165.9234	0.0075
3	1	3	2	1	2	5878.8646	0.0042
3	0	3	2	0	2	6008.9871	-0.0013
3	2	2	2	2	1	6068.3576	-0.0018
3	2	1	2	2	0	6127.7286	-0.0019
3	1	2	2	1	1	6238.6691	-0.0036
4	1	4	3	1	3	7823.3073	-0.0032