

UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
FACULTAD DE QUIMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA-FÍSICA

ESPECTROS VIBRACIONALES, INFRARROJOS Y RAMAN
DEL TIAZOL Y DERIVADOS.
DETERMINACION DE FUNCIONES TERMODINAMICAS

MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN QUÍMICA

MELCHOR GONZÁLEZ DÁVILA
SEPTIEMBRE, 1987

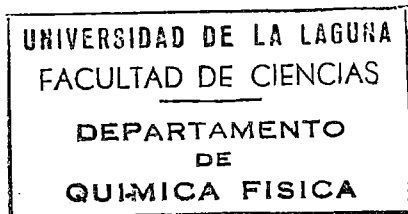




MIGUEL ANGEL ESTESO DIAZ, CATEDRATICO DE QUIMICA FISICA
DE LA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

CERTIFICA: que la presente Memoria "Espectros vibracionales, infrarrojos y Raman del Tiazol y derivados. Determinación de funciones termodinámicas." que presenta el Lcdo. D. Melchor González Dávila para optar al Grado de Doctor en Química, y de la cual ha sido nombrado Ponente, cumple los requisitos necesarios para ser presentada y defendida ante el Tribunal designado al efecto por la Universidad de La Laguna.

Y para que conste y surta los efectos previstos por la actual reglamentación sobre colación del Título de Doctor, firma el presente Certificado en La Laguna a uno de Septiembre de mil novecientos ochenta y siete.



Miguel P. Esteso



Universidad Politécnica de Las Palmas

FACULTAD DE CIENCIAS DEL MAR

DEPARTAMENTO DE QUIMICA

JESUS PEREZ PEÑA, PROFESOR TITULAR Y JEFE DE LA SECCION DE QUIMICA FISICA DEL DEPARTAMENTO DE QUIMICA DE LA UNIVERSIDAD POLITECNICA DE CANARIAS

CERTIFICO: Que la presente Memoria " Espectros vibracionales, infrarrojos y Raman del tiazol y derivados. Cálculo de funciones termodinámicas" que presenta el Lcdo. D. Melchor González Dávila para optar al grado de Doctor en Ciencias, Sección de Química, ha sido realizada en los laboratorios de esta Sección bajo mi dirección, y autorizo con esta fecha su presentación.

Y para que conste firmo el presente certificado en Las Palmas de Gran Canaria, a 27 de Agosto de mil novecientos ochenta y siete.



Jesús Pérez Peña

Este trabajo ha sido realizado en los laboratorios del Departamento de Química, Sección de Química-Física de la Facultad de Ciencias del Mar, bajo la dirección del Dr. D. Jesus Pérez Peña cuya continua orientación científica y perseverante estímulo personal ha hecho posible el emprendimiento y logro del mismo.

Quiero expresar asimismo mi más sincero agradecimiento:

- Al Prof. Dr. D. Juan F. Arenas Rosado por sus continuas orientaciones en la discusión de este trabajo, por las facilidades prestadas en los laboratorios de Química-Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Málaga traducidas en la realización de los espectros Raman y de la cesión del programa Thermo, y por su magisterio plasmado en innumerables enseñanzas científicas y humanas a lo largo de las diversas estancias realizadas en su Departamento. Con él, mi reconocimiento y gratitud al Dpto. de Química-Física de la Universidad de Málaga.

- A mi compañero José Joaquín Hdez. Brito por la inestimable ayuda recibida en la puesta a punto de los programas utilizados.

- Al Departamento de Química-Física de la Universidad de La Laguna por las facilidades y disposición para la lectura de la presente Tesis.

De igual manera, quiero mostrar mi gratitud a la Universidad Politécnica de Canarias que a través del Plan de Formación del Profesorado me ha permitido el desplazarme en repetidas ocasiones a la Universidad de Málaga y al Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Asimismo mi gratitud a la Comunidad Autónoma de Canarias por la concesión por parte de la Consejería de Universidades e Investigación de una ayuda para estancias de corta duración en la Universidad de Hamburgo durante los meses de Enero a Abril de 1987.

*A mis padres y a Jose,
M^a Candelaria y Enrique
Con Cariño*

INDICE GENERAL

I.-	INTRODUCCION.....	1
II.-	PARTE EXPERIMENTAL.	
A.-	Preparación de las muestras	11
1.-	Origen del tiazol, 2-aminotiazol y 2-carboxitiazol.....	11
2.-	Obtención del 2-amino-D ₂ -tiazol.....	11
3.-	Obtención de la sal potásica.....	13
4.-	Preparación de las muestras para la obtención de los espectros Raman e IR.....	14
B.-	Obtención de los espectros IR y Raman.....	19
C.-	Resultados experimentales.....	24
III.-	INTERPRETACION DE LOS ESPECTROS INFRARROJOS Y RAMAN	
A.-	Simetría de las vibraciones normales.....	28
1.-	Vibraciones del tiazol.....	28
2.-	Vibraciones características de los grupos C-NH ₂ , C-COO ⁻ y C-COOH.....	36

3.- Vibraciones normales de los derivados de	
tiazol.....	44
a.- 2-aminotiazol.....	45
b.- 2-carboxitiazol.....	51
c.- Ion tiazol-2-carboxilato.....	54
 B.- Asignaciones del espectro vibracional de	
las moléculas individuales.....	57
1.- Tiazol.....	59
a.- Vibraciones de los enlaces C-H.....	60
b.- Vibraciones del anillo de tiazol.....	64
1.- Vibraciones en el plano.....	64
2.- Vibraciones fuera del plano.....	67
c.- Sobretonos, combinaciones y bandas ca-	
lientes.....	70
2.- 2-aminotiazol y 2-amino-D ₂ -tiazol.....	84
a.- Vibraciones de los enlaces C-H.....	85
b.- Vibraciones del anillo de tiazol.....	88
1.- Vibraciones en el plano.....	88
2.- Vibraciones fuera del plano.....	91
c.- Vibraciones de los sustituyentes.....	92
1.- Vibraciones de tensión de NH ₂ y ND ₂ ..	93
2.- Vibraciones de deformación en el pla-	
no del C-NH ₂ y C-ND ₂	99
3.- Vibraciones de deformación fuera del	
plano del C-NH ₂ y C-ND ₂	102
d.- Sobretonos, combinaciones y bandas di-	
ferencia.....	119

e.- Aplicación de la regla isotópica de Teller-Redlich.....	123
3.- 2-carboxitiazol.....	135
a.- Vibraciones de los enlaces C-H.....	136
b.- Vibraciones del anillo de tiazol.....	137
c.- Vibraciones de los sustituyentes.....	141
d.- Combinaciones, sobretonos y bandas di- ferencia.....	153
4.- Ion tiazol-2-carboxilato.....	157
a.- Vibraciones de los enlaces C-H.....	158
b.- Vibraciones del anillo de tiazol.....	160
c.- Vibraciones de los sustituyentes.....	163
d.- Sobretonos y bandas combinación.....	166
C.- Correlaciones y consideraciones de conjunto..	173
IV.- CALCULO DE FUNCIONES TERMODINAMICAS.....	183
V.- CONCLUSIONES.....	210
VI. BIBLIOGRAFIA.....	215

I.- INTRODUCCION

El movimiento de vibración de una molécula es un movimiento periódico complejo en que todos los átomos de la misma se mueven simultáneamente. En la aproximación armónica, que es suficiente para el estudio de los aspectos fundamentales de los espectros de vibración, dicho movimiento complejo se puede descomponer en $3N - 6$ movimientos armónicos independientes, lo mismo que una curva plana de Lissajous se puede descomponer en la superposición de dos movimientos armónicos simples. Cada uno de estos $3N - 6$ movimientos armónicos independientes se conoce como una vibración normal y en ella todos los átomos de la molécula se mueven simultáneamente con la misma frecuencia, aunque puede que algunos permanezcan en reposo en sus posiciones de equilibrio.

A su vez, la vibración normal puede describirse en términos de tensión de enlaces, con alargamiento y acortamiento periódico de los mismos, o deformación periódica de ángulos de enlace, de modo que toda la vibración normal se puede escribir como una combinación lineal de esas tensiones o deformaciones de enlaces a las que se les reserva el nombre de coordenadas internas. Uno de los primeros problemas que interesan al espectroscopista es averiguar cómo participan las coordenadas internas en cada vibración normal, ya que éso le da una idea de la forma de cada vibra-

ción. La mayoría de la veces es suficiente un conocimiento cualitativo de cuáles son las coordenadas internas predominantes, ya que con éllo es suficiente para saber si una cierta banda del espectro es asignable como debida a tensión de ciertos enlaces, deformación de ciertos ángulos de enlace, deformación del esqueleto de la molécula, etc.

El espectro vibracional de anillos heterocíclicos con todos sus derivados, ha sido objeto de gran atención desde los primeros tiempos de la Espectroscopía infrarroja y Raman debido, fundamentalmente, a que la química de los compuestos heterocíclicos es una de las ramas más complejas de la química orgánica. Son interesantes tanto por su implicación teórica, como por la diversidad de los procesos de síntesis en los que participan, así como por la importancia tanto fisiológica como industrial.

Dentro del amplio campo de la química de los heterociclos, los anillos aromáticos de cinco miembros ocupan una posición de particular relevancia, siendo la molécula de tiazol uno de los miembros importantes de esta familia, por lo que requiere un estudio minucioso.

La característica principal de los espectros vibracionales de los derivados de tiazol, es la aparición de un cierto número de bandas, bien en el espectro Raman bien en el espectro infrarrojo de los mismos, que se comportan como bandas características del anillo de tiazol, es decir que su frecuencia varía muy poco de una molécula a otra con tal que se trate del mismo tipo de derivado. La razón principal de este fenómeno reside en que el anillo aromático hay que considerarlo siempre como un todo que mantiene su identidad siendo afectada ésta sólo en pequeño grado por el hecho de que en lugar de los hidrógenos del

tiazol, tengamos diferentes radicales. Dichos radicales, por tanto pueden decirse que son responsables de pequeñas perturbaciones en el campo de fuerzas que afecta a dicho anillo aromático, que modificarían algo los términos vibratoriales pero que no alterarían la disposición general de los mismos. Gran parte de la bibliografía existente hasta fecha reciente ha sido recopilada en el libro de Jacques V. Metzger (1), aunque con posterioridad el volumen de investigación en este campo ha sido considerable.

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriormente expuestas, en esta Tesis Doctoral se ha escogido para su estudio un grupo de moléculas muy relacionadas entre sí, partiendo en primer lugar del anillo base, tiazol, para realizar una confirmación y, modificaciones en su caso, de las asignaciones existentes, con medidas de valores de frecuencias más precisas, de forma que pudieran ser aplicadas posteriormente para las asignaciones de los otros derivados de tiazol, que en nuestro caso han sido:

2-aminotiazol

2-amino-D₂-tiazol

2-carboxitiazol

y Tiazol-2-carboxilato

Los ácidos carboxílicos en general, así como sus aniones carboxilatos, constituyen un problema muy interesante dentro de la Espectroscopía Vibracional. Por una parte, los ácidos mismos, dada su facilidad para formar enlaces de hidrógeno intermoleculares e intramoleculares exhiben en el espectro infrarrojo y Raman de los sólidos principalmente, bandas atribuibles a la existencia de "dímeros" ori-

ginados por tales enlaces de hidrógeno, viéndose en general afectadas las vibraciones del grupo -COOH por tal asociación molecular. Por otra parte, los carboxilatos en forma de sales de metales alcalinos suelen ser muy solubles en agua y tienen la propiedad de entrar a formar parte de complejos en forma de ligandos bidentados, por lo que el estudio del espectro del ligando aislado es un paso previo imprescindible para el estudio del espectro de los complejos de los que forma parte. Además, su solubilidad en agua permite obtener los espectros Raman en disolución y la polarización de las líneas, con lo que se obtiene una valiosa información que muchas veces es imposible de conseguir con los ácidos, mucho menos solubles.

La formación de complejos en los que el tiazol y el 2-aminotiazol (2,3,4,5) están como ligandos ha sido puesta de manifiesto con anterioridad por lo que se hace fundamental el estudio de su espectro vibracional para la ulterior investigación de la estructura de los complejos formados. La utilidad del análisis de los espectros vibracionales de este tipo de compuestos, también se desprende por la gran aplicabilidad de los mismos en estudios de inhibición de la corrosión.(6)

Aunque la molécula de tiazol (es decir, el anillo base) no se encuentra en la naturaleza, son numerosos los compuestos que contienen anillos de tiazol. Su origen ha sido frecuentemente descrito a partir de la ciclación de de una cadena peptídica con un residuo de cisteína con formación de un anillo de tiazolina; el anillo de tiazol se forma posteriormente por deshidrogenación.

En cuanto a la presencia de este tipo de compuestos, se han descrito numerosas referencias aunque señalare-

mos sólo algunas de ellas:

Muchos antibióticos como la altiomicina (7) y micrococcina (8,9) contienen un anillo de tiazol, así como muchos productos metabólicos de los organismos vivos (10,11) También estan presentes en numerosos aromas naturales: tomates (12), café tostado (13,14), cacahuete tostado (15), la fracción básica del Whisky Escocés y ron de Jamaica (16), etc. Los tiazoles también se han separado de las bases nitrogenadas de algunos petróleos (17). Muchos derivados del tiazol poseen actividad biológica y química por lo que muchos medicamentos contienen un anillo de tiazol en su estructura.

Para el caso del aminotiazol, sus principales aplicaciones se encuentran en los campos de la agricultura, farmacia y fotografía o actividades relacionadas. En la agricultura, las principales investigaciones de aplicación están relacionadas con fungicidas (18,19), pero desafortunadamente poco es conocido acerca de la base molecular de esta actividad. Otro uso importante es su poder inhibidor de la nitrificación (20).

En cuanto a su uso farmacológico, incluye su aplicación veterinaria, con aplicación antiviral, bactericida y antimicrobiana (21,22). La acción antiparasitaria de estos compuestos ha sido investigada para algunos de ellos con resultados interesantes para el caso del aminotrozal (23). Sin embargo, sus propiedades más estudiadas son su actividad antiinflamatoria (24,25) y sus propiedades sobre el sistema nervioso central (26,27).

El estudio del espectro vibracional del tiazol, así como de algunos metil y halotiazoles sustituidos, ha sido explorado con anterioridad a este trabajo, lo cual

nos ha servido de base para el estudio de los compuestos anteriormente mencionados.

Hasta 1962, el espectro infrarrojo y Raman del tiazol en estado líquido se estudió por algunos autores (28) con sólo una asignación parcial. En esa fecha, Chouteau y col. (29), publicaron una tentativa de una primera interpretación del espectro infrarrojo completo entre 4000 y 650 cm^{-1} para el tiazol y algunos alquil y haloderivados. Ellos propusieron una asignación completa de los modos normales de vibración de la molécula.

El estudio del espectro infrarrojo del tiazol bajo varios estados físicos (sólido, líquido, vapor y en solución) por Sbrana y col. (30) y un estudio similar, extendido a moléculas marcadas isotópicamente, por Davidovics y col. (31,32) da las propiedades de simetría de las principales vibraciones de la molécula de tiazol. Más recientemente, el cálculo de los modos normales de vibración de la molécula, definido un campo de fuerza GVFF para élla, confirmó cuantitativamente las asignaciones precedentes (33, 34). G. Davidovics y col.(35,36) han descrito una primera asignación incompleta del 2-aminotiazol con estudios en diferentes disolventes.

A la vista de las aplicaciones encontradas para este tipo de compuestos, sobre todo las que inciden en el campo de la agricultura y las que proyectan un interés bioquímico o farmacológico, y como resultado del análisis bibliográfico efectuado se ha seleccionado como objeto de estudio de la presente Tesis la siguiente serie:

Tiazol	2-carboxitiazol
2-aminotiazol	tiazol-2-carboxilato (anión)
2-amino-D ₂ -tiazol	

Una vez obtenidos los compuestos (bien por adquisición comercial o mediante síntesis en laboratorio, según se indica en la parte experimental) se procedió a la preparación adecuada de las muestras para el registro de los espectros infrarrojos y Raman en las distintas condiciones que se comentarán en la parte experimental de este trabajo.

Obtenidos los espectros, procedimos al análisis de los mismos. Para éello, y previa asignación del grupo puntual de simetría al que pertenece cada molécula en cuestión, clasificamos los distintos modos normales de vibración por especies de simetría, vibraciones fundamentales, que junto con identificación de sobretonos y bandas combinación y diferencia fueron asignadas a las diferentes bandas que se registran en los espectros realizándose así el análisis vibracional más completo posible en los registros obtenidos.

Para el caso concreto del 2-aminotiazol, el análisis del derivado deuterado permitió la aplicación posterior del producto isotópico de Teller y Redlich con lo cual pudimos confirmar y/o dilucidar algunas de las asignaciones realizadas.

Una vez efectuadas las asignaciones, se procedió a la construcción de los diagramas de correlación que nos permiten deducir conclusiones acerca de los efectos de los sustituyentes sobre las vibraciones del anillo base, al mismo tiempo que presentan una comparación de conjunto entre modos análogos de los distintos derivados.

Por último, la información espectroscópica obtenida del análisis vibracional de los espectros se aplicó al cálculo de propiedades macroscópicas, concretamente a la determinación de magnitudes termodinámicas, C_p/R , $(H - H_0)/RT$, $-(F - H_0)/RT$ y S/R , utilizando la aproximación RRHO (rotor rígido y oscilador armónico).

En consecuencia, podríamos resumir que la presente Tesis Doctoral ha tenido como objetivos principales los siguientes:

- El establecimiento de las asignaciones de los modos normales de vibración, a través de los espectros infrarrojos y Raman, del tiazol y de una serie de derivados,

- Deducción de los efectos de sustituyentes sobre el anillo base a través de los diagramas de correlación y el efecto de la sustitución isotópica sobre las vibraciones de los sustituyentes, y

- Utilización de la información obtenida del análisis vibracional para el cálculo de magnitudes termodinámicas, a diferentes temperaturas.

Una vez obtenidas las conclusiones en base a los resultados obtenidos, la línea futura de trabajo, queda abierta sobre lo realizado en la presente Tesis proyectándose sobre el estudio de nuevos derivados del tiazol para así completar la información sobre los efectos de los distintos sustituyentes y con el estudio de especies isotópicas que nos permitan disponer de la máxima información posible en orden al establecimiento de campos de fuerzas para los distintos compuestos objeto de estudio.

II.- P A R T E E X P E R I M E N T A L

A.- Preparación de las muestras.

1.- Origen del tiazol, 2-aminotiazol y 2-carboxitiazol.

El tiazol empleado fue de procedencia Aldrich con un 99% de pureza, y el 2-aminotiazol fue adquirido a la casa Merck con más de un 98% de pureza. Tanto uno como el otro se emplearon directamente para el registro de los espectros, no detectándose ningún efecto interferente en los mismos a causa de las pequeñas impurezas presentes.

El 2-carboxitiazol utilizado para la realización de esta Tesis procede del sintetizado en 1968 por el Dr. Palle E. Iversen del Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Aarhus en Dinamarca, que falleció hace 10 años, pero que a través del Dr. Henning Lund, Director actual de dicho Departamento, fue cedido amablemente para la realización del presente trabajo. Dado el tiempo transcurrido desde que fue sintetizado el compuesto y a la facilidad con que pueden presentarse procesos de decarboxilación por un aumento de la temperatura sobre la del ambiente, realizamos un estudio de confirmación por técnica de R.M.N., lo que nos permitió dar como válido al producto para su uso directo para el registro de los espectros.

2.- Obtención del 2-amino-D₂-tiazol.

El 2-amino-D₂-tiazol fue preparado por cambio

directo del 2-aminotiazol con D_2O . Este proceso es similar al realizado por J.C. Evans (37) para el estudio de la anilina y derivados deuterados. El proceso realizado por nosotros fue el siguiente:

En un balón de capacidad adecuada, en condiciones de atmósfera inerte de N_2 puro, se mezcló una cantidad perfectamente determinada de 2-aminotiazol (Merck > 98%) con una cantidad molar en exceso de agua deuterada Aldrich con un mínimo del 99.96% en deuterio. El intercambio se dejó realizar durante una hora con agitación permanente y manteniendo la atmósfera inerte durante todo el proceso. Una vez transcurrido el tiempo considerado de intercambio, se evaporó el disolvente, primero en rotavapor a presión reducida, y luego directamente a vacío. El proceso se repitió tres veces para así obtener el mayor porcentaje de conversión.

A continuación se trituró el sólido obtenido y se colocó en un desecador a vacío que contenía como agente desecante Na_2SO_4 anhidro, realizándose a continuación un estudio por infrarrojo para comprobar que el proceso de deuteración había tenido lugar. Se registró de esta manera, una muestra sólida de la misma en bromuro potásico, observándose la aparición de bandas correspondientes a las tensiones simétrica y asimétrica del grupo ND_2 , al mismo tiempo que se observaba que las tensiones del grupo NH_2 habían disminuído en intensidad, pero que su desaparición no era total. De igual manera se observó la presencia de bandas correspondientes a la monosustitución.

La muestra así obtenida se utilizó como tal para la obtención de registros y asignación de las bandas de los compuestos Tiazol- NH_2 , Tiazol-NHD y Tiazol- ND_2 .

3.- Obtención de la sal potásica.

A partir del ácido se preparó la sal potásica, tiazol-2-carboxilato potásico, neutralizando el grupo ácido. El método de preparación de esta sal se llevó a cabo en las siguientes etapas:

a) A una cantidad previamente pesada, aproximadamente 0.1 gr. de ácido, se añadió volumétricamente desde una bureta, cantidades estequiométricas de disolución de hidróxido potásico 0.25 N previamente contrastada con ftalato potásico y valorada con un equipo Crison 517.

b) Las disoluciones obtenidas, se trataron repetidas veces con carbón activo, para eliminar las impurezas que pudieran dar fluorescencia en el espectro Raman.

c) Una vez filtrada la disolución, se lleva a sequedad total en un rotavapor a vacío con trompa de agua.

d) Los residuos se trituraron en un mortero de ágata para obtener un tamaño fino que favorezca la desecación.

Al no existir en la bibliografía espectros infrarrojos ni Raman de esta sal, no se ha podido establecer una comparación de visu con los obtenidos por nosotros. No obstante, para la sal preparada según el procedimiento mencionado, se han utilizado como criterios suficientes de su pureza los siguientes:

- Ausencia de bandas características de vibraciones de tensión $\nu(\text{OH})$, que nos garantiza por una parte que

la muestra está seca, y por otra que no hay exceso de potasa ni tampoco exceso de ácido.

- Ausencia de bandas características de vibraciones de tensión $\nu(\text{C}=\text{O})$ que nos refuerza aún más el criterio respecto a que no hay exceso de ácido libre.

Esta muestra, de pureza bastante bien garantizada, se utilizó para la obtención de los espectros infrarrojos en pastilla de CsI y en nujol y del espectro Raman de su disolución acuosa.

4.- Preparación de las muestras para la obtención de los espectros Raman e infrarrojos.

La preparación de las muestras con vistas a la obtención de los espectros infrarrojos en pastilla de CsI o en KBr se hizo empleando el siguiente procedimiento:

La muestra pesada (1 mg.) se pone en un mortero de ágata de 4 cm de diámetro y se tritura a mano persistentemente para reducir el tamaño de grano tanto como sea posible. A continuación se agrega en pequeñas porciones el haluro alcalino (350 mg.) previamente seco, mezclándolo íntimamente con la muestra triturada pero sin machacar el haluro, cuyo tamaño de grano viene controlado de origen como óptimo para la espectroscopía, obteniéndose de esta manera pastillas transparentes que mejoran la calidad de los espectros teniendo menor fondo espectral. El haluro alcalino se deseca previamente a 400°C en una mufla durante veinticuatro horas y posteriormente en una estufa de desecación al vacío a

105°C. Para observar las bandas débiles en algunos de los compuestos, se pusieron 3 mg de muestra o más por 350 mg de haluro, lo que hizo que aumentara la intensidad de dichas bandas.

Toda la operación se llevó a cabo bajo una lámpara de gran poder calorífico para evitar la absorción de agua, que daría lugar a la aparición de sus bandas características en los registros con el consiguiente efecto interferente.

Una vez efectuada la dispersión, se transfiere al troquel y se procede al prensado en las condiciones siguientes:

Tiempo de aplicación de vacío previo:	5 minutos
Vacío conseguido con la bomba	1 mm Hg
Presión aplicada al troquel	12 Kg/cm ²
Tiempo de compresión	10 minutos

En la preparación de los comprimidos se empleó un troquel Perkin-Elmer de 13 mm de diámetro, una prensa hidráulica Perkin-Elmer de 12 toneladas y una bomba Telstar serie F.

Una de las técnicas más usadas para la preparación de una muestra sólida para su análisis por infrarrojos es la de la suspensión en un aceite mineral, como por ejemplo Nujol, un hidrocarburo perfluorado tal como Fluorolube o Keroseno perfluorado. Se obtienen buenos resultados con este método solamente si el tamaño medio de las partículas del sólido es algo menor que el de la longitud de onda de la radiación que atraviesa las partículas o si el medio en el que están suspendidas tiene aproximadamente el mismo

índice de refracción que la muestra. Dado que lo último raramente se produce, se deberá generalmente reducir el tamaño medio de las partículas de muestra a una o dos micras. A continuación se añade el agente adecuado para producir la dispersión de la muestra.

El agente dispersor más corrientemente usado es el aceite mineral, que para muchos espectros puede usarse en casi toda la región espectral del instrumento. En nuestro caso hemos utilizado un Nujol procedente de una vaselina medicinal del Laboratorio Farmacéutico Orravan. Como paso previo se realizó el espectro infrarrojo del Nujol sólo en célula desmontable con ventanas de KBr en película capilar para obtener las bandas debidas al aceite mineral.

Si al realizar el espectro con el sólido en Nujol aparecen bandas distorsionadas se puede concluir fácilmente que es debido a que el tamaño de las partículas es demasiado grande y parte de la radiación incidente sobre la suspensión se ha dispersado. Este efecto, llamado efecto Cristian-sen, indica que el tamaño de la partícula debe ser reducido si se desea obtener un espectro mejor.

A veces es interesante la obtención del espectro de un sólido preparado en forma de película exenta de disolvente a partir de una disolución de la muestra en un disolvente volátil. Los espectros de las disoluciones satisfacen las necesidades de muchos análisis, pero en muchos casos presentan desventajas debidas a la superposición e interferencia de las bandas de absorción del disolvente. Teniendo en cuenta esto, se ha realizado el espectro del 2-aminotiazol, como veremos más adelante, en película depositada por evaporación de una disolución del mismo en CS_2 .

Para el espectro de los líquidos, quizás el método más sencillo y más usual para preparar una muestra de un líquido para su análisis por IR sea el de colocar la muestra sin diluir entre un par de ventanas transparentes de un cristal de un haluro (CsI, KBr o NaCl). Este espectro es una de las propiedades físicas más características de la muestra. No existe ninguna interferencia de disolvente o de soporte ni ninguna interacción que contribuya a entorpecer la identificación e interpretación.

Sin embargo, a menudo es necesario analizar las muestras en disolución. Estos espectros presentan problemas que no aparecen en los de las muestras puras. Todas las moléculas heteronucleares, entre las que se incluye cualquier disolvente que se pueda escoger, tienen un espectro IR, y así el espectro será la suma del debido a la muestra y el debido al disolvente que podrá interferir en la observación de las bandas de la misma.

Para los espectros de los líquidos, inyectamos directamente en la célula el líquido puro o en disolución a presión mediante un jeringa, hasta lograr un llenado de las células sin burbujas. Posteriormente, las células se limpian mediante el mismo sistema de inyección con CCl_4 , repitiendo la operación varias veces, y finalmente se efectúa el secado de las mismas haciendo pasar aire a través de las células por medio de una bomba de vacío.

Para los espectros realizados en fase gaseosa, se introdujo en una célula de gases standard de 10 cm de paso de luz con ventanas de NaCl y KBr, a la cual se le había realizado un vacío previo para favorecer la evaporación, una gota de líquido que se introducía por la boca de la misma. En estas condiciones tenemos que la tensión

de vapor del mismo era más que suficiente para lograr excelentes resultados en la realización de los espectros.

Los espectros Raman del tiazol y derivados aquí estudiados en estado sólido se hicieron utilizando un capilar como portamuestras, en el que se introdujo una pequeña cantidad de la muestra en forma de polvo microcristalino.

Para los espectros Raman del líquido y disolución, se prepararon disoluciones saturadas de las sales en agua bidestilada. Esta agua se destiló con permanganato potásico y ácido sulfúrico para destruir la materia orgánica que pudiera contener. Las disoluciones preparadas se trataron con carbón activo y se filtraron mediante microfiltros de poro 4, diseñados por el Departamento de Química-Física de la Universidad de Málaga, para obtenerlas ópticamente limpias procurando evitar así el efecto Tyndall de partículas en suspensión. El filtrado se introdujo, mediante una jeringa, en un tubo capilar suspendiendo una gota en su interior.

B.- Obtención de los espectros infrarrojos y Raman.

La obtención de los espectros infrarrojos se llevó a cabo en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 783. Este aparato de doble haz dispone, como sistema de dispersión de dos redes de difracción, una posee 100 y la otra 25 líneas por milímetro, seleccionándose automáticamente la red apropiada a los rangos de número de onda del instrumento. El rango espectral abarcado es de 4000 a 200 cm^{-1} , existiendo cambios de filtros a 2000, 600 y 400 cm^{-1} , registrándose el espectro lineal en transmisión-número de ondas. La resolución es mejor que 0.5 cm^{-1} en todo el rango espectral.

La eliminación de bandas debido a la absorción del vapor de agua contenido en el aire, se ha hecho mediante la instalación de una purga de nitrógeno previamente desecado sobre ácido sulfúrico y posteriormente sobre una columna de desecación, obteniéndose en unos minutos la casi total eliminación de las bandas del agua.

Los espectros del sólido en pastillas de KBr y CsI, del líquido y disolución se han registrado en las siguientes condiciones:

Programa de rendija	3
Programa de tiempo de barrido	6
Programa de reducción de ruido	x16
Programa de velocidad de registro	1

Para el caso del espectro del gas las condiciones de registro utilizadas fueron:

Programa de rendija	4
Programa de tiempo de barrido	30
Programa de reducción de ruido	x16
Programa de velocidad de registro	1

Estas mismas condiciones fueron las utilizadas para la obtención de los espectros que contenían los máximos deseados de la sustancia patrón y los picos de las sustancias estudiadas en todos los medios descritos anteriormente.

Para la medida exacta de los números de onda de los espectros infrarrojos, se ha hecho uso de dos sustancias patrones, a saber, una película de poliestireno de 0.06 mm. de espesor y una disolución de indeno conteniendo 0.8% en peso de alcanfor y de ciclohexanona, cuyas frecuencias están dadas con un error inferior al $\pm 1\%$ en las tablas de calibrado (38) existentes.

Para efectuar los espectros sobre los que se realizarían las medidas de frecuencias se procedió de la siguiente manera: observando en el espectro total de la sustancia la banda objeto de estudio, se busca en las tablas de calibrado, ya sea del poliestireno o de la disolución de indeno, dos máximos, uno de los cuales se encontrará en torno a 100 cm^{-1} por encima del valor aproximado del pico a medir y el otro a 100 cm^{-1} por debajo. Para éello, y una vez fijadas las condiciones de operación para el registro, se inicia un barrido continuo registrándose alternativamente las bandas seleccionadas del patrón y de la muestra, consiguién-

dose así que, al no detener el registro, no cambien las condiciones de operación y además, que la determinación de la medida del pico máximo objeto de la calibración, pueda obtenerse, según los casos mediante una interpolación o extrapolación sencilla. Para la medida en cm. sobre el papel de la distancia entre máximos se utilizó un calibre con el que se podía determinar hasta la centésima de milímetro.

Midiendo la distancia L entre ambos picos de referencia y la distancia del máximo de absorción a cada una de ellas, se tiene el valor de la frecuencia de absorción gracias a las expresiones siguientes:

$$v = v_0 + a \frac{v_1 - v_0}{L} \quad \text{ó} \quad v = v_1 - b \frac{v_1 - v_0}{L}$$

según se deduce de la Fig. 1, y que se muestra a continuación.

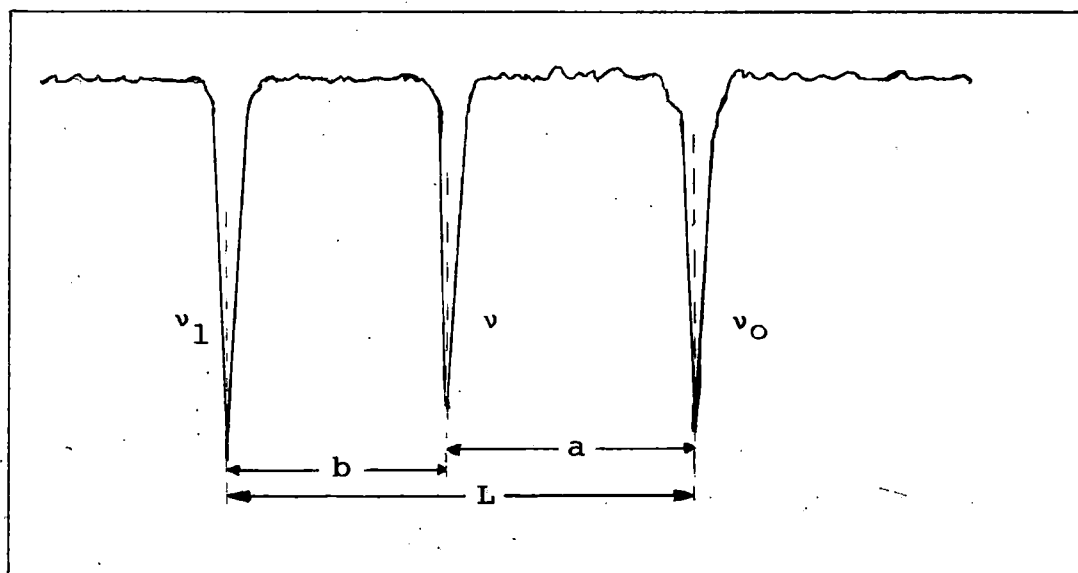


Fig. 1.- Método de medida de los números de onda.

De esta manera, aunque la longitud del registro varíe por acción de la humedad y de la temperatura ambiente, se obtiene un valor correcto de las frecuencias midiendo las distancias L , a y b en un momento cualquiera.

Los espectros Raman se han registrado en dos espectrómetros Jobin Yvon U-1000 dotados de un Laser Spectra Physics 2020/J, utilizando como fuente, uno de ellos Ar^+ empleando como línea excitatriz la de 5145 \AA perteneciente al Departamento de Química Física de la Universidad de Málaga y otro, Kr^+ con línea excitatriz de 6471 \AA perteneciente al Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Hamburgo (República Federal de Alemania).

El primero opera con una anchura espectral de rendija constante de 400μ , a una potencia de 200 mW y a una velocidad de $1 \text{ cm}^{-1}/\text{seg}$ a intervalos de $0.5 \text{ cm}^{-1}/0.5.\text{seg}$ El fotomultiplicador es refrigerado por aire.

El segundo opera con una rendija de 1000μ y a una potencia de 70 MW . La velocidad de registro era de 1 seg/punto , y cada punto espaciado por 1 número de onda.

La medida de las frecuencias de las bandas se ha efectuado con la ayuda de las propias líneas de plasma del láser y utilizando Ne como patrón, o mediante un cálculo de puntos aproximado a través de ordenador.

El espectro del tiazol se ha realizado en estado líquido puro, observando en cada caso la despolarización o no de las bandas. El 2-aminotiazol fue registrado en estado sólido, tras previa purificación del mismo por recristalizaciones sucesivas, en el espectrómetro de laser de Kr^+ , mientras que el tiazol-2-carboxilato se ha registrado en disolución acuosa, no habiendo sido posible la realiza-

ción de los espectros en estado sólido, tanto para el ácido 2-carboxitiazol como para la correspondiente sal debido a la gran fluorescencia que presentaban dichos compuestos.

C.- Resultados Experimentales.

Se han realizado los espectros infrarrojos y Raman de las distintas moléculas estudiadas en diferentes estados físicos y a diferentes concentraciones. En el caso del tiazol, registramos el espectro infrarrojo del líquido puro, en solución de CS_2 y CCl_4 , en estado gaseoso y el Raman en estado líquido. Para el 2-aminotiazol obtuvimos los espectros del sólido, en pastilla de CsI, en nujol y en película capilar depositada por evaporación del disolvente y también los espectros en disolución a diferentes concentraciones. El espectro Raman del derivado aminado se realizó en estado sólido. El estudio espectroscópico del 2-amino- -D_2 -tiazol se realizó mediante el espectro infrarrojo del sólido y en disolución de CS_2 . Para el ácido 2-carboxitiazol, sólo se ha podido registrar su espectro infrarrojo en estado sólido y en disolución de dimetilsulfóxido, ya que este compuesto no es soluble en ninguno de los otros disolventes utilizados en espectroscopía infrarroja ni en Raman. Para el caso de la sal, se registró el espectro infrarrojo en pastilla de CsI y en nujol y el espectro Raman en disolución acuosa.

En cada caso, para un determinado tipo de compuesto, hemos registrado diversos espectros, presentado en este trabajo sólo los más representativos. Para mayor claridad y comprensión incluimos los mismos, junto con las tablas de frecuencias y asignaciones propuestas para cada uno de los compuestos en la discusión de las asignaciones del espectro vibracional en el Capítulo III.B.

El orden de presentación de las figuras, así como de las correspondientes Tablas, es el mismo que el que se

presentará en la discusión de los compuestos estudiados y que será el siguiente:

Tiazol

2-aminotiazol

2-amino-D₂-tiazol

Acido 2-carboxitiazol

Tiazol-2-carboxilato.

A su vez, el orden de los espectros que se han seleccionado es infrarrojo del sólido, infrarrojo del líquido, infrarrojo de la disolución o solución, en su caso, e infrarrojo en esta gaseoso, Raman del sólido, Raman del líquido y Raman de la disolución acuosa, en el caso de que lo hubiere.

La nomenclatura seguida para la descripción de las vibraciones normales ha sido la siguiente:

ν	:	tensión
ν_s	:	tensión simétrica
ν_{as}	:	tensión asimétrica
δ	:	deformación en el plano
γ	:	deformación fuera del plano
r	:	rocking o balanceo
t	:	torsión
ω	:	abanico o aleteo

Para la descripción cualitativa de la intensidad de las bandas que se han registrado, se ha utilizado la si-

guiente simbología:

vs	:	muy fuerte
s	:	fuerte
b	:	ancha
m	:	media
w	:	débil
vw	:	muy débil
sh	:	hombro

III.- INTERPRETACION DE LOS ESPECTROS INFRARROJOS
Y RAMAN.

A.- Simetría de las vibraciones normales.

1.- vibraciones del tiazol.

La estructura geométrica del tiazol fue descrita en un principio por la combinación de los ángulos de enlace y de las longitudes de enlace de C - H, C - C, C - N y C - S (39,40). La determinación completa de los parámetros geométricos de la molécula se ha realizado por espectrometría de microondas del tiazol y de ocho compuestos marcados isotópicamente (41). La estructura obtenida es próxima a una media entre las estructuras de tiofeno y 1,3,4-tiadiazol. Este estudio, junto a los valores de momento de inercia del tiazol calculados por Bak y col. (42) a partir del espectro de microondas confirman la hipótesis generalmente admitida de la estructura plana de estos heterociclos.

Se ha realizado, por nuestra parte, un cálculo minucioso de los momentos de inercia, en base a los valores de las distancias, ángulos de enlace y masas de los diferentes átomos a través del programa INERT, que tras la aplicación de varias subrutinas, en las que reduce las coordenadas introducidas en base a un origen arbitrario a las que posee respecto al centro de inercia, determina el tensor de inercia, lo diagonaliza, calcula los vectores propios y los valores propios del mismo, obteniéndose como resultado final los ejes principales de inercia A y B en el plano del heterociclo y el eje C perpendicular al mismo.

En la figura 2, se representa la molécula de tia-

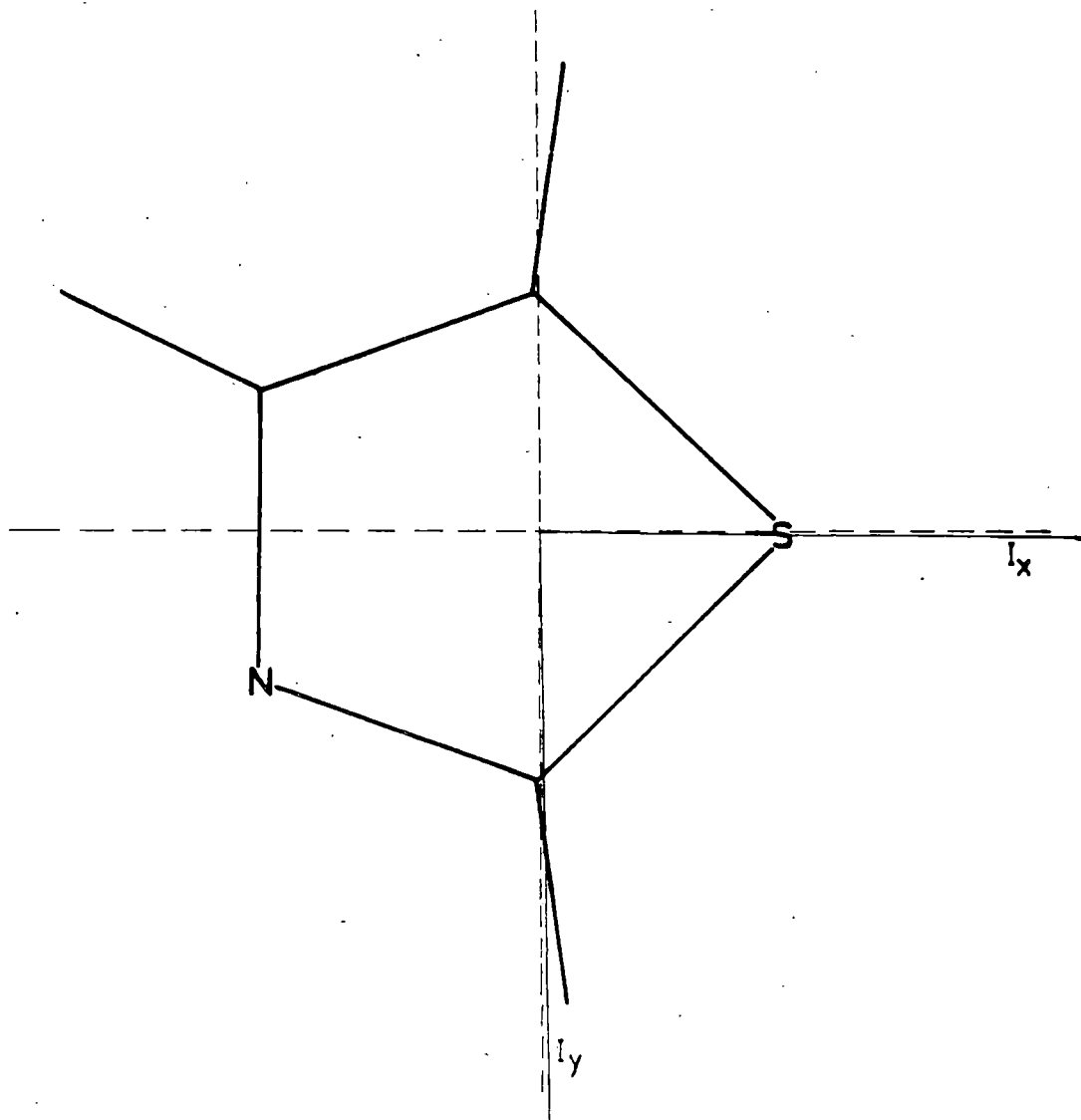


Fig. 2.- Molécula de tiazol y ejes principales de inercia.

zol así como los ejes principales de inercia A y B en el plano de la molécula, que nos servirá para el estudio de las asignaciones de las diferentes vibraciones de los grupos de enlaces correspondientes.

Teniendo en cuenta la estructura plana de la molécula, tal y como se ha descrito anteriormente, y la existencia de dos heteroátomos en la misma, podemos considerar a la molécula de tiazol perteneciente al grupo puntual de simetría C_s , en la que las $3N - 6 = 18$ ($N = 8$) vibraciones normales se clasifican por especies de simetría con arreglo a las siguientes expresiones:

$$A' \quad : \quad 3m + 2m_0 - 3 = 13$$

$$A'' \quad : \quad 3m + m_0 - 3 = 5$$

donde:

m = número de series de núcleos equivalentes que se encuentran sobre ningún elemento de simetría, es 0, y

m_0 = número de series de núcleos equivalentes que se encuentran sobre todos los elementos de simetría, es 8.

La clasificación de las vibraciones del tiazol, o molécula base es de gran interés, ya que nos servirá como punto de partida para el análisis de las vibraciones de anillo de los compuestos estudiados por nosotros en esta Tesis.

Las vibraciones normales del tiazol las hemos clasificado, atendiendo a la forma de las mismas, de la siguiente manera:

Vibraciones en el plano

- 3 vibraciones de tensión del enlace CH, $\nu(\text{CH})$, que expresaremos como ν_1 , ν_2 y ν_3 .
- 3 vibraciones de deformación en el plano del enlace CH, $\delta(\text{CH})$, expresadas como δ_1 , δ_2 y δ_3 .
- 7 vibraciones del anillo W_i , con $i = 1$ a 7.

Vibraciones fuera del plano

- 3 vibraciones de deformación fuera del plano $\gamma(\text{CH})$, representadas como γ_1 , γ_2 y γ_3 .
- 2 vibraciones del anillo Γ_1 y Γ_2 fuera del plano

Dada la simetría plana de la molécula (molécula de simetría C_s), tanto las componentes M_x , M_y y M_z como las seis componentes del tensor polarizabilidad poseen las mismas especies de simetría que las vibraciones normales, y de esta forma, todas las vibraciones serán activas tanto en el infrarrojo como en el Raman.

Al objeto de describir las vibraciones normales del tiazol, hemos establecido el siguiente criterio de división:

- Vibraciones del anillo, y
- Vibraciones de los sustituyentes.

Dentro de esta división debemos hacer notar que en todo momento, como vibraciones del anillo sólo se considerarán, aquellas originadas por tensiones o deformaciones

del esqueleto del anillo de tiazol y en ningún caso la de los enlaces C-H unidos al mismo, siendo este último grupo, en todo caso considerado como sustituyente.

A continuación pasamos a describir cada una de ellas.

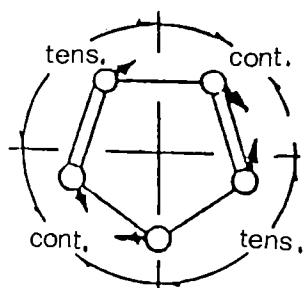
Vibraciones del anillo.

De las 18 vibraciones normales de la molécula de tiazol, $3N - 6 = 9$ corresponden a vibraciones normales del esqueleto del anillo de cinco átomos y dado que para el mismo, $m = 0$ y $m = 5$, obtendremos siete vibraciones de simetría A' , W_i ($i = 1$ a 7) y 2 de simetría A'' , r_j ($j = 1, 2$). La descripción de cada una de estas nueve vibraciones normales queda reflejada en la figura 3. Para la notación de las mismas, hemos seguido el criterio utilizado para otros heterociclos como el pirrol y el furano (43)

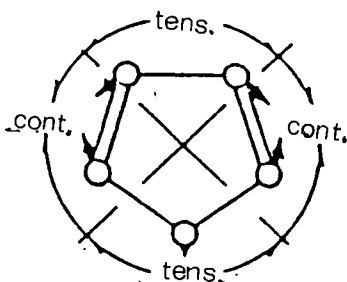
Para propósitos de análisis las vibraciones de tensión se pueden describir como tensiones del anillo completo, de medio anillo o de un cuarto de anillo, como se indica en la figura 3. Dado que los enlaces no son todos idénticos, las dos frecuencias más altas constan predominantemente de vibraciones de tensión del doble enlace. Estos alargamientos y contracciones de los enlaces en el anillo, junto con los movimientos fuera del plano de los diferentes átomos, darán lugar a las vibraciones de simetría A' como a las de simetría A'' .

Vibraciones de los sutituyentes.

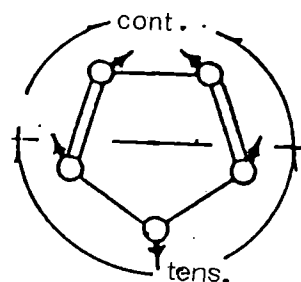
Hemos incluido en este apartado las nueve vibraciones correspondientes a los enlaces C-H, de las que 6 serán de simetría A' y que corresponden a las tensiones



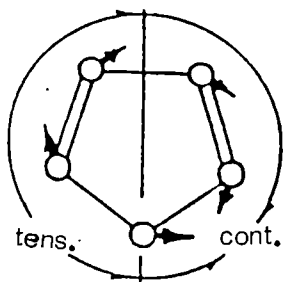
$W_1 ; A'$



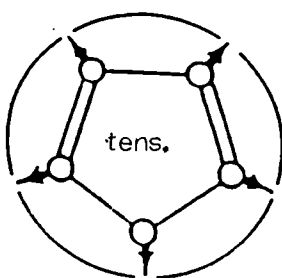
$W_2 ; A'$



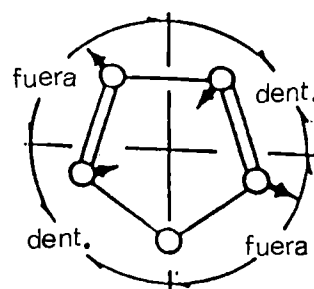
$W_3 ; A'$



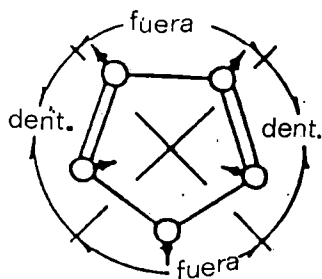
$W_4 ; A'$



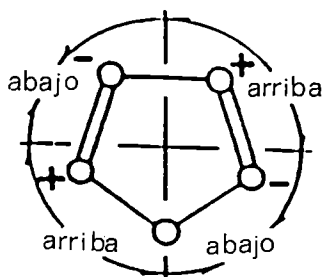
$W_5 ; A'$



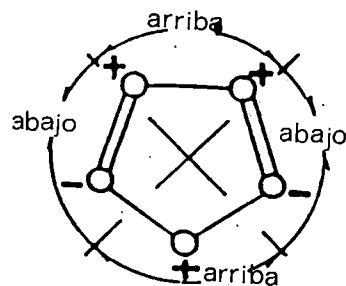
$W_6 ; A'$



$W_7 ; A'$



$\Gamma_1 ; A''$



$\Gamma_2 ; A''$

Fig. 3.- Forma de las vibraciones normales del anillo de tiazol.

ν (CH) y a las deformaciones en el plano δ (CH) de dichos enlaces, mientras que las tres deformaciones fuera del plano corresponderán a la simetría A''.

De esta forma, las vibraciones de los sutituyentes quedarán como sigue:

Vibraciones radiales

ν_1 (CH) ν_2 (CH) ν_3 (CH) ; A'

Vibraciones tangenciales

δ_1 (CH) δ_2 (CH) δ_3 (CH) ; A'

Vibraciones fuera del plano

γ_1 (CH) γ_2 (CH) γ_3 (CH) ; A''

Para la clasificación de los 18 modos normales de vibración de la molécula por especies de simetría, nos hemos auxiliado de la Tabla de caracteres de grupo C_s .

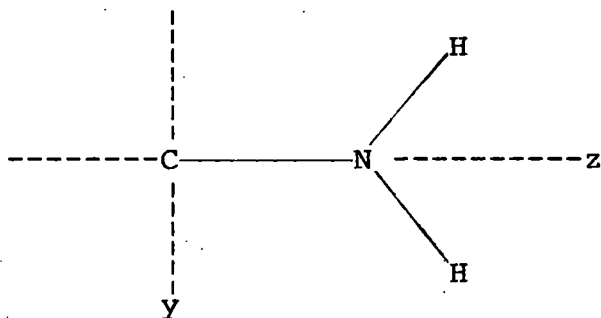
C_s	E	$\sigma(x,y)$		
A'	1	1	x, y, R _z	$\alpha_{xx'}$, $\alpha_{yy'}$, $\alpha_{zz'}$, α_{xy}
A''	1	-1	z, R _x , R _y	$\alpha_{xz'}$, α_{yz}

Para el cálculo de las especies de simetría a que corresponden los sobretonos, combinaciones, bandas diferencia y bandas calientes, hemos tenido en cuenta la siguiente Tabla de productos para el grupo C_s .

	A'	A''
A'	A'	A''
A''		A'

2.- Vibraciones características de los grupos C-NH₂, C-COO⁻ y C-COOH.

Los grupos C-NH₂ y C-COO⁻, considerados en forma aislada, pertenecen al grupo puntual de simetría C_{2v}. En el caso del C-NH₂, lo cual será aplicable completamente al grupo C-COO⁻, la estructura que se tiene es la siguiente:



De acuerdo con ello, el número total de vibraciones normales de este grupo será de $3N - 6 = 6$, distribuyéndose entre las especies de simetría del grupo C_{2v} de la siguiente manera:

$$A_1 : 3m + 2m_{xz} + 2m_{yz} + m_o - 1 = 3$$

$$A_2 : 3m + m_{xz} + m_{yz} - 1 = 0$$

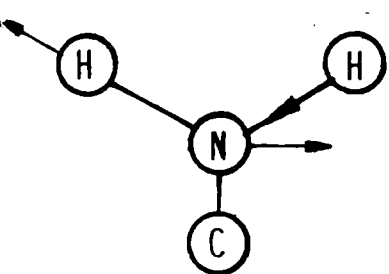
$$B_1 : 3m + 2m_{xz} + m_{yz} + m_o - 2 = 1$$

$$B_2 : 3m + m_{xz} + 2m_{yz} + m_o - 2 = 2$$

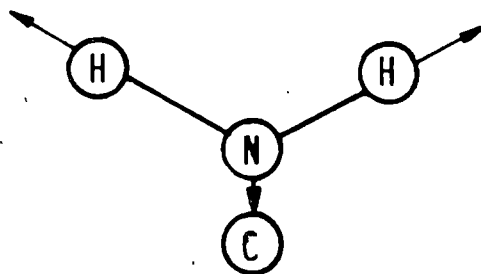
siendo $m = 0$, $m_{xz} = 0$, $m_{yz} = 1$, $m_o = 2$, los números de series de núcleos equivalentes que se encuentran sobre ningún elemento de simetría, sobre los planos xz , yz o sobre todos los elementos de simetría, respectivamente.

Los seis modos normales de estos dos grupos moleculares, clasificados por especies de simetría, se representan en la figura 4, sólo para el caso del grupo $C-NH_2$. La frecuencia a la que aparecen las vibraciones características, para cada uno de estos grupos, varía un poco según cual sea la estructura de la molécula en la que se encuentre el grupo amino o el grupo carboxilato. Como se discutirá más adelante, se debe tener en cuenta la posibilidad de que simultáneamente se produzca la absorción correspondiente a NH_2 libres y asociados que den lugar a desplazamientos de las correspondientes bandas de tensión asimétrica y simétrica.

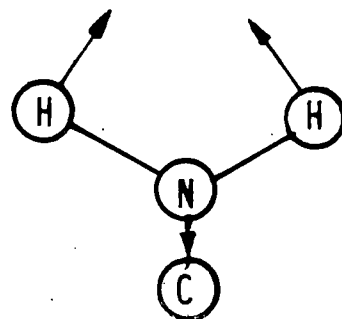
En la Tabla 1 se han recogido estas frecuencias en dos casos particulares (anilina (37) y benzoato(44)) para los grupos $C-NH_2$ y $C-COO^-$, que pueden servir de modelo para los compuestos aromáticos a estudiar. Los datos están referidos para el IR en disolución en disolventes inertes para la anilina e infrarrojo en estado sólido en el caso del ión benzoato.



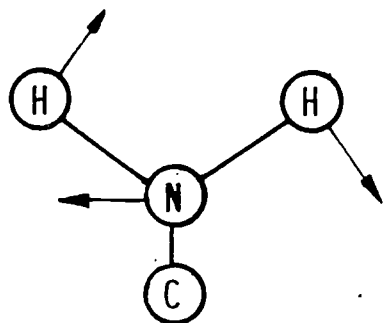
$\nu_{AS}(\text{NH}_2) A_1$



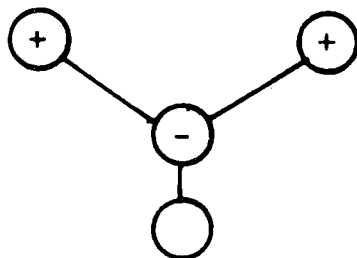
$\nu_S(\text{NH}_2) A_1$



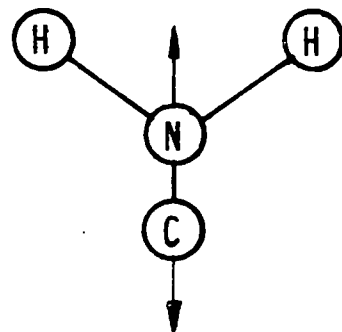
$\delta(\text{NH}_2) A_1$



$\zeta(\text{NH}_2) B_2$



$\gamma(\text{NH}_2) B_2$



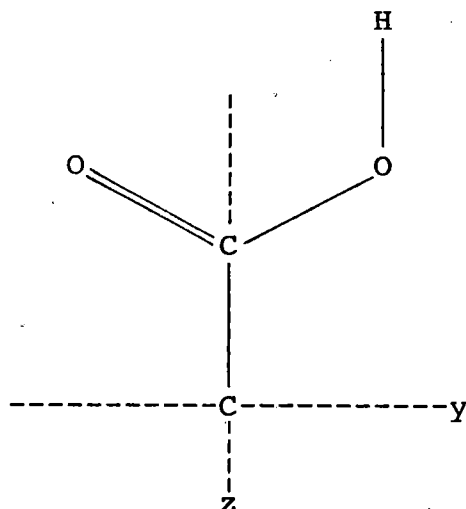
$\nu(\text{C-N}) B_1$

Fig. 4.- Vibraciones características del $-\text{NH}_2$.

TABLA 1.- Frecuencias de vibración características de los grupos C-NH₂ y C-COO⁻, en la anilina y en el ión benzoato.

	<u>anilina</u>		<u>benzoato</u>
$\nu_{as}(\text{NH}_2)$	3485	$\nu_{as}(\text{OCO})$	1548
$\nu_s(\text{NH}_2)$	3401	$\nu_s(\text{OCO})$	1412
$\delta(\text{NH}_2)$	1618	$\delta(\text{OCO})$	663
$r(\text{NH}_2)$	1054	$r(\text{OCO})$	519
$\gamma(\text{NH}_2)$	570	$\gamma(\text{OCO})$	817
$\nu(\text{C-N})$	1278	$\nu(\text{C-C})$	1142 (Ra)

El grupo C-COOH viene representado de la siguiente forma:



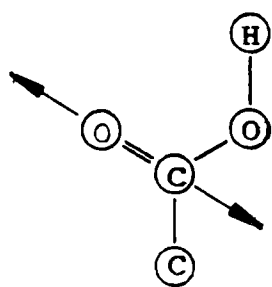
De esta forma, el grupo C-COOH, puede estudiarse como si al fijarse el ión H^+ al ion $C-COO^-$, la simetría descendiese desde C_{2v} del anión a C_s , grupo puntual de simetría al cual pertenece el grupo C-COOH, de tal manera que se conserva como plano de simetría el σ_{zy} .

Teniendo en cuenta que para este grupo el número de series de núcleos equivalentes que se encuentran sobre todos los elementos de simetría, en este caso sobre el plano zy que es el único elemento de simetría del grupo, vale $m_o = 5$ y que m vale cero, obtendremos en consecuencia, siete vibraciones de especie A' y dos de especie de simetría A''.

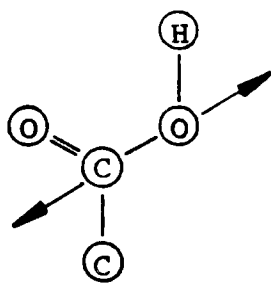
La descripción de estas nueve vibraciones características del C-COOH, puede hacerse teniendo en cuenta que tres de las mismas son en esencia vibraciones características del -OH, las denominadas usualmente $\nu(OH)$, $\delta(OH)$ y $\gamma(OH)$, mientras que las seis restantes implican al esqueleto C-COO.

En la figura 5, se ha esquematizado la forma de tales vibraciones características y en ella puede observarse cómo las de $\delta(OCO)$, $r(OCO)$, $\nu(C-C)$ y $\gamma(OCO)$ deben corresponderse con las análogas del ión carboxilato en tanto que las $\nu_s(OCO)$ y $\nu_{as}(OCO)$ han sido reemplazadas por las de $\nu(C=O)$ y $\nu(C-O)$.

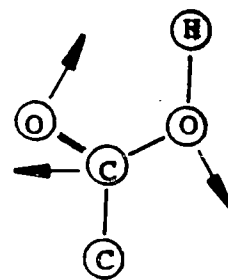
En la Tabla 2, se han recogido las frecuencias a las que aparecen estas vibraciones características en el espectro del ácido benzoico; los valores numéricos están referidos al infrarrojo del sólido (45).



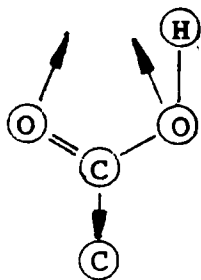
$\nu(\text{C}=\text{O}) \text{ A}'$



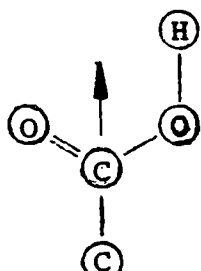
$\nu(\text{C}-\text{O}) \text{ A}'$



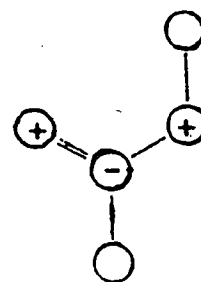
$\tau(\text{OCO}) \text{ A}'$



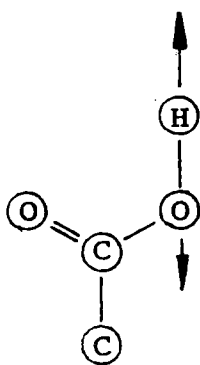
$\delta(\text{OCO}) \text{ A}'$



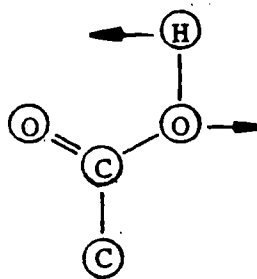
$\nu(\text{C}-\text{C}) \text{ A}'$



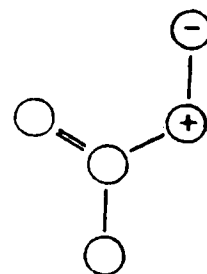
$\gamma(\text{OCO}) \text{ A}''$



$\nu(\text{OH}) \text{ A}'$



$\delta(\text{OH}) \text{ A}'$



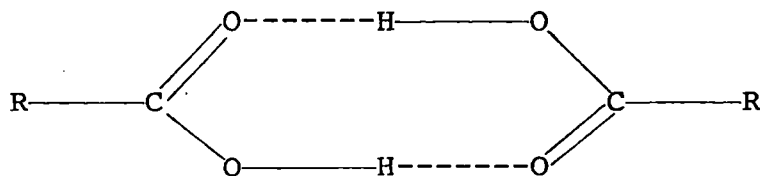
$\gamma(\text{OH}) \text{ A}''$

Fig. 5.- Vibraciones características del -COOH

TABLA 2.- Frecuencias características de vibración del grupo carboxilo en el espectro del ácido benzoico.

<u>Vibración</u>	<u>cm⁻¹</u>
$\nu(\text{OH})$	3000-2500
$\delta(\text{OH})$	1420
$\gamma(\text{OH})$	931
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1693
$\nu(\text{C}-\text{O})$	1290
$\delta(\text{OCO})$	664
$\tau(\text{OCO})$	548
$\gamma(\text{OCO})$	809
$\nu(\text{C}-\text{C})$	1155 (Ra)

Sin embargo, como ha sido puesto de manifiesto para numerosos compuestos (46,47); los ácidos carboxílicos suelen asociarse por puentes de hidrógeno para dar dímeros de la forma:



de modo que el sistema formado por los dos -COOH es centrosimétrico. Esta asociación por puentes de hidrógeno es causante de dos efectos que han sido descritos por J. Arenas y J. Marcos (47) y con anterioridad por Kohlrausch (48). Por un lado, dicha asociación produce el desdoblamiento de las vibraciones anteriormente citadas en una "g" y otra "u", dada la simetría C_{2h} del dímero, unas activas en el espectro infrarrojo y otras en el Raman, y por otro lado es causante de que la vibración $\nu(OH)$ se presente en forma de una banda ancha, centrada en torno a 3000 cm^{-1} y acompañada de una serie de picos en la zona de $3000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$, explicados en todos los casos como combinaciones de fundamentales del grupo -COOH a bajas frecuencias.

Como se pondrá de manifiesto más adelante, en el caso del ácido 2-carboxitiazol, no se ha observado esa banda ancha centrada en 3000 cm^{-1} , sino tres bandas anchas entre $2800\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$, con una serie de satélites, lo cual nos ha llevado a descartar tal tipo de asociación para tal molécula y asumir un tipo de asociación intermolecular por puentes de hidrógeno entre el grupo -COOH y el nitrógeno básico tiazolínico. Se observa, además, un desplazamiento importante de la banda $\nu(OH)$ lo que confirma la asociación intermolecular aquí apuntada, por lo que se mantendrá la simetría C_s para el grupo -COOH con las vibraciones del tipo A' y A'' enunciadas anteriormente.

3.- Vibraciones normales de los derivados de tiazol.

Asumidos todos los compuestos estudiados como moléculas planas, se ha efectuado la orientación de las mismas respecto a los ejes coordenados utilizando las normas de la Comisión Conjunta de Espectroscopía (49) que a continuación se indican:

- Si el eje de simetría es de orden superior a dos, se hace coincidir con éste el eje z, tomándose los ejes coordenados x e y en el plano de la molécula, siendo el eje y el que une átomos opuestos en la molécula.

- Para los grupos que poseen ejes de orden dos, se hace coincidir el eje z con un eje de orden dos, en tanto que el eje x se toma perpendicular al plano del anillo.

En los grupos D_{2h} y C_{2v} , el eje z une átomos de carbono opuestos en el anillo, mientras que en el grupo C_{2v}^* une puntos medios de lados opuestos del anillo.

- Para el grupo C_s el eje z se toma perpendicularmente al plano del anillo con los ejes x e y en el plano.

Las moléculas estudiadas se han clasificado por grupos de simetría de acuerdo con los siguientes criterios:

- Para el tiazol, existe una completa determinación de los parámetros geométricos realizada por estudios de espectrometría de microondas, que muestra una estructura plana para este anillo aromático, y dada la distribución

de los tres átomos de carbono y los átomos de nitrógeno y azufre, se obtiene, directamente, el grupo puntual de simetría C_s .

-Para el 2-aminotiazol no existen estudios realizados en orden a determinar su estructura molecular. Sin embargo, se ha asumido una simetría C_s , lo que supone que el par de electrones libres del átomo de nitrógeno estén deslocalizados a través de la nube electrónica del anillo aromático de tiazol, el cual los puede aceptar perfectamente. La semejanza que existe entre la disposición de los átomos del grupo amino unido al anillo de tiazol, respecto a la molécula de la tiourea, de la cual se sabe exactamente que se encuentra sobre un plano, confirma la hipótesis de trabajo anteriormente mencionada.

- Para el ácido 2-carboxitiazol y para el anión tiazol-2-carboxilato, no se dispone de datos de estructura molecular, pero si existen referencias de ácidos y sales aromáticas (45,46,47) en las que, por estudios de difracción de rayos X, se sabe que su estructura es plana y mantiene la simetría C_s . Sin embargo, aún cuando los grupos $-COOH$ y $-COO^-$ estuvieran girados respecto del plano del anillo, se podría suponer la persistencia de una simetría C_s , a fin de clasificar más cómodamente las vibraciones normales.

a.- 2-aminotiazol.

Las $3N - 6 = 24$, con $N = 10$, vibraciones normales se distribuyen por especies de simetría, teniendo en cuenta

que en este caso, m y m_0 , número de serie de núcleos equivalentes que se encuentran sobre ningún elemento de simetría y sobre todos los elementos de simetría valen 0 y 10, respectivamente, tendremos la siguiente distribución: 17 vibraciones normales de especie A' y 7 vibraciones normales de especie A'' , ambas activas tanto en el infrarrojo como en el Raman.

Para describir los modos normales de vibración del 2-aminotiazol, podemos clasificarlos, atendiendo al mismo estudio que en el caso del tiazol, de la forma siguiente

- Vibraciones del anillo, y
- Vibraciones de los sustituyentes,

donde se mantiene también el criterio de considerar como vibraciones del anillo, sólo las del esqueleto de cinco miembros.

Vibraciones del anillo

La presencia del grupo $-NH_2$ voluminoso, sustituyendo al átomo de hidrógeno en posición dos del anillo, produce una variación de las vibraciones del anillo tiazolínico, pero lo suficientemente pequeña como para poder seguir trabajando dentro del concepto de vibraciones características.

Estas vibraciones tendrán el mismo diagrama que el representado en la figura 3, al comentar la molécula de tiazol. De esta forma, las vibraciones de anillo para el 2-aminotiazol quedan de la siguiente manera:

Vibraciones en el plano

$$W_1 \quad W_2 \quad W_3 \quad W_4 \quad W_5 \quad W_6 \quad W_7$$

Vibraciones fuera del plano

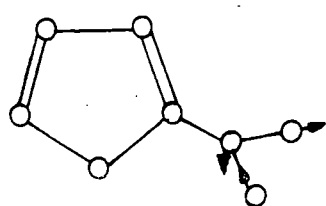
$$r_1 \quad r_2$$
Vibraciones de los sustituyentes

De las nueve vibraciones correspondientes a los tres enlaces C-H en posiciones 2,4 y 5 del tiazol, sólo persistirán 6, que implicarán a los enlaces C-H en posiciones 4 y 5 dando lugar a dos vibraciones de tensión $\nu(\text{CH})$, dos de deformación en el plano $\delta(\text{CH})$ y otras dos de deformación fuera del plano $\gamma(\text{CH})$.

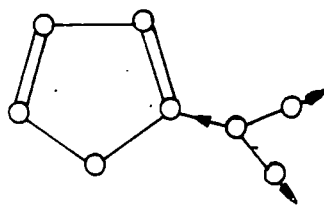
Las otras tres vibraciones, se corresponden ahora con las correspondientes al enlace C-N, $\nu(\text{C-N})$, $\delta(\text{C-N})$ y $\gamma(\text{C-N})$. Es de notar que esta vibración $\nu(\text{C-N})$ ya había sido introducida al estudiar el grupo sustituyente C-NH₂.

Las seis vibraciones restantes, que pertenecen al grupo amino, se muestran en la figura 6, que como vimos anteriormente se corresponden con dos vibraciones de tensión, una asimétrica y otra simétrica del grupo NH₂, una de deformación simétrica $\delta(\text{NH}_2)$, una de rocking, $r(\text{NH}_2)$, otra de aleteo o abanico $\omega(\text{NH}_2)$ y por último la de torsión del grupo NH₂, $t(\text{NH}_2)$, vibración que aparece como consecuencia de la unión del grupo amino al anillo de tiazol.

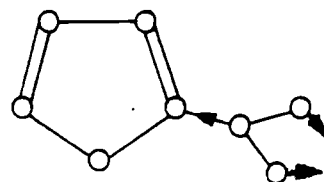
Una vez descritos los 24 modos normales de vibración de la molécula de 2-aminotiazol vamos a clasificarlas por especies de simetría. Para esta clasificación nos hemos auxiliado de la Tabla de caracteres del grupo C_s expuesta



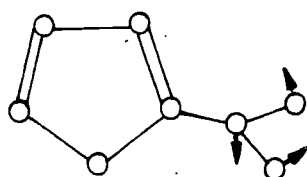
$\nu_{as}(\text{NH}_2) A'$



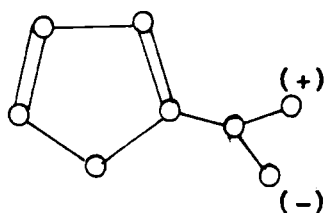
$\nu_s(\text{NH}_2) A'$



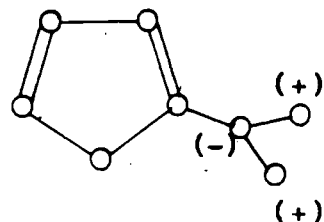
$\delta(\text{NH}_2) A'$



$\tau(\text{NH}_2) A'$



$t(\text{NH}_2) A''$



$\omega(\text{NH}_2) A''$

Fig. 6.- Vibraciones de los sustituyentes en el 2-aminotiazol.

anteriormente, con lo cual podemos determinar a qué especie de simetría pertenecen los modos de vibración de los sustituyentes y del núcleo base de tiazol.

La clasificación así obtenida se muestra en la Tabla 3.

TABLA 3.- Clasificación por especies de simetría de los modos normales de vibración del 2-aminotiazol.

<u>ANILLO:</u>	<u>A'</u>	<u>A''</u>
	W ₁	Γ ₁
	W ₂	Γ ₂
	W ₃	
	W ₄	
	W ₅	
	W ₆	
	W ₇	
<u>SUSTITUYENTES:</u>	<u>A'</u>	<u>A''</u>
	ν(CH)	γ(CH)
	ν(CH)	γ(CH)
	δ(CH)	ω(NH ₂)
	δ(CH)	τ(NH ₂)
	ν _{as} (NH ₂)	γ(C-N)
	ν _s (NH ₂)	
	δ(NH ₂)	
	r(NH ₂)	
	ν(C-N)	
	δ(C-N)	

Para el cálculo de las especies de simetría a que corresponden los sobretonos, combinaciones y bandas diferencia, hemos tenido en cuenta la Tabla de productos para el grupo puntual C_s , que se introdujo para este mismo cálculo, al comentar la molécula de tiazol.

b.- 2-carboxitiazol.

Si consideramos, en primera aproximación, la molécula de ácido 2-carboxitiazol plana, de simetría C_s , y como una molécula aislada, el número total de vibraciones normales será $3N - 6 = 27$, donde $N = 11$, que se distribuyen por especies de simetría, teniendo en cuenta que ahora $m = 0$ y $m_o = 11$, en 19 vibraciones normales de especie A' y 8 vibraciones normales de especie A'' , activas tanto en el infrarrojo como en el Raman.

Teniendo en cuenta la división realizada para el 2-aminotiazol en vibraciones del anillo y vibraciones de los sustituyentes, tendremos para el ácido 2-carboxitiazol:

Vibraciones del anillo

La sustitución del hidrógeno en posición 2 por el $-COOH$, produce una variación de las vibraciones del anillo tiazolínico, que se pueden considerar despreciables, lo que nos permite mantener el concepto de vibraciones características. Las vibraciones del anillo quedarán pues para el ácido 2-carboxitiazol, de la siguiente manera:

Vibraciones en el plano

W_1 W_2 W_3 W_4 W_5 W_6 W_7

Vibraciones fuera del plano

Γ_1 Γ_2

Vibraciones de los sustituyentes

La sustitución del hidrógeno en posición dos por el grupo $-\text{COOH}$, hace que de las nueve vibraciones de los enlaces C-H, sólo persistirán 6 implicando a los enlaces C-H en posiciones 4 y 5, dando lugar a 2 vibraciones de tensión $\nu(\text{CH})$, dos de deformación en el plano $\delta(\text{CH})$ y otras dos de deformación fuera del plano $\gamma(\text{CH})$. Las otras tres vibraciones, corresponden ahora con la tensión y deformación en el plano y fuera del plano del enlace C(anillo)-C(ácido). De nuevo se debe tener en cuenta que la vibración $\nu(\text{C-C})$ ya había sido introducida al estudiar el grupo sustituyente C-COOH, la forma de tales vibraciones normales fue expuesta en la figura 5.

Las ocho vibraciones restantes pertenecen al grupo ácido, que se reparten de la siguiente forma: una de tensión del doble enlace C=O, una de tensión del enlace C-O, una de deformación en el plano del enlace $\delta(\text{OCO})$, una de balanceo $r(\text{OCO})$, una de deformación fuera del plano $\gamma(\text{OCO})$ y por último las tres vibraciones implicando al enlace OH, $\nu(\text{OH})$, $\delta(\text{OH})$ y $\gamma(\text{OH})$.

Descritos los 27 modos normales de vibración de la molécula de ácido 2-carboxitiazol, pasamos a la clasificación por especies de simetría haciendo uso de la tabla de caracteres del grupo C_s , con lo cual, podemos conocer la especie de cada una de las vibraciones de los sustituyentes y del núcleo base.

La clasificación así obtenida, se muestra en la Tabla 4.

Para el cálculo de las especies de simetría a que pertenecen los sobretonos, combinaciones o bandas diferencia hemos hecho uso de la Tabla de productos para el grupo C_s , ya expuesta anteriormente.

TABLA 4.- Clasificación por especies de simetría de los modos normales de vibración del 2-carboxitiazol.

Anillo:

<u>A'</u>	<u>A''</u>
W ₁	Γ ₁
W ₂	Γ ₂
W ₃	
W ₄	
W ₅	
W ₆	
W ₇	

Sustituyentes:

<u>A'</u>	<u>A''</u>
ν(CH)	γ(CH)
ν(CH)	γ(CH)
δ(CH)	γ(OCO)
δ(CH)	γ(C-C)
ν(C=O)	γ(OH)
ν(C-O)	γ(C-C)
δ(OCO)	
r(OCO)	
ν(OH)	
δ(OH)	
ν(C-C)	
δ(C-C)	

c.- Ion tiazol-2-carboxilato.

Considerando, en primera aproximación, una estructura plana según se ha indicado con anterioridad podemos suponer al ion tiazol-2-carboxilato con una estructura C_s .

Las $3N - 6 = 24$ vibraciones normales se distribuyen por especies de simetría en 17 vibraciones normales de especie A' y 7 vibraciones normales de especie A'' , valores que surgen de la aplicación de las expresiones de cálculo de especies de simetría a partir de las series de núcleos equivalentes, tomando $m = 0$ y $m_0 = 10$, siendo, respectivamente las series de núcleos equivalentes que están en ningún y en todos los elementos de simetría (σ_{xy}).

Para describir los modos normales de vibración del ion tiazol-2-carboxilato, podemos clasificarlos, manteniendo el criterio establecido con anterioridad de considerar sólo como vibraciones del anillo las propias del esqueleto, en

- Vibraciones del anillo, y
- Vibraciones de los sustituyentes.

Vibraciones del anillo.

Al igual que en el 2-aminotiazol y el ácido derivado, la presencia del grupo sustituyente $-COO^-$, puede producir pequeñas alteraciones de las vibraciones del anillo, pero se puede seguir manteniendo el concepto de vibraciones características. De esta manera volvemos a tener las siete

vibraciones en el plano W_1 a W_7 y las dos vibraciones fuera del plano r_1 y r_2 .

Vibraciones de los sustituyentes

De igual forma, aparecerán ahora sólo seis vibraciones características correspondientes a los enlaces C - H en el anillo de tiazol, convirtiéndose los otros tres, en vibraciones de tensión y deformaciones en y fuera del plano del enlace C-C del grupo C(anillo)-COO⁻.

Las vibraciones características del grupo C-COO⁻ pueden verse en la figura 4, representadas para el compuesto con igual estructura C-NH₂, y en la figura 6 para su similar derivado 2-aminotiazol. Se tendrán así, 6 vibraciones que corresponden: una a la tensión asimétrica y otra a la tensión simétrica del enlace (OCO), otra de deformación simétrica o de tijeras δ (OCO), otra a la de aleteo o abanico ω (OCO), otra a la de rocking o balanceo en el plano r (OCO), apareciendo la de t (OCO), torsión fuera del plano, al encontrarse unido el grupo COO⁻ al anillo, mientras la vibración ν (C-C) ya ha sido considerada anteriormente.

Descritos los 24 modos normales de vibración de la molécula del anión tiazol-2-carboxilato, la clasificación de estas vibraciones por especies de simetría se ha realizado con ayuda de la tabla de caracteres del grupo C_s (ver tiazol), asignándose cada una de estas vibraciones a la especie de simetría a la cual pertenecen. Con ello se obtiene la tabla 5, que muestra dicha clasificación.

El cálculo de las especies de simetría a la que pertenecen los correspondientes sobretonos, combinaciones o bandas diferencia, se ha realizado haciendo uso de la Tabla de multiplicación del grupo C_s introducida en el estudio realizado para la molécula base de tiazol.

TABLA 5.- Clasificación por especies de simetría de los modos normales de vibración del anión tiazol-2-carboxilato.

Anillo:

<u>A'</u>	<u>A''</u>
W ₁	Γ ₁
W ₂	Γ ₂
W ₃	
W ₄	
W ₅	
W ₆	
W ₇	

Sustituyentes:

<u>A'</u>	<u>A''</u>
v(CH)	γ(CH)
v(CH)	γ(CH)
δ(CH)	γ(OCO)
δ(CH)	t(OCO)
v _{as} (OCO)	γ(C-C)
v _s (OCO)	
δ(OCO)	
r(OCO)	
v(C-C)	
δ(C-C)	

B.- Asignaciones del espectro vibracional de las moléculas individuales.

En este capítulo se presentan los registros más representativos realizados y se resumen las asignaciones hechas de las bandas observadas en el espectro Infrarrojo y Raman del tiazol y derivados estudiados. El orden de presentación es en la forma:

Tiazol

2-aminotiazol, y

2-amino-D₂-tiazol

Acido 2-carboxitiazol

Tiazol-2-carboxilato

El orden elegido se debe principalmente a tres razones, primero porque siendo el tiazol la molécula base y encontrarse en estado líquido, es posible la realización de mayor cantidad de registros, principalmente el infrarrojo del vapor y el Raman del líquido que nos facilita enormemente la asignación de las bandas según especies su especie de simetría, que servirá posteriormente para los siguientes compuestos. En segundo lugar, porque el orden 2-aminotiazol, 2-amino-D₂-tiazol es el más lógico posible ya que nos permite en todo caso comprobar las asignaciones realizadas sobre aquellas vibraciones que implican a los enlaces N-H del grupo amino y que sufren sustituciones isotópicas. En tercer lugar, el orden ácido 2-carboxitiazol, tiazol-2-carboxilato,

se ha escogido al disponer de mayor información para el primer compuesto que para el segundo, permitiendo de esta forma una asignación más cómoda y completa para el último compuesto. El estudio realizado primero sobre el grupo amino sustituyente que sobre el grupo ácido y su anión correspondiente no se debe a ningún criterio preestablecido.

1.- Tiazol.

a.- Vibraciones de los enlaces C-H.

-Vibraciones de tensión. Las tres vibraciones de tensión correspondientes a los grupos CH en posiciones 2,4 y 5 de la molécula de Tiazol, dan lugar a tres vibraciones ν_1 , ν_2 y ν_3 , según el orden de aparición de mayor a menor frecuencia en el espectro, vibraciones en las cuales participan cada uno de ellos.

En la región de $3000-3200 \text{ cm}^{-1}$, que corresponde a la zona de aparición de las vibraciones de $\nu(\text{CH})$ del tiazol (29,30,50), el espectro infrarrojo del líquido puro presenta sólo dos bandas de absorción a 3118.4 cm^{-1} y 3080.5 cm^{-1} , (figura 7, Tabla 6), observándose valores de frecuencia de 3120.9 cm^{-1} y 3087.7 cm^{-1} en disolución de CCl_4 0.2 M y valores similares en disolución de CS_2 (figura 8). En los espectros del vapor (figura 9), se observan dos bandas: la de mayor frecuencia, que es de tipo A, con una rama R a 3145.9 cm^{-1} , una Q a 3135.7 cm^{-1} y otra P a 3124.1 cm^{-1} , y la de más baja frecuencia a 3096.2 cm^{-1} , con una estructura PR y un $\Delta\nu_{\text{PR}}$ de 14 cm^{-1} , a una frecuencia de 3107.4 cm^{-1} la rama R y a 3092.7 cm^{-1} la rama P. Estas bandas aparecen a frecuencias superiores que las correspondientes al estado líquido y en disolución debido a que en fase vapor no se forman puentes de hidrógeno, apreciablemente.

El espectro Raman del líquido (figura 10), muestra dos bandas intensas polarizadas que se corresponden con una simetría A' de las mismas, a una frecuencia de 3117.0 cm^{-1} y 3084.6 cm^{-1} , similar a las observadas en los espectros infrarrojos en estado líquido. Los valores observados se encuentran resumidos, así como sus características más relevantes, en la Tabla 6.

La tercera vibración de tensión CH, no ha sido observada por nosotros en ninguno de los espectros realizados. Sin embargo, teniendo en cuenta los espectros de los diferentes compuestos estudiados, tanto con sustituciones en posición 2 como en posición 5 del anillo de tiazol, podemos concluir, que esta tercera vibración $\nu(\text{CH})$ puede encontrarse solapada con la $\nu(\text{CH})$ que se presenta a 3080.5 cm^{-1} en el líquido puro lo que hace que esta banda se presente de una forma más ancha e intensa. Sbrana y col. (30), en su estudio realizado sobre dicha molécula, sólo pudieron resolverla claramente en el espectro del cristal a temperatura de nitrógeno líquido y la asignaron a una banda media que aparece a 3060 cm^{-1} en dicho espectro.

-Vibraciones de deformación en el plano $\delta(\text{CH})$. En los espectros del tiazol en estado vapor (figura 9) en la región $1300-1000 \text{ cm}^{-1}$, región en la que aparecen los fundamentales $\delta(\text{CH})$ en derivados heterociclos, se observan tres bandas, dos de ellas de estructura tipo B a 1239.5 cm^{-1} ($\Delta\nu_{\text{PR}} = 12.3 \text{ cm}^{-1}$) y a 1125.2 cm^{-1} ($\Delta\nu_{\text{PR}} = 11.4 \text{ cm}^{-1}$) y la tercera de tipo A a 1042.2 cm^{-1} ($\Delta\nu_{\text{PR}} = 18.4 \text{ cm}^{-1}$). De igual manera, en el espectro Raman del líquido (figura 10) aparecen tres bandas polarizadas en dicha región, fundamentales de especies A', a 1042.6 cm^{-1} , 1121.1 cm^{-1} y 1239.8 cm^{-1} .

En los espectros del tiazol en CCl_4 0.2 M y CS_2 0.3 M, (figura 8) se observan claramente también tres bandas a las mismas frecuencias y bastante intensas. (Tabla 6).

En los derivados en posición dos estudiados, se observa que aparecen dos de ellas, a frecuencia de 1120 y 1050 cm^{-1} , mientras que en el 4-metiltiazol (51), realizado también por nosotros para confirmar los valores obtenidos en la bibliografía, se mantienen sólo las bandas a 1240 y 1035 cm^{-1} , con lo que se observa que con la sustitución

se conservan dos de las tres vibraciones características $\delta(\text{CH})$ del anillo de tiazol, confirmándose las asignaciones realizadas por nosotros.

Es de notar, que las frecuencias de las vibraciones $\delta(\text{CH})$ son prácticamente independientes del estado físico de la muestra.

-Vibraciones de deformación fuera del plano $\gamma(\text{CH})$.

Los fundamentales correspondientes a vibraciones de deformación del enlace C-H fuera del plano en heterociclos, aparecen en la región comprendida entre $1000-700 \text{ cm}^{-1}$. El registro del espectro en estado vapor del tiazol (figura 9) en dicha zona, presenta dos bandas que claramente muestran estructuras tipo C, intensas y a frecuencias de 799.4 cm^{-1} y 720.0 cm^{-1} , que se corresponden con fundamentales de simetría A'' .

En estado líquido, dichos fundamentales aparecen como dos máximos bien definidos a frecuencias de 802.6 cm^{-1} y 726.4 cm^{-1} , al igual que en el caso de disoluciones de CS_2 (Tabla 6). Estas frecuencias mayores, están de acuerdo con el hecho general observado de que esos modos muestran cambios hacia más bajas frecuencias al pasar del estado líquido al estado vapor, ya que desaparecen los posibles puentes de hidrógeno. En el espectro Raman del líquido dichas bandas, como era de esperar dada su simetría, aparecen débiles y no se han observado.

Estas dos bandas se vuelven a encontrar en los espectros del 4-metiltiazol, y por el contrario, la primera desaparece en el 2-aminotiazol.

El último fundamental de deformación fuera del plano del grupo CH, también de especie de simetría A'' ,

no ha sido identificado con certeza. Teniendo en cuenta las asignaciones del tiofeno (52) y del isotiazol (53), se espera que este fundamental sea débil y que aparezca en la región comprendida entre 800-900 cm^{-1} .

En esta región, sólo hemos encontrado dos bandas, una a 867.5 cm^{-1} y otra a 888.2 cm^{-1} , ambos en el espectro del vapor; la primera ha sido asignada, como se explicará más adelante al modo de deformación simétrica o de respiración del anillo W_5 , mientras que la segunda podría identificarse con la vibración que estamos estudiando, aunque su asignación definitiva pasa por otra consideración: en el espectro del vapor aparece como un hombro adjunto a la banda intensa de 867.5 cm^{-1} . En dicho hombro, podría pensarse en la existencia de una rama Q, pero resulta difícil decidir si se trata de una banda de tipo A o de tipo C. No obstante, teniendo en cuenta a otros autores (30,54) y observando el hecho de que no se produce el cambio de frecuencias en el sentido esperado al pasar de estado líquido al vapor (al contrario, pasa de 888.2 cm^{-1} en el vapor a 881.2 cm^{-1} en el líquido) y que se encuentre en el espectro Raman del líquido como una banda de intensidad media, se ha decidido asignarlo a una vibración de anillo, como se comentará más adelante.

Probablemente, la banda correspondiente a la tercera vibración $\gamma(\text{CH})$, al igual que ocurre en el isoxazol (55), oxazol (30,54) y tiofeno (52), tenga una intensidad baja, pudiendo por tanto encontrarse enmascarada por la banda intensa a 802.6 cm^{-1} , en el espectro del líquido (figura 7). En este sentido, un hombro que se mide a 809.4 cm^{-1} en el espectro del líquido puro podría corresponder a este modo de deformación $\gamma(\text{CH})$.

Es de destacar que Sbrana y col. (30), asignaron

este fundamental a una banda muy débil a 849 cm^{-1} , claramente resuelta sólo en el espectro del cristal a temperatura de nitrógeno líquido. Este valor, que es muy próximo al encontrado en el tiofeno (52), está también de acuerdo con el propuesto en la presente discusión por nosotros en el espectro del líquido puro. Por otro lado, G. Davidovics y col. (31), asignaron la misma al hombro que aparece a 888 cm^{-1} , aunque como ha sido comentado anteriormente, para este hombro, nos inclinamos hacia su asignación como fundamental W_4 del anillo, al igual que otros autores (30).

b.- Vibraciones del anillo de tiazol.

1.- Vibraciones en el plano. Para las vibraciones planas del anillo de tiazol, hemos conservado la anotación W_1 y W_7 comúnmente utilizada en estudios de otros heterociclos (figura 3).

Al ser vibraciones de especie de simetría A' se espera que el espectro Raman muestre bandas polarizadas y que en el espectro infrarrojo en estado vapor, aparezcan como vibraciones de tipo A, B o híbridas de ellas.

El espectro Raman del líquido puro (figura 10) muestra bandas polarizadas a 1598.8, 1479.9, 1379.5, 865.5, 756.2 y 611.8 cm^{-1} , además de las ya asignadas y comentadas anteriormente a 1239.8, 1121.1 y 1042.6 cm^{-1} correspondientes a deformaciones CH en el plano.

La frecuencia de 1598.8 cm^{-1} corresponde a un valor excesivamente alto como para considerarla atribuible

a una vibración del anillo, sobre todo, si se tiene en cuenta que el modo del anillo de más alta frecuencia se observa en el tiofeno e isotiazol (52,53) a 1507 y 1489 cm^{-1} respectivamente y sólo si el azufre es reemplazado por un oxígeno se esperaría un desplazamiento hacia frecuencias más altas, sobre 1550 cm^{-1} , para el caso del isoxazol y oxazol (54).

Las bandas situadas a 1479.9, 1379.5 y 1315.1 cm^{-1} en el espectro Raman del líquido (Tabla 6) se han asignado a las vibraciones W_1 , W_2 y W_3 , que corresponden a vibraciones de tipo A en el espectro infrarrojo del tiazol en fase vapor situadas a 1484.2 cm^{-1} , 1382.8 cm^{-1} y 1325.0 cm^{-1} (figura 9), todas ellas con un $\Delta\nu_{PR}$ de 18.9 cm^{-1} (Tabla 6), que son los mismos valores de frecuencia que los obtenidos en disolución y en estado líquido puro con ligeras variaciones.

La banda intensa a 865.5 cm^{-1} del espectro Raman, fuertemente polarizada con un $\rho_1 = 0.1$, situada a 867.5 cm^{-1} , como una banda tipo A en el espectro infrarrojo en fase vapor, se asigna a la vibración de deformación simétrica o respiración del anillo W_5 . En el espectro en disolución 0.2 M en CCl_4 y CS_2 dicha banda se sitúa a 864.9 cm^{-1} y 863.8 cm^{-1} , respectivamente (figura 8), con lo cual se confirma el hecho de que las frecuencias de vibración del núcleo prácticamente no se ven afectadas por el cambio físico, como era de esperar por no afectarse apenas por los puentes de hidrógeno.

Es de resaltar que estas cuatro vibraciones del anillo se sitúan a frecuencias próximas a las vibraciones del tiofeno (52) e isotiazol (53). Sin embargo, en el caso del oxazol (30) e isoxazol (54,55), el valor dado para la vibración de respiración es de 1052 cm^{-1} y 1128 cm^{-1} , respectivamente, valores más altos, pero que poseen caracterís-

ticas similares respecto a polarizabilidad en el Raman e intensidad entre los espectros infrarrojos y Raman, a las encontradas para esta vibración en la molécula de tiazol.

Por comparación con los espectros de tiofeno (52), en los que se asigna una vibración de anillo a una banda a 872 cm^{-1} es de esperar que el fundamental W_4 de especie A' en el tiazol, aparezca también en la región $800-900\text{ cm}^{-1}$, como una banda débil. Como se justificaba anteriormente, esta vibración W_4 se ha asignado a la banda en forma de hombro que aparece en el espectro en fase vapor (figura 9) a 888.2 cm^{-1} junto a la banda intensa asignada al fundamental W_5 . Esta asignación está de acuerdo con la realizada por Sbrana y col. (30) pero en desacuerdo con la realizada por Davidovics y col. (31) que la asignaron a una banda a 811 cm^{-1} , banda que no ha sido encontrada por otros autores (30) ni por nosotros, sino que en el espectro del líquido puro se observa como un hombro, ya previamente asignado, al fundamental $\nu(\text{CH})$.

La vibración del esqueleto W_6 de especie de simetría A' , la hemos identificado con la línea Raman de 756.2 cm^{-1} , que aparece muy poco polarizada con un valor de $\rho = 0.7$; aunque este valor casi en el límite permite dudar si se trata de un fundamental de especie A' , la banda se presenta lo suficientemente fuerte (figura 10) como para decidir la asignación realizada. Por otro lado, existe concordancia con la asignación que se realizó en el espectro Raman del tiofeno (52) a la banda despolarizada a 751 cm^{-1} correspondiente a un fundamental de especie B_2 . En el espectro del líquido puro (figura 7), esta misma vibración la hemos asignado a la banda que aparece a 761.8 cm^{-1} , mientras que en el espectro en disolución de CS_2 0.3 M aparece como un hombro a una frecuencia de 754.3 cm^{-1} .

El último fundamental de especie A' del tiazol pendiente de estudio se ha asignado en el espectro Raman a una banda fuertemente polarizada con $\rho = 0.1$ de frecuencia 611.8 cm^{-1} . Este valor es muy próximo para el fundamental fuera del plano del anillo Γ_1 , como se verá a continuación, pero que dada la diferente especie de simetría de las mismas podemos distinguirlas por su estructura en el infrarrojo del vapor, y por el grado de despolarización en el espectro Raman.

2.- Vibraciones fuera del plano. Corresponden a los fundamentales Γ_1 y Γ_2 de simetría A'', que aparecerán en el espectro infrarrojo en fase gaseosa como bandas tipo C con una envolvente PQR, y con una banda Q central intensa. De los cálculos realizados por Bedger y Zumwalt (56), y por Sbrana y col. (30), se espera una separación $\Delta\nu_{PR}$ de unos 32 cm^{-1} para las bandas tipo C, lo cual está de acuerdo con la separación media obtenida para las mismas de unos 31 cm^{-1} (Tabla 6), de los cálculos realizados por nosotros.

El espectro del tiazol en estado gaseoso presenta tres bandas de tipo C a 799.4 cm^{-1} , 720.0 cm^{-1} y 605.3 cm^{-1} . Las dos primeras ya han sido comentadas previamente y asignadas a modos de deformación $\gamma(\text{CH})$; la última, la asignamos a una vibración del anillo fuera del plano y que dentro de la anotación para este tipo de modo en los heterociclos hemos denominado Γ_1 . Dado que este fundamental se sitúa muy próximo al modo de deformación en el plano W_7 , la banda correspondiente no se ha podido observar en el espectro Raman del líquido puro (Figura 9 y 11).

En el espectro infrarrojo del líquido puro en película capilar, se observa una banda intensa que se co-

responde con dicho fundamental con una frecuencia de 607.9 cm^{-1} , encontrándose el mismo valor en el espectro infrarrojo en disolución.

Para el caso del tiofeno (52) e isotiazol (53), existe una vibración del anillo fuera del plano igualmente asignada en esta región a valores de 565 cm^{-1} y 590 cm^{-1} , respectivamente.

Teniendo en cuenta las asignaciones ya comentadas para el tiofeno e isotiazol, es de esperar que la otra vibración del anillo fuera del plano, $\Gamma_2 (A'')$, se encuentre en la zona de 500 cm^{-1} . Tanto en el espectro Raman como en el infrarrojo del líquido puro del tiazol, aparece una banda débil que se mide a 468.5 cm^{-1} y 467.5 cm^{-1} , respectivamente y que hemos asignado al fundamental Γ_2 , concordante con los valores de 452 y 478 cm^{-1} para otros heterociclos (tiofeno e isotiazol).

A lo largo de la discusión presentada para las asignaciones de las vibraciones fundamentales de la molécula de tiazol, se ha hecho referencia asiduamente a heterociclos relacionados (tiofeno, isotiazol, isoxazol, oxazol, etc.). Tal y como se indicó en la introducción de la presente Memoria, existen diversos estudios sobre los espectros IR (31) e IR y Raman (30) del tiazol, por lo que para no hacer exhaustiva la discusión hemos reflejado en la Tabla 7, las comparaciones entre los distintos resultados obtenidos y las asignaciones realizadas.

TABLA 7. Frecuencias de vibración del tiazol según diferentes autores. (ν en cm^{-1}).

	Sbrana y col.*(30)	Davidovics y col.*(31)	Presente trabajo*
ν_1 (CH)	3140	3134	3135.7
ν_2 (CH)	3093	3083	3107.4
ν_3 (CH)	3065		
W_1	1484	1484	1484.2
W_2	1383	1383	1382.8
W_3	1325	1325	1325.0
δ_1 (CH)	1239	1240	1239.5
δ_2 (CH)	1124	1124	1125.2
δ_3 (CH)	1043	1043	1042.2
W_4	888	811 R	888.2
W_5	867	866	867.5
γ_1 (CH)	849 C	888	809.4 L
γ_2 (CH)	798	797	799.4
W_6	759 R	756	756.2 R
γ_3 (CH)	717	716	722.0
W_7	612 R	610 R	611.8 R
Γ_1	603	603	605.3
Γ_2	467 R	463 R	468.4 R

* Frecuencias referidas al estado gaseoso.

R = Espectro Raman del líquido

C = Cristal a temperatura del nitrógeno líquido

L = Espectro infrarrojo del líquido.

c.- Sobretonos, combinaciones y bandas calientes.

En los diversos espectros realizados, tanto infrarrojos como Raman, se han registrado algunas bandas, la mayoría de ellas débiles, que han sido identificadas como bandas sobretono, combinaciones y bandas calientes.

Así, la banda en forma de rama Q a 795.4 cm^{-1} , que acompaña como hombro a la de estructura de tipo C de 799.4 cm^{-1} en el espectro del vapor, la hemos asignado a la banda caliente $2 \times \nu_2(\text{CH}) - \nu_2(\text{CH})$, observándose asimismo el correspondiente sobretono a 1594.6 cm^{-1} , de especie A', con lo que queda perfectamente comprobada dicha asignación.

En el espectro infrarrojo del tiazol en fase vapor se registra una banda de intensidad débil, de tipo B, que se mide a 930.9 cm^{-1} con un $\Delta\nu_{\text{PR}}$ de 13.2 cm^{-1} ; dicha banda se corresponde con la que aparece en el registro del líquido puro a 932.7 cm^{-1} y con la de 930.6 cm^{-1} , que se observa en el espectro en disolución 0.2 M de CS_2 , y ha sido asignada como sobretono de una de las vibraciones de anillo fuera del plano (la de más baja frecuencia) $2 \times \Gamma_2$ de especie A', lo que está de acuerdo con el tipo de estructura de la banda observada.

A 1075.0 cm^{-1} en el espectro infrarrojo en fase gaseosa y a 1073.2 cm^{-1} en el espectro del líquido puro, aparece una banda de intensidad débil en ambos casos que la hemos asignado como una combinación $\Gamma_1 + \Gamma_2$ con una especie de simetría resultante A'.

A 1223.1 cm^{-1} en el espectro infrarrojo del líquido puro se mide una banda débil en forma de hombro que se

ha asignado a la combinación $W_6 + r_2$ de especie A'' . De igual manera la banda débil que aparece en el espectro del líquido a 1459.2 cm^{-1} , se ha asignado a la combinación $W_5 + r_1$ de especie A'' .

En el espectro del vapor, se registra una banda del tipo A a 1432.7 cm^{-1} , con un $\Delta\nu_{PR}$ de 19.6 cm^{-1} , y que en el espectro en solución de CCl_4 aparece a 1441.9 cm^{-1} , que hemos identificado como el sobretono de una vibración de deformación fuera del plano de unos de los grupos CH del tiazol; concretamente la asignación realizada ha sido la $2 \times \gamma_3(\text{CH})$ de especie A' .

En la zona de $1500\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$, aparecen varias bandas que hemos asignado a combinaciones y sobretonos. A 1519.3 cm^{-1} en el espectro infrarrojo en fase gaseosa aparece una banda híbrida A + B que puede ser asignada como el sobretono de la vibración del anillo $2 \times W_6$ y por la combinación $\gamma_2(\text{CH}) + \gamma_3(\text{CH})$, ambas de especie de simetría A' .

La banda que aparece a 1603.9 cm^{-1} en el espectro infrarrojo del vapor con una estructura tipo C ($\Delta\nu_{PR} = 30.8 \text{ cm}^{-1}$) se ha asignado a la vibración $W_4 + \gamma_3(\text{CH})$ de especie A'' , lo que está de acuerdo con la estructura encontrada para esta banda.

Como se comentó anteriormente, la banda en el espectro infrarrojo del vapor a 1594.6 cm^{-1} y a 1598.8 cm^{-1} en el Raman del líquido, débilmente polarizada, se ha asignado a la vibración sobretono $2 \times \gamma_2(\text{CH})$ de especie A' y la banda débil a 1617.6 cm^{-1} en el espectro infrarrojo del líquido puro se ha asignado al sobretono $2 \times \gamma_1(\text{CH})$ de especie A' , que confirma nuestra asignación realizada sobre dicho fundamental a 809.4 cm^{-1} en el mismo registro.

Los sobretonos $2 \times W_4$ y $2 \times W_5$, de especies A', se han asignado de la forma siguiente: la primera a la banda débil del espectro infrarrojo del líquido a 1718.8 cm^{-1} y la segunda a la banda que en el espectro infrarrojo del vapor aparece a 1769.5 cm^{-1} como una banda tipo A y con un $\Delta\nu_{PR}$ de 19.6 cm^{-1} . En el espectro del líquido esta última aparece a 1774.1 cm^{-1} como una banda bien caracterizada.

Entre 1950 y 2350 cm^{-1} se han asignado las bandas combinación y sobretonos en las que toman parte vibraciones fundamentales de deformación del enlace C-H en el plano, todas ellas de especie A'. De esta manera, la banda a 1986.2 cm^{-1} del espectro infrarrojo del líquido se ha asignado a la combinación $\delta_2(\text{CH}) + W_5$; el sobretono $2 \times \delta_3(\text{CH})$ a la banda que aparece a 2083.9 cm^{-1} en el espectro infrarrojo del líquido y a 2078.7 cm^{-1} en disolución; la banda a 2105.1 cm^{-1} y 2101.4 cm^{-1} en los espectros en estados líquido y disolución se ha asignado a la combinación $\delta_1(\text{CH}) + W_5$ y la banda a 2245.5 cm^{-1} del espectro infrarrojo del vapor y a 2238.7 cm^{-1} en el estado líquido al correspondiente sobretono $2 \times \delta_2(\text{CH})$, también de especie A'.

Las combinaciones $\delta_2(\text{CH}) + \delta_3(\text{CH})$, $\delta_1(\text{CH}) + \delta_3(\text{CH})$ y $\delta_1(\text{CH}) + \delta_2(\text{CH})$, todos de especie A', han sido asignadas a las bandas que aparecen a 2134.7 cm^{-1} , a 2277.9 cm^{-1} , ambas en el registro del líquido y a 2350.9 cm^{-1} en el espectro del vapor con una estructura híbrida A + B y un valor de $\Delta\nu_{PR}$ de 18.0 cm^{-1} , respectivamente. Esta última banda aparece en el espectro infrarrojo del líquido a 2347.4 cm^{-1} .

Entre 2690 y 2970 cm^{-1} hemos asignado las bandas combinación y sobretonos del anillo dentro del plano. A la banda a 2690.7 cm^{-1} en estado líquido se le ha asignado la combinación de especie A', $W_2 + W_3$. A la banda intensa en el infrarrojo del líquido a 2746.2 cm^{-1} y 2752.8 cm^{-1}

en el espectro del vapor como una banda tipo A con un $\Delta\nu_{PR}$ de 19.7 cm^{-1} , la hemos asignado al sobretono $2 \times W_2$ (A').

Por último, la combinación $W_1 + W_2$ y el sobretono $2 \times W_1$ de especies A' las hemos encontrado a 2848.7 cm^{-1} en el espectro del líquido y a 2847.0 cm^{-1} en el vapor, y a 2967.6 cm^{-1} en el estado vapor, respectivamente.

A continuación se resumen las asignaciones de estos sobretonos y combinaciones, indicando las frecuencias calculadas a partir de los fundamentales que en ellas intervienen y la diferencia con el valor experimental debida a la anarmonicidad. Cuando una misma combinación o sobretono aparece simultáneamente en Raman o en los diferentes infrarrojos realizados, se incluye una sola vez en la siguiente tabla para mayor sencillez de la misma, y el valor calculado es el relevante al valor experimental escogido.

Asignación	$\nu_{\text{exp.}}$	$\nu_{\text{calc.}}$	$\nu_{\text{exp.}} - \nu_{\text{calc.}}$
$3 \times \delta_1(\text{CH}), A'$	3714.1	3718.5	- 4.4
$W_1 + W_2, A'$	2848.7	2860.6	-11.9
$2 \times W_2, A'$	2752.8	2765.5	-12.8
$W_2 + W_3, A'$	2690.7	2699.6	- 8.9
$\delta_1(\text{CH}) + \delta_2(\text{CH}), A'$	2349.5	2359.3	- 9.8
$\delta_1(\text{CH}) + \delta_3(\text{CH}), A'$	2277.9	2281.7	- 3.8
$2 \times \delta_2(\text{CH}), A'$	2245.5	2250.4	- 4.9
$\delta_2(\text{CH}) + \delta_3(\text{CH}), A'$	2134.7	2145.2	-10.5
$W_5 + \delta_1(\text{CH}), A'$	2105.1	2106.4	- 1.3
$2 \times \delta_3(\text{CH}), A'$	2083.9	2085.8	- 1.9
$W_5 + \delta_2(\text{CH}), A'$	1986.2	1987.7	- 1.5
$2 \times W_4, A'$	1769.5	1776.4	- 6.9
$2 \times W_5, A'$	1718.8	1731.0	-12.2
$2 \times \gamma_1(\text{CH})$	1617.6	1618.8	- 1.2
$W_4 + \gamma_3(\text{CH}), A''$	1603.9	1608.2	- 4.3
$2 \times \gamma_2(\text{CH}), A'$	1594.8	1598.8	- 4.2
$2 \times W_6, A'$	1518.7	1523.6	- 4.9
$\gamma_2(\text{CH}) + \gamma_3(\text{CH}), A'$	1518.7	1519.4	- 0.7
$W_5 + \Gamma_1, A''$	1459.2	1470.8	-11.6
$2 \times \gamma_3(\text{CH}), A'$	1432.1	1440.0	- 7.9
$W_6 + \Gamma_2, A''$	1223.1	1224.6	- 1.5
$\Gamma_1 + \Gamma_2, A'$	1073.2	1075.4	- 2.2
$2 \times \Gamma_2, A'$	932.7	935.0	- 2.3
$2 \times \gamma_2(\text{CH}) - \gamma_2(\text{CH}), A''$	795.4	799.4	- 4.0

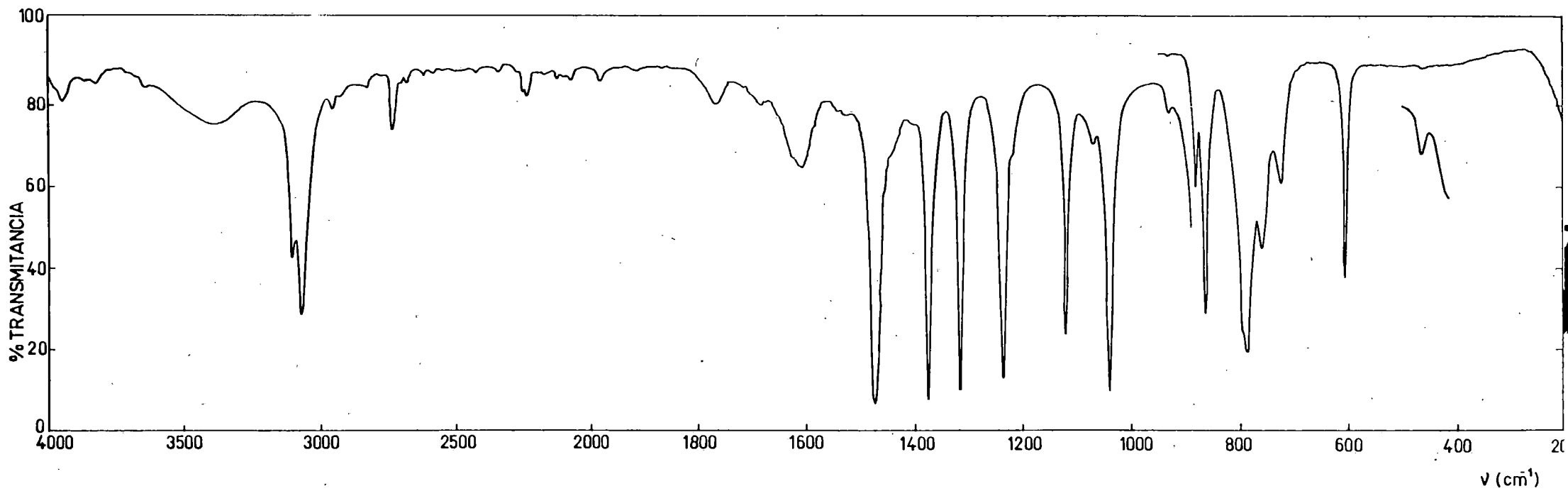


Fig. 7.- Espectro infrarrojo del Tiazol en estado líquido.

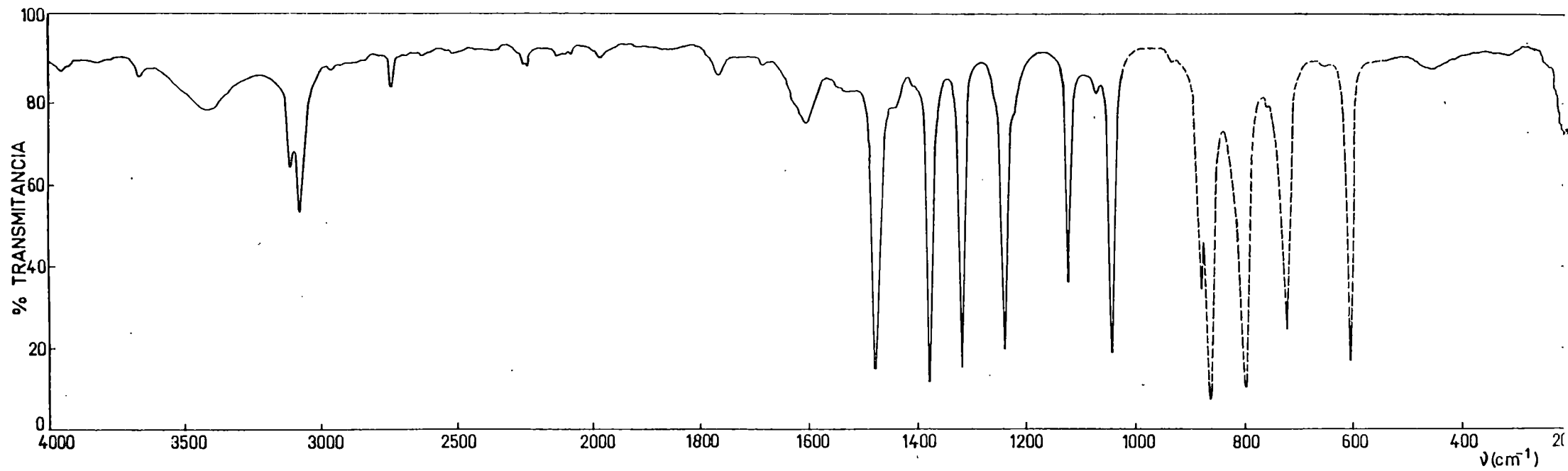


Fig. 8.- Espectro infrarrojo del Tiazol en disolución.

———— CCl_4
----- CS_2

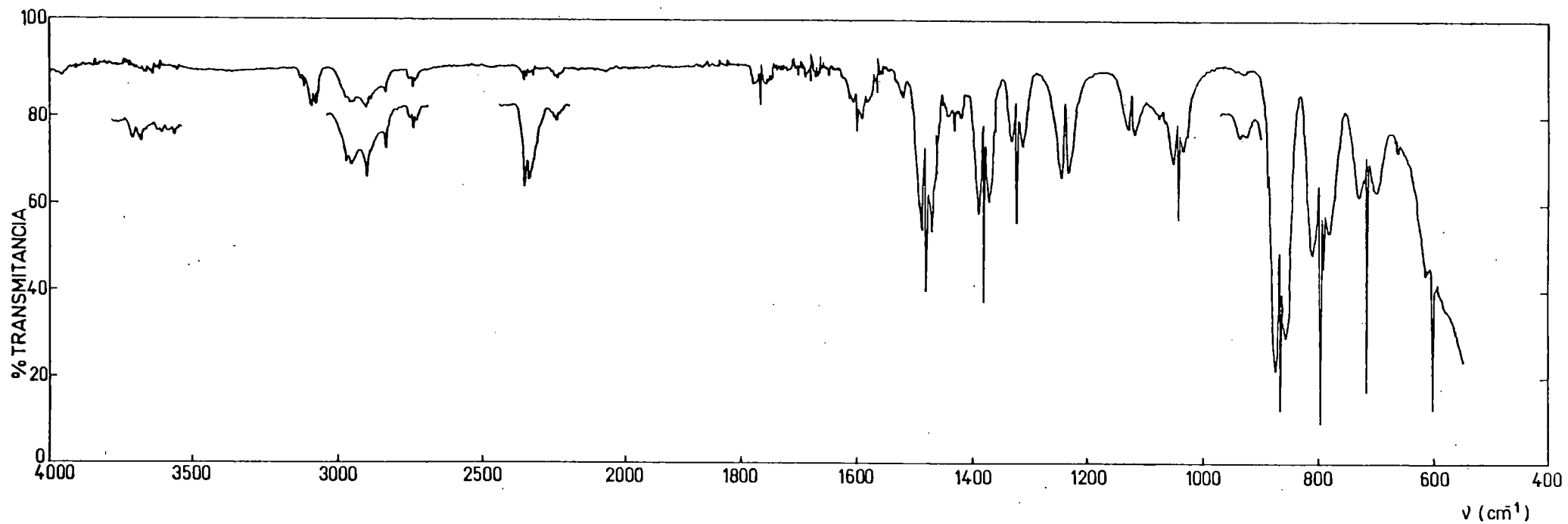


Fig. 9.- Espectro infrarrojo del Tiazol en estado vapor.

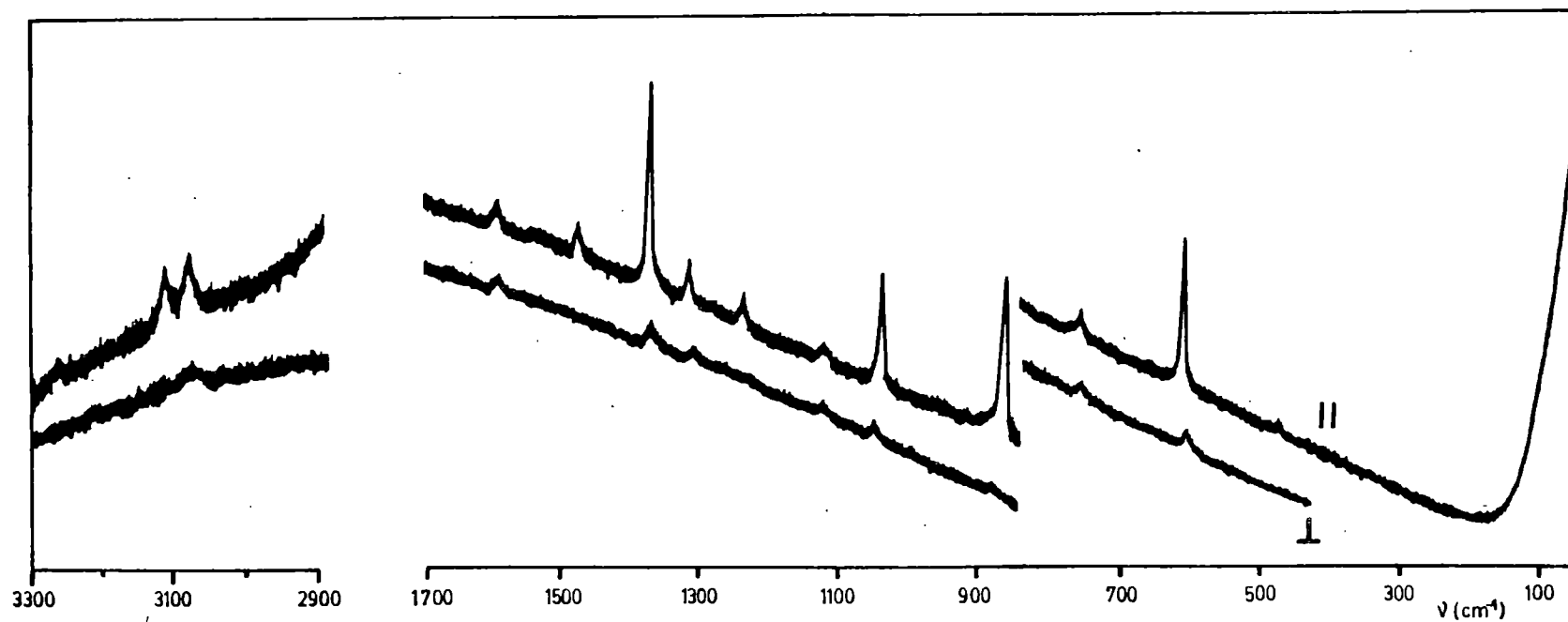


Fig. 10.- Espectro Raman del Tiazol líquido.

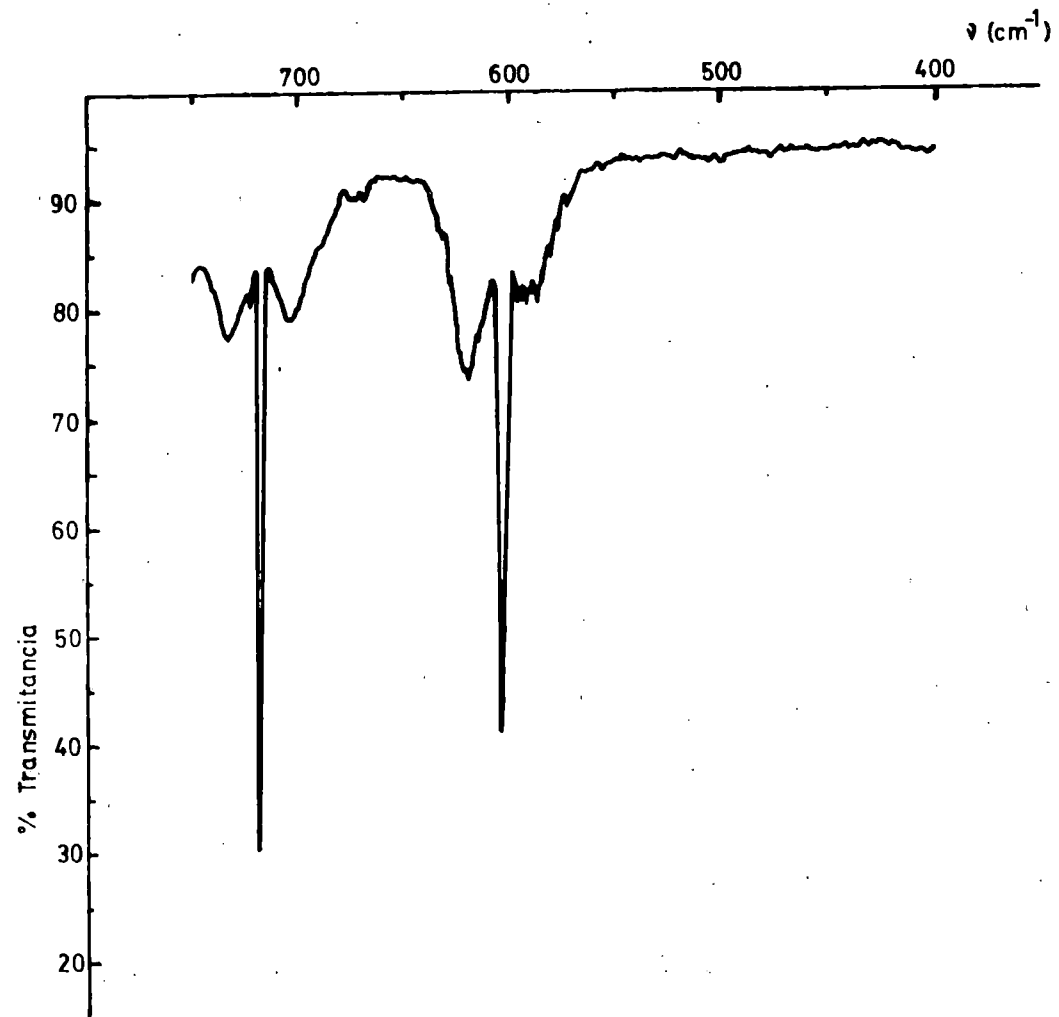


Fig. 11.- Espectro infrarrojo del Tiazol vapor en la región 750-400 cm^{-1} .

TABLA 6.- RESUMEN DE LAS FRECUENCIAS DE VIBRACIÓN Y ASIGNACIONES DEL TIAZOL. (ν EN CM^{-1})

INFRARROJO						RAMAN			
VAPOR		LIQUIDO		DISOLUCION		LIQUIDO			ASIGNACION
ν	ΔPR	I	ν	CCl_4	CS_2	I	ν	ρ	
		w	467.5			vw	465.5		$\nu_2; A''$
586.5 P									
605.3 Q	30.6	s	607.9	s	604.9	vs	605.7		$\nu_1; A''$
617.1 R									
						s	611.8	p	$\nu_7; A'$
703.1 P									
722.0 Q	28.9	s	726.4	s	725.0	s	720.3		$\nu_3(\text{CH}); A''$
732.0 R									
		s	761.8			sh	754.3	w	$\nu_6; A'$
									$2\nu_2(\text{CH})-\nu_2(\text{CH}); A''$
795.4 Q									
782.9 P									
799.4 Q	30.5	vs	802.6			vs	796.8		$\nu_2(\text{CH}); A''$
813.4 R									
		sh	809.4						$\nu_1(\text{CH}); A''$
857.3 P									
867.5 Q	18.6	vs	865.5	vs	864.9	vs	863.8	s	$\nu_5; A'$
875.9 R									
888.2 Q		m	881.2	m	881.0	m	880.2		$\nu_4; A'$

TABLA 6. (CONTINUACIÓN).

INFRARROJO								RAMAN			
VAPOR		LIQUIDO		DISOLUCION				LIQUIDO			
$\bar{\nu}$	ΔPR	I	$\bar{\nu}$	CCl_4		CS_2		I	$\bar{\nu}$	p	ASIGNACION
				I	$\bar{\nu}$	I	$\bar{\nu}$				
924.3 P	13.2	w	932.7	vw	933.0	vw	930.6				$2x\Gamma_2; A'$
937.5 R											
1033.8 P	18.4	vs	1042.9	vs	1042.3	vs	1040.7	s	1042.6	p	$\delta_3(CH); A'$
1042.2 Q											
1052.2 R											
1075.0 Q	11.4	vw	1073.2	vw	1071.2	vw	1069.5				$\Gamma_1+\Gamma_2; A'$
1118.8 P											
1130.2 R											
	12.3	vs	1223.1	sh	1222.6	sh	1220.9				$W_6+\Gamma_2; A''$
1232.7 P											
1245.0 R	18.9	vs	1240.9	vs	1239.9	vs	1238.3	w	1239.8	p	$\delta_1(CH); A'$
1314.7 P											
1325.0 Q											
1333.6 R	18.9	vs	1319.3	vs	1320.0	vs	1319.2	w	1315.1	p	$W_3; A'$
1373.0 P											
1382.8 Q											
1391.9 R											
1422.8 P	19.6	vs	1380.3	vs	1380.5	vs	1379.3	vs	1379.5	p	$W_2; A'$
1432.1 Q											
1442.0 R											
	18.5	vs	1459.2	vw	1441.9						$2x\gamma_3(CH); A'$
1472.3 P											
1484.2 Q	18.5	vs	1480.3	vs	1481.6			w	1479.9	p	$W_1; A'$
1490.8 R											

TABLA 6. (CONTINUACIÓN).

INFRARROJO							RAMAN				
VAPOR		LIQUIDO		DISOLUCIÓN			LIQUIDO			ASIGNACIÓN	
ν	ΔPR	I	ν	CCl ₄		CS ₂		I	ν		ρ
				I	ν	I	ν				
1516.5											2xW ₆ ; A' ó γ_2 (CH)+ γ_3 (CH); A'
1522.1		sh	1526.2	vw	1528.9						
1594.6	Q							w	1598.8		2x γ_2 (CH); A'
1584.8	P										W ₅ + γ_3 (CH); A''
1603.9	Q	30.8									
1615.6	R										
		w	1617.6								2x γ_1 (CH); A'
		w	1718.8								2xW ₅ ; A'
1760.0	P										2xW ₄ ; A'
1769.5	Q	19.6		vw	1761.8	vw	1760.0				
1779.6	R										
		vw	1986.2			vw	1985.3				W ₅ + δ_2 (CH); A'
		vw	2083.9	vw	2078.7						2x δ_3 (CH); A'
		vw	2105.1	vw	2101.4						W ₅ + δ_1 (CH); A'
		vw	2134.7	vw	2134.7						δ_2 (CH)+ δ_3 (CH); A'
2245.5		vw	2238.7	vw	2243.1						2x δ_2 (CH); A'
		w	2277.9								δ_1 (CH)+ δ_3 (CH); A'
2341.9	P							vw	2349.5		δ_1 (CH)+ δ_2 (CH); A'
2359.9	R	18.0	2347.4								
		w	2690.7	w	2692.6	w	2687.8				W ₂ +W ₃ ; A'
2742.7	P										2xW ₂ ; A'
2752.8	Q	19.7	2746.2	w	2748.0	w	2745.2				
2762.4	R										

TABLA 6. (CONTINUACIÓN).

INFRARROJO						RAMAN					
VAPOR		LIQUIDO		DISOLUCIÓN				LIQUIDO			ASIGNACIÓN
ν	ΔPR	I	ν	CCl_4		CS_2		I	ν	ρ	
				I	ν	I	ν				
2847.0	Q	w	2848.7	w	2840.3						$w_1+w_2; A'$
3092.7	P										
3107.4	R	s	3080.5	s	3087.7	s	3083.1	m	3084.6		$\nu_2(CH)$ y $\nu_3(CH); A'$
3124.1	P										
3135.7	Q	m	3118.4	m	3120.9	m	3117.3	m	3117.0	p	$\nu_1(CH); A'$
3145.9	R										
3698.0	P										
3725.4	R										$3x\delta_1(CH); A'$

2.- 2-Aminotiazol y

2-Amino-D₂-tiazol

a.- Vibraciones de los enlaces C-H.

-Vibraciones de tensión. De las tres vibraciones de tensión de la molécula de tiazol, en las que participan los tres enlaces CH, cuando se realiza la sustitución de uno de ellos, nos encontraremos en el espectro con dos bandas que corresponderán a las tensiones de los enlaces CH en posiciones 4 y 5, pudiendo vibrar en forma acoplada en fase o no.

Teniendo en cuenta la frecuencia a la que aparecen en el espectro de la molécula de tiazol estos fundamentales, se observa en la región de $3200-3000\text{ cm}^{-1}$, dos bandas que son fácilmente asignables a dichos fundamentales, no sólo por la frecuencia a la que aparecen, sino también por la forma de las mismas.

En el espectro Raman del sólido, figura 12, aparecen a las frecuencias de 3120 cm^{-1} y 3086 cm^{-1} , que por correlación con el orden de aparición para la molécula de tiazol asignamos por $\nu_1(\text{CH})$ y $\nu_2(\text{CH})$, respectivamente. En el espectro infrarrojo del sólido en pastilla de CsI, figura 13, ambos fundamentales aparecen bastante intensos y agudos y a frecuencias de 3120.7 cm^{-1} y 3086.9 cm^{-1} , respectivamente, y en disolución de CS_2 0.2 M a 3122.7 cm^{-1} y 3084.6 cm^{-1} , figura 14. Todos los valores se encuentran resumidos en la Tabla 8, así como las características más importantes de la forma e intensidad de las distintas bandas que aparecen en los espectros anteriormente mencionados.

La banda a 3120.7 cm^{-1} en el espectro infrarrojo del sólido presenta una intensidad reforzada frente a la que poseía en el caso de la molécula base, pudiendo ésto

explicarse como consecuencia de un efecto de resonancia Fermi entre la vibración $\nu_1(\text{CH})$ del anillo de tiazol y una banda combinación de las vibraciones $\delta(\text{NH}_2)$ y W_1 del anillo, que aparecen en la zona de 1500 cm^{-1} . Esta explicación, está de acuerdo con la asignación que Evans (37) realizó a la banda de 3104 cm^{-1} en el espectro de la anilina, atribuida a una combinación de vibraciones del ciclo que aparecen sobre 1500 y 1600 cm^{-1} .

Para el caso de la molécula deuterada, ambas vibraciones se mantienen en las frecuencias anteriores, y así se corresponden con los valores de frecuencia de 3087.1 cm^{-1} y 3123.3 cm^{-1} para las vibraciones $\nu_2(\text{CH})$ y $\nu_1(\text{CH})$, respectivamente, en el espectro infrarrojo en estado sólido, figura 15 y a 3080.5 cm^{-1} y 3120.4 cm^{-1} para estas dos mismas vibraciones fundamentales en el espectro infrarrojo en disolución de CS_2 , tal como se muestra en la figura 16 y en la correspondiente Tabla de asignaciones de esta molécula, Tabla 9.

-Vibraciones de deformación en el plano $\delta(\text{CH})$. Teniendo en cuenta los resultados precedentes, de las tres bandas $\delta(\text{CH})$ del espectro del tiazol a 1239.8 cm^{-1} , 1122.1 cm^{-1} y 1042.6 cm^{-1} , no deben persistir sino dos en el caso de los derivados monosustituídos, según vibren en fase o no.

En el espectro Raman del sólido del 2-aminotiazol, figura 12, aparecen dos bandas bastante intensas a 1206 cm^{-1} y 1073 cm^{-1} que se han asignado como vibraciones $\delta_1(\text{CH})$ y $\delta_3(\text{CH})$ de especies A' , manteniendo la nomenclatura seguida para el tiazol. En el espectro infrarrojo del 2-aminotiazol en pastilla de CsI y en nujol aparecen a 1201.4 cm^{-1} y 1069.6 cm^{-1} , respectivamente (figura 13). En disolución de CS_2 aparecen a una frecuencia ligeramente superior y

así se han asignado a las bandas de intensidad media a 1205.5 cm^{-1} y 1073.6 cm^{-1} .

Estas bandas se vuelven a encontrar a igual frecuencia en el espectro infrarrojo del 2-amino- D_2 -tiazol, tanto en estado sólido como en disolución (figuras 15 y 16), como se pone de manifiesto en la Tabla 9.

-Vibraciones de deformación fuera del plano $\gamma(\text{CH})$.

En el espectro infrarrojo en disolución de CS_2 , se observa una banda única intensa a 690.4 cm^{-1} , que hemos asignado al modo de deformación fuera del plano $\gamma_3(\text{CH})$, de especie de simetría A'' , por correlación con la que aparece en el espectro del tiazol a 720.0 cm^{-1} . En el espectro infrarrojo del sólido, esta banda aparece a 694.6 cm^{-1} con una intensidad media, junto con otro máximo a 709.3 cm^{-1} , que, como se comentará más adelante, se ha asignado a una banda diferencia, también de especie A'' , y cuya intensidad está reforzada por efecto de resonancia Fermi con el fundamental $\gamma(\text{CH})$.

La otra vibración de deformación fuera del plano del grupo CH, es de esperar que aparezca como una banda débil en la misma región que en el espectro del tiazol. Dicha banda no se observa en el espectro infrarrojo del sólido, pero si en disolución en CS_2 , figura 14, asignando al máximo de 804.3 cm^{-1} , el fundamental $\gamma_1(\text{CH})$ por correlación con la banda del tiazol a 809 cm^{-1} .

Los valores encontrados para estos dos fundamentales en la molécula marcada son 803.2 cm^{-1} y 687.0 cm^{-1} en disolución, de lo que se deduce que no son afectadas apreciablemente por la sustitución isotópica.

b.- Vibraciones del anillo de tiazol.

Las vibraciones del anillo en la molécula de 2-aminotiazol y derivado deuterado, para los que se ha utilizado la misma nomenclatura que en la molécula base, han sido asignadas a bandas que posean frecuencias y estructuras semejantes a las del tiazol.

A continuación pasamos a describir y justificar las asignaciones realizadas, haciendo uso, al igual que en el caso anterior de los espectros realizados a la molécula deuterada como confirmación de las mismas.

1.- Vibraciones en el plano. Corresponden a aquellas para las que se ha utilizado la notación W_1 a W_7 , y que poseen todas especie de simetría A' .

Las vibraciones fundamentales W_1 y W_2 del anillo de tiazol, que se observan en la figura 3, llevan consigo tensiones del enlace $N = C$, enlace que soporta al grupo amino sustituyente. El modo W_1 se ha asignado a la banda que aparece a 1498.9 cm^{-1} en el espectro infrarrojo del sólido, mientras que el modo W_2 se ha asignado a la banda de 1361.1 cm^{-1} , que aparece en este espectro como una banda de intensidad media (figura 13).

En los espectros infrarrojos en disolución de DMSO se observa a 1498.8 cm^{-1} el máximo correspondiente al fundamental W_1 , mientras que a 1365.8 cm^{-1} , en disolución de CS_2 , se observa una banda ancha correspondiente al fundamental W_2 del anillo. En el espectro Raman del sólido, la

banda correspondiente al fundamental W_1 , aparece como una banda muy intensa a la frecuencia de 1498 cm^{-1} , no observándose el correspondiente fundamental W_2 .

En todos los casos, se ha registrado junto al fundamental W_1 asignado por nosotros a la banda intensa a 1499 cm^{-1} , una banda a más alta frecuencia, 1525 cm^{-1} , con una intensidad apreciable, para la que se encuentra como explicación posible la asignación de dos combinaciones, tomando parte en ambas fundamentales a baja frecuencia del grupo amino, y que corresponden a las combinaciones $\nu(\text{NH}_2) + \delta(\text{CN})$ y la menos probable, dada la simetría de la misma, $\gamma(\text{NH}_2) + \nu(\text{CN})$. La intensidad se encuentra incrementada, probablemente, por efecto de resonancia con el fundamental W_1 del anillo que como consecuencia, se ha desplazado a una frecuencia mayor respecto al valor que poseía en el tiazol. En el espectro Raman, la banda a 1525 no es observada, lo cual confirma que este pico sea considerado como una combinación de fundamentales del grupo amino y no pueda considerarse como un fundamental.

Los valores de frecuencia encontrados para estos dos fundamentales, tanto en estado sólido como en disolución para la especie deuterada son semejantes, como se pone de manifiesto en la Tabla 9.

La vibración correspondiente a W_3 de especie A' la hemos asignado a la banda registrada en el espectro infrarrojo del sólido a 1326.7 cm^{-1} , observándose a 1328.6 cm^{-1} en el espectro en disolución con una intensidad fuerte. En el espectro de la especie deuterada se encuentra a 1323.8 cm^{-1} . Su asignación también se ha realizado por correlación con la de la molécula de tiazol en la que aparece a 1325.0 cm^{-1} .

La asignación de la vibración del anillo W_4 la hemos afectado a la banda registrada con una intensidad fuerte en el espectro infrarrojo del sólido a 883.9 cm^{-1} . En disolución de CS_2 , dicha banda se muestra como un hombro junto con la banda más intensa de 860 cm^{-1} , a una frecuencia de 882.5 cm^{-1} . En el espectro Raman del sólido, dicha vibración aparece igualmente a 883 cm^{-1} , con lo cual se justifica la asignación realizada sobre la molécula base de tiazol a dicho fundamental.

La vibración de respiración W_5 del anillo, por correlación con la obtenida para el tiazol, se asigna a la banda que aparece con intensidad media a 864.7 cm^{-1} en el espectro infrarrojo del sólido, a 863.6 cm^{-1} en disolución y a 865.1 cm^{-1} en el espectro infrarrojo de la especie deuterada en disolución (Tablas 8 y 9). De nuevo, en el espectro Raman del sólido se registra a una frecuencia de 863 cm^{-1} , siendo pues una vibración que no se ve afectada apreciablemente por el estado físico de la muestra ni por la sustitución por grupos funcionales más voluminosos. La relación de intensidades entre las vibraciones W_4 y W_5 , tanto en el infrarrojo en estado sólido como en el Raman, se mantiene constante.

La banda que aparece a la frecuencia de 760 cm^{-1} en el espectro Raman como una banda muy intensa, se ha asignado, teniendo en cuenta la realizada para la molécula de tiazol, a la vibración W_6 del anillo. Esta banda se observa en el espectro infrarrojo del sólido a 761.9 cm^{-1} y en disolución a 759.6 cm^{-1} . En el espectro de la especie deuterada, tanto en estado sólido como en disolución aparece a menor frecuencia, a un valor de 755.8 cm^{-1} .

La última vibración de simetría A' del anillo, W_7 , fue asignada en el espectro Raman del tiazol líquido como la línea fuertemente polarizada que se encontraba a una frecuencia de 611.8 cm^{-1} . Este fundamental aparece junto a r_1 de especie A'' observado en el espectro infrarrojo. En el caso del 2-aminotiazol estos fundamentales están resueltos sólo en el espectro Raman, y así se asigna el fundamental W_7 a la banda de intensidad media que aparece a una frecuencia de 671 cm^{-1} . Tanto en el espectro infrarrojo del sólido en pastilla de CsI como en película capilar depositada por evaporación sobre ventanas de CsI, no se observa dicha banda, sino que en la región comprendida entre $550-650 \text{ cm}^{-1}$ sólo aparece la banda correspondiente al modo $\omega(\text{NH}_2)$ a una frecuencia de 645.9 cm^{-1} , en forma de una banda ancha y de gran intensidad que no nos permite observar la correspondiente a W_7 del anillo.

2.- Vibraciones fuera del plano. Las vibraciones de deformación fuera del plano r_1 y r_2 de especie de simetría A'', en el espectro infrarrojo del tiazol se asignaron a frecuencias de 605.3 cm^{-1} en el espectro infrarrojo del vapor y a 468.5 cm^{-1} en el espectro Raman del líquido puro. Para el caso del 2-aminotiazol, el fundamental r_1 lo hemos asignado, en el espectro Raman del sólido, a la banda de intensidad media que aparece a una frecuencia de 567 cm^{-1} , no siendo observada en el espectro infrarrojo del sólido.

En disolución de dimetilsulfóxido y de CS_2 , dicha banda aparece a más alta frecuencia, a un valor de 609.4 cm^{-1} , con una estructura similar a la que posee en el espectro del tiazol.

En el espectro en disolución de la especie deute-

rada, dicho fundamental se encuentra a una frecuencia de 615.4 cm^{-1} , manteniendo la misma estructura que en el compuesto normal.

El segundo fundamental $\nu_2(A'')$ se ha asignado a la banda débil que aparece en el espectro infrarrojo en disolución de CS_2 a una frecuencia de 469.6 cm^{-1} , y a 467.9 cm^{-1} , como una banda muy débil en el espectro de la especie deuterada en disolución de CS_2 , valor coincidente con el encontrado en el tiazol líquido.

c.- Vibraciones de los sutituyentes.

Las aminas son compuestos que presentan con facilidad asociaciones por puentes de hidrógeno. En el caso del 2-aminotiazol, este fenómeno puede presentarse a través del grupo NH_2 reflejándose en el espectro con desplazamientos y/o modificaciones de las frecuencias en las vibraciones que afectan al grupo amino (57).

Para estudiar las perturbaciones a las que estas vibraciones van a encontrarse sometidas, se han realizado los espectros en diferentes disolventes y a diferentes concentraciones, ya sean inertes o donadores de protones, además de los espectros en estado sólido. Por otro lado se han realizado los espectros del derivado deuterado con lo

cual se confirman las asignaciones realizadas para el grupo amino, especialmente aquéllas en las que entra a formar parte los hidrógenos del grupo amino sustituidos por los correspondientes átomos de deuterio, al mismo tiempo que se comentan las asignaciones realizadas para el grupo ND_2 y NHD .

1.- Vibraciones de tensión $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ y $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$. Las vibraciones $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ de especie A' y $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$, también A' , correspondientes al agrupamiento NH_2 libre se manifiesta para las aminas aromáticas en heterociclos por dos bandas en torno a 3500 cm^{-1} y 3400 cm^{-1} (57,58).

El estudio del espectro en disolución muy diluída, 0.003 M del 2-aminotiazol en disolventes inertes como lo son el CCl_4 , C_2Cl_4 y CS_2 , tal y como se muestra en las figuras 17 y 18, nos permite asignar las vibraciones $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ libre a 3485.7 cm^{-1} y la $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ libre a 3385.9 cm^{-1} .

De igual manera se ha realizado el estudio en disoluciones más concentradas y en estado sólido. Del análisis de las modificaciones observadas en los espectros realizados a diferentes concentraciones (figura 17) podemos deducir una autoasociación del 2-aminotiazol, asociación que es muy fuerte ya que dicha unión persiste, aunque débilmente, para una disolución de 0.003 M.

Además de las bandas anteriormente mencionadas, aparece en esta región otra a 3280.7 cm^{-1} , cuya intensidad aumenta con la concentración, mientras que la de la $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ libre decrece, lo que permite pensar que la banda a 3280.7 cm^{-1} corresponde a $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ asociada (59), lo cual se pone de manifiesto en la figura 17 para la disolución de 2-aminotiazol en CCl_4 .

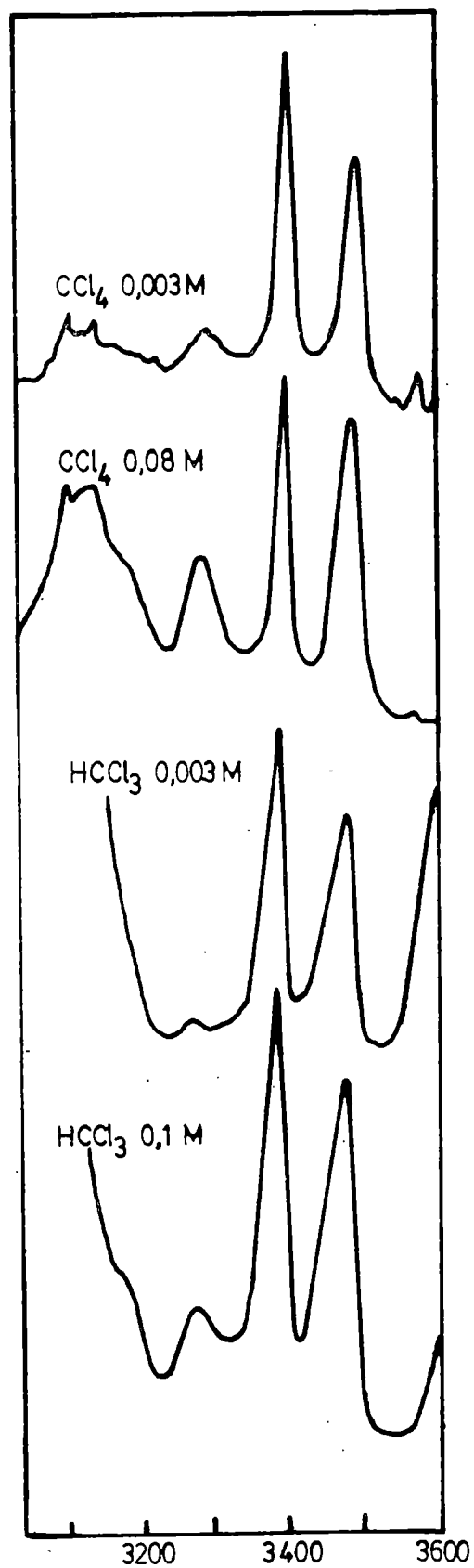


Fig. 17.- Espectro infrarrojo del 2-aminotiazol en diferentes disolventes y a diferentes concentraciones.

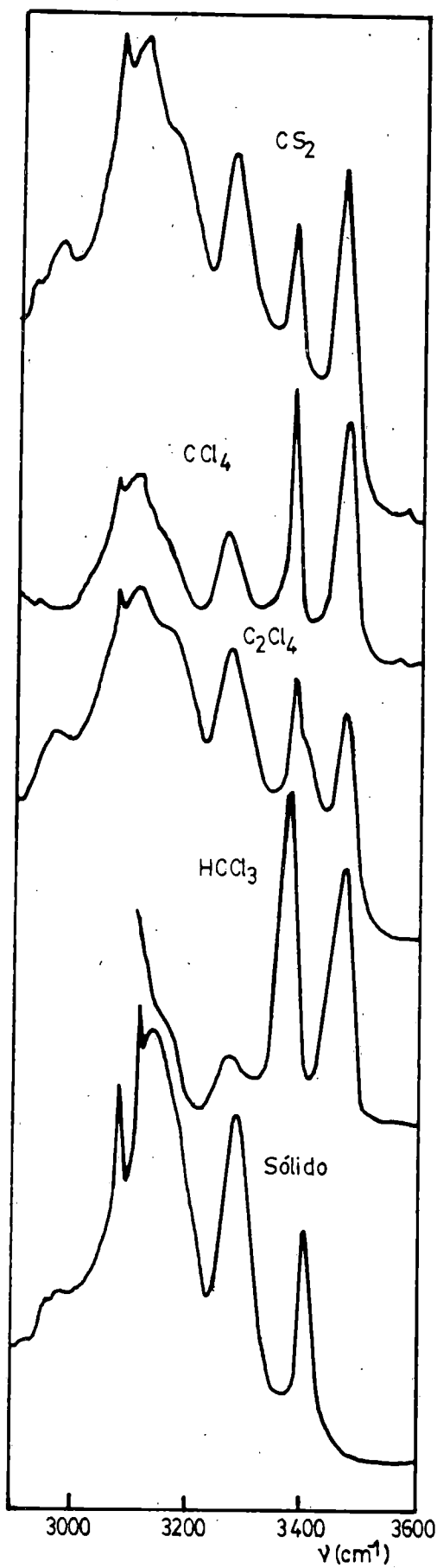


Fig. 18.- Espectro infrarrojo del 2-aminotiazol en diferentes medios.

Por otra parte, la $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ libre, que en solución diluída es más débil que la $\nu_s(\text{NH}_2)$ libre, se convierte en más intensa que aquélla al pasar de disolución diluída a concentrada y a estado sólido, disminuyendo en frecuencia y aumentando en anchura. Esta banda ancha representa la envolvente de las vibraciones $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ libre y $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ asociada (59).

Cuando se estudia el espectro del 2-aminotiazol en un disolvente como el HCCl_3 (figura 17), donador de protones, se debe tener en cuenta que la amina nitrogenada puede actuar como un agente aceptor de protones y dar lugar a un complejo derivado aminado- HCCl_3 , que causa un cambio en el comportamiento de las bandas. Así, se observa un ensanchamiento de las bandas $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ y $\nu_s(\text{NH}_2)$, donde ahora la banda $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ ensanchada corresponde a una envolvente de $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ libre y asociada no resuelta y la banda $\nu_s(\text{NH}_2)$ corresponde a la $\nu_s(\text{NH}_2)$ asociada al complejo.

También se observa la presencia de una banda a 3277.7 cm^{-1} que corresponde a la $\nu_s(\text{NH}_2)$ asociada, con la cual se confirma que las moléculas de 2-aminotiazol están autoasociadas aun a esas concentraciones, pero que la concentración de las mismas es menor que en los disolventes inertes (figura 18).

En el espectro del 2-aminotiazol en C_2Cl_4 se observan todas las vibraciones de tensión del grupo NH_2 , (figura 18), observándose también junto a las bandas asignadas a $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ libre y $\nu_s(\text{NH}_2)$ libre, hombros que se miden a 3411.2 cm^{-1} y 3279.0 cm^{-1} que corresponden a $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ asociada y $\nu_s(\text{NH}_2)$ asociada, respectivamente.

Se observa aquí una anomalía respecto al caso del cloroformo ya que en el C_2Cl_4 se muestra una mayor diso-

ciación de la amina respecto a los espectros realizados en HCCl_3 .

Esto podría explicarse si se considera que la autoasociación del 2-aminotiazol tiene lugar entre un hidrógeno de la amina y el átomo de nitrógeno del ciclo tiazolínico de otra molécula, según se muestra en la figura 19.

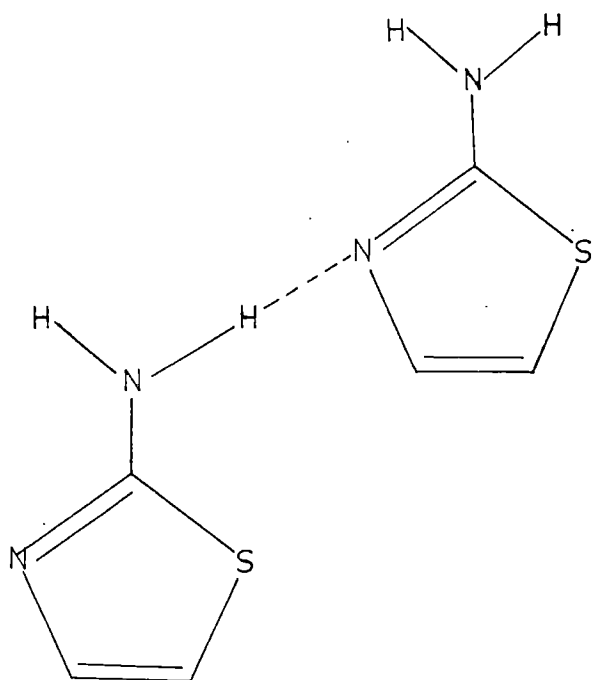


Fig. 19.- Autoasociación de las moléculas de 2-amino-tiazol.

Cuando la concentración de HCCl_3 es normal, esta unión $\text{N}-\text{H} \cdots \text{N}_c$ se rompe en favor de la formación del complejo más estable $\text{HCCl}_3 \cdots \text{N}_c$, con la aparición de una

amina libre. Cuando la concentración es más alta en HCCl_3 , el equilibrio se desplaza, y existe asociación de la amina libre y HCCl_3 formándose el complejo $\text{Cl}_3\text{—C—H—NH}$.

Esto explica el hecho de ese ensanchamiento de banda y la poca concentración de especies NH_2 asociadas presentes en disolución de HCCl_3 .

Comportamientos semejantes han sido encontrados para la piridina (60) y aminopiridinas por Puranik y Ramiah (61), con la formación de complejos amina - HCCl_3 .

Para la confirmación de estos estudios se ha realizado la deuteración por reacción directa del 2-aminotiazol con agua deuterada, reacción que sólo está parcialmente desplazada a la formación de amina deuterada como se comentó con anterioridad. Sin embargo, nos ha parecido conveniente incorporarlo aquí como un dato más para la asignación de las vibraciones correspondientes a este grupo funcional tan importante.

En el espectro del 2-amino- D_2 -tiazol en estado sólido se observan las bandas de tensión $\nu(\text{NH}_2)$ y desplazadas hacia la región de frecuencias más bajas, en la región de $2600\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$, aparecen las correspondientes al grupo ND_2 . La banda $\nu_{\text{as}}(\text{ND}_2)$ es fácilmente asignable al máximo que aparecen a 2556.7 cm^{-1} , mientras que el que aparece a 2514.1 cm^{-1} corresponde con el modo de tensión del enlace N-D del 2-aminotiazol monodeuterado. El modo de tensión simétrico del grupo ND_2 , está acompañado con un sobretono y una combinación. Así, se observa a 2356.7 cm^{-1} un máximo que se puede corresponder con esa $\nu_{\text{s}}(\text{ND}_2)$ junto con hombros que se pueden explicar como combinaciones de la tensión del enlace $\nu(\text{C-N})$ y de la deformación simétrica $\delta(\text{ND}_2)$ para dar el máximo a 2444.1 cm^{-1} o el máximo a 2333.9 cm^{-1} como sobretono del fundamental $\delta(\text{ND}_2)$.

En el registro infrarrojo del 2-amino-D₂-tiazol en disolución de CS₂ 0.2 M, los máximos están, como en el caso de la molécula no deuterada, desplazada a mayor frecuencia, y así se asigna la banda a 2575.4 cm⁻¹ a la vibración de tensión asimétrica del grupo ND₂, mientras que el pico a 2477.2 cm⁻¹ se corresponde con la tensión simétrica ν_s (ND₂). De igual manera, la banda a 2532.3 cm⁻¹ se asigna a la vibración del enlace N-D en el grupo NHD del 2-amino-D-tiazol. La vibración del enlace NH en este mismo grupo se observa perfectamente a una frecuencia de 3421.7 cm⁻¹, junto con aquéllas del 2-aminotiazol sin deuterar a 3457.7 cm⁻¹ y 3380.6 cm⁻¹ correspondientes a ν_{as} (NH₂) y ν_s (NH₂), respectivamente.

Comoquiera que este espectro en disolución de CS₂ es muy concentrado, se observa además la banda a 3271.9 cm⁻¹ que se asigna a la vibración ν_s (NH₂) asociada. De nuevo este máximo desaparece a concentraciones más bajas, con lo cual nos indica que existe una asociación intermolecular además de la deuteración. Los valores de frecuencias encontradas así como los espectros de la molécula deuterada se presentan en la Tabla 9 y en las figuras 15 y 16.

Esta asignación está de acuerdo con la realizada por Evans (37) para la anilina, anilina-NHD y anilina-ND₂.

2.- Vibraciones de deformación en el plano del C-NH₂ y C-ND₂.

- Vibración de deformación o tijeras δ (NH₂).

Esta vibración se manifiesta por una banda situada cerca de 1600 cm⁻¹ que se desplaza hacia más bajas frecuencias a medida que las asociaciones por puentes de hidrógeno se rompen (57).

El modo de deformación simétrica $\delta(\text{NH}_2)$ de especie A' aparece en el 2-aminotiazol en estado sólido a la frecuencia de 1629.6 cm^{-1} como un pico bastante intenso. En película capilar de 2-aminotiazol por evaporación de CS_2 , se muestra un pico a 1625.4 cm^{-1} y un pequeño hombro a 1620.8 cm^{-1} , los cuales se corresponden con deformaciones de las moléculas asociadas y libres, respectivamente. En disoluciones diluídas sólo aparece la banda de más baja frecuencia a un valor de 1603.5 cm^{-1} correspondiente al $\delta(\text{NH}_2)$ de las moléculas monómeras. En el caso de la amina en solución de cloroformo, la asociación amina- HCCl_3 , modifica poco la banda de $\delta(\text{NH}_2)$ que no se ensancha, sino que solamente se desplaza ligeramente a 1600.9 cm^{-1} .

En el espectro en estado sólido del derivado deuterado, se observa la banda correspondiente a la $\delta(\text{NH}_2)$ del 2-aminotiazol puro a 1629.9 cm^{-1} , mientras que la correspondiente al modo del amino-D-tiazol se ha asignado a la banda débil a 1454.4 cm^{-1} , en el mismo registro. En el espectro en disolución en CS_2 no se ha podido registrar por interferir las bandas propias del disolvente pero se espera que se encuentre desplazada a más baja frecuencia, como ocurre en el caso del compuesto normal.

La asignación de la banda correspondiente al modo de deformación del grupo ND_2 se ha realizado sobre el máximo que aparece a 1170.5 cm^{-1} en el espectro en estado sólido y a 1171.6 cm^{-1} en disolución, no produciéndose ningún desplazamiento dada la imposibilidad de formar asociación molecular. Estos valores se corresponden muy bien con aquéllos realizados para la molécula de anilina por J. C. Evans.

-Tensión del enlace $\nu(\text{C-N})$

Para las vibraciones de valencia $\nu(\text{C-N})$ de las

aminas aromáticas primarias, se da el intervalo de aparición de $1340-1250\text{ cm}^{-1}$ (57,58).

Han sido observadas, por diversos autores, dentro de esta región para ciertas anilinas sustituidas (37) o para aminas en heterociclos (57), muchas bandas que pueden ser atribuidas a la vibración $\nu(\text{C-N})$. En nuestro caso, la vibración de tensión del enlace $\nu(\text{C-N})$ ha sido asignada a la banda única y bastante intensa que aparece a 1276.1 cm^{-1} en el espectro infrarrojo del sólido y a 1272.8 cm^{-1} en disolución. En el espectro Raman del sólido aparece como una banda ancha de intensidad media a una frecuencia de 1277 cm^{-1} .

En el espectro del derivado deuterado, se observa dicha banda a 1276.7 cm^{-1} , junto a un pequeño hombro a 1264.3 cm^{-1} que se asigna a la misma vibración en la molécula de tiazol-NHD. La correspondiente a la molécula de tiazol-ND₂, debe aparecer a menor frecuencia, y se ha asignado a una banda a 1226.8 cm^{-1} en el espectro del sólido y a 1226.2 cm^{-1} en disolución. El desplazamiento de frecuencias debido a la deuteración confirma la asignación realizada sobre dicho fundamental.

-Vibración de rocking o balanceo $r(\text{NH}_2)$.

Dicha vibración aparece en el espectro infrarrojo en la región cercana a 1000 cm^{-1} con lo cual puede también esperarse una interacción con el modo de deformación en el plano $\delta(\text{CH})$. Así, las bandas a 1033.0 cm^{-1} y a 1069.6 cm^{-1} en el espectro infrarrojo del 2-aminotiazol sólido y a 1036.6 cm^{-1} y 1073.6 cm^{-1} en disolución, se asignan a esos dos modos interaccionando entre sí, la primera al modo de balanceo $r(\text{NH}_2)$ y la segunda al modo $\delta(\text{CH})$. En el espectro Raman del 2-aminotiazol sólido aparece la banda

objeto de estudio, con una intensidad débil a 1031 cm^{-1} . En el tiazol- ND_2 , donde el modo de rocking NH_2 , aparece a 1032.0 en el espectro en estado sólido y a 1040.6 cm^{-1} en disolución, se asigna el modo de rocking del grupo NHD a la banda muy débil que se encuentra a 923.9 cm^{-1} en disolución de CS_2 , siendo observado el correspondiente al grupo ND_2 a una frecuencia de 784.6 cm^{-1} en el espectro en disolución de CS_2 como una banda de débil intensidad. El modo de deformación en el plano $\delta(\text{CH})$ aparece en este caso a 1059.9 cm^{-1} , tanto en estado sólido como en disolución.

-Deformación en el plano $\delta(\text{C-N})$.

La vibración de deformación en el plano del enlace entre el C del anillo y el N del grupo amina, la hemos asignado a una banda de intensidad media que aparece a 515.7 cm^{-1} en el espectro infrarrojo del sólido y al mismo valor en disolución de tetracloroetileno y CS_2 , mientras que en el espectro Raman del sólido se asigna a una banda débil a 513 cm^{-1} . En el espectro del compuesto deuterado, esa banda aparece a una frecuencia de 516.2 cm^{-1} , no observándose ningún pico adicional a menor frecuencia que sea asignado a los correspondientes modos de tiazol-NHD o tiazol- ND_2 . Se puede afirmar, sin embargo, que este pico, que aparece ahora más ancho que en el caso de la molécula sin deuterar es la envolvente de dichas vibraciones.

3.- Vibraciones de deformación fuera del plano del C-NH_2 y C-ND_2 .

- Vibración de aleteo del grupo NH_2 .

El modo de aleteo o abanico es análogo al modo de inversión del amoníaco. El modo de inversión del amoníaco-

co está a 950 cm^{-1} , mientras que en la metilamina, la vibración correspondiente se asigna a 783 cm^{-1} (62). En el caso de la anilina, Evans (37) asignó la banda ancha que aparece en el espectro infrarrojo en fase vapor a 660 cm^{-1} y que en disolución diluida de CCl_4 se desplaza a más bajo número de ondas, al modo $\omega(\text{NH}_2)$.

Para el 2-aminotiazol, el modo de abanico del grupo NH_2 , $\omega(\text{NH}_2)$, se ha asignado a una banda ancha y de media intensidad que aparece en el espectro infrarrojo del sólido a una frecuencia de 645.9 cm^{-1} . Como se indicó anteriormente, en esta zona aparece también el fundamental W_7 del anillo que contribuye también a la vibración, apareciendo, de esta manera, el modo $\omega(\text{NH}_2)$ en forma de una banda ancha.

En el espectro del tiazol- ND_2 sólido, dicha banda aparece como un hombro junto a la banda correspondiente al fundamental Γ_1 a una frecuencia de 640.8 cm^{-1} . La vibración correspondiente al compuesto monodeuterado se ha asignado a la banda que aparece a 560.5 cm^{-1} y a 561.6 cm^{-1} en estado sólido y en disolución, respectivamente y la debida al compuesto 2-amino- D_2 -tiazol, a la banda en el espectro del sólido a 534.1 cm^{-1} . De nuevo se observa que el desplazamiento producido por la sustitución isotópica influye de manera apreciable sobre los fundamentales en los que participan los enlaces NH , confirmando, así las asignaciones realizadas por nosotros sobre la molécula normal.

- Vibración de torsión del enlace NH_2 .

La vibración de torsión del enlace NH_2 , de especie de simetría A'' , se encuentra debajo de los 400 cm^{-1} . Nosotros hemos asignado la misma a una banda que aparece en el espectro Raman del sólido a 397 cm^{-1} , mientras que en

el espectro infrarrojo del sólido se asigna a la banda que aparece a 398.3 cm^{-1} y en disolución de CCl_4 a 399.1 cm^{-1} .

En el compuesto deuterado, en el espectro en estado sólido, se observa, además de esta banda a 398.4 cm^{-1} , otra a 361.7 cm^{-1} asignable al modo de torsión del tiazol-NHD y a 281.8 cm^{-1} asignable al modo de torsión del 2-amino- D_2 -tiazol. En disolución esta última vibración, se encuentra a una frecuencia mayor, a un valor de 290.4 cm^{-1} . Se debe tener en cuenta que en esta región del espectro, donde se encuentran estas vibraciones de torsión de las especies deuteradas, se corresponde con una de las regiones con mayor error cometido en la medida de las mismas.

-Deformación fuera del plano del enlace C-N.

Esta vibración de especie A'' , la hemos asignado a la banda que aparece a la frecuencia de 259 cm^{-1} en el espectro Raman del sólido como una banda de débil intensidad. En el espectro infrarrojo, tanto en estado sólido como en disolución este fundamental se encuentra a igual frecuencia.

En el derivado deuterado, en solución de CS_2 aparece a 260 cm^{-1} , mientras que la banda correspondiente al tiazol-NHD, la hemos asignado a la banda débil que se sitúa a una frecuencia de 251 cm^{-1} , y el pico a 242 cm^{-1} se asigna al correspondiente modo de deformación $\gamma(\text{C-N})$ del 2-amino- D_2 -tiazol.

Comoquiera que nos encontramos en una de las zonas más imprecisas de medir de un registro infrarrojo, hemos considerado las frecuencias en unidades enteras, aún cuando el error de medida puede incluso afectar a la última cifra.

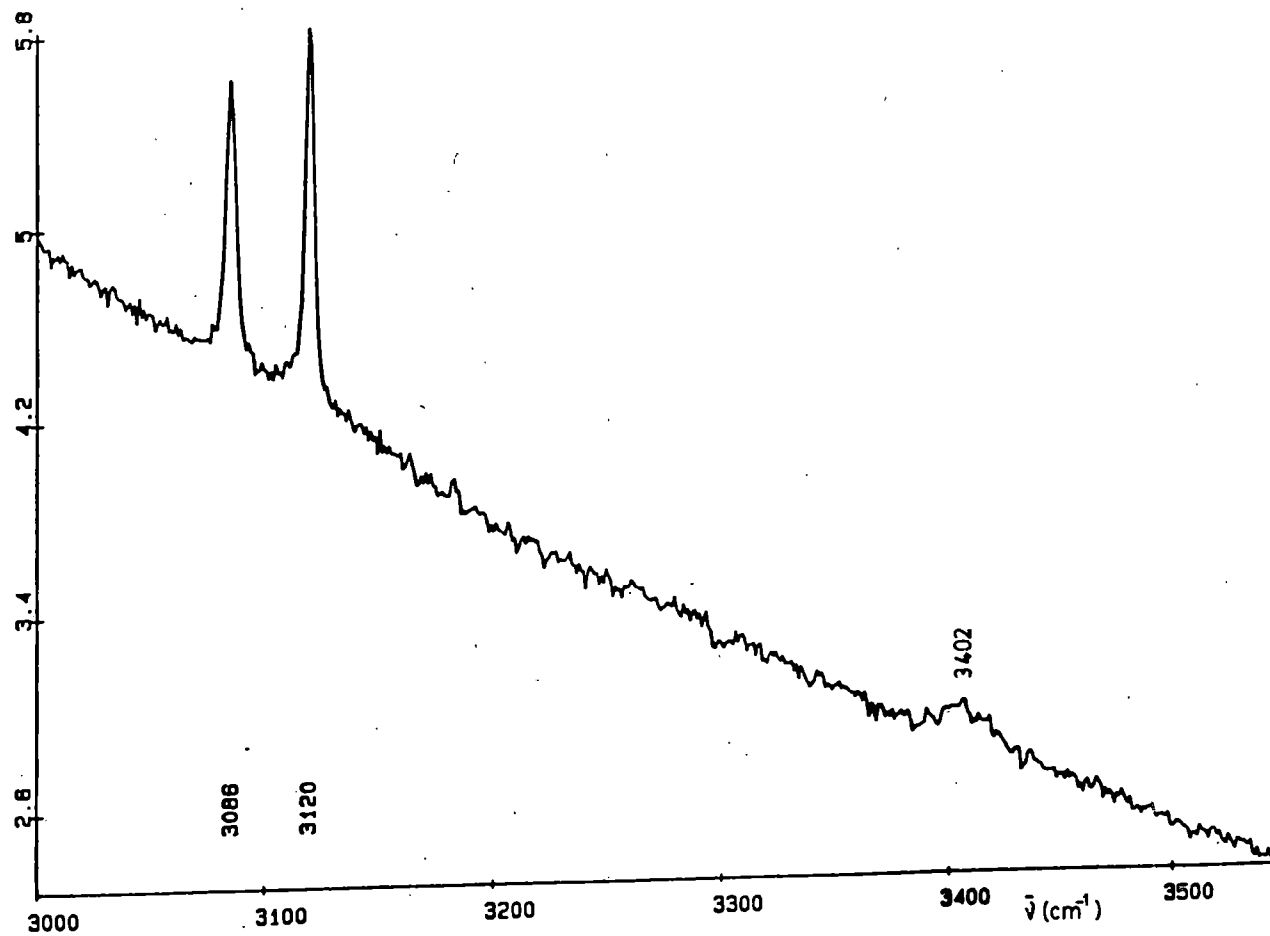


Fig. 12.- Espectro Raman del 2-aminotiazol sólido

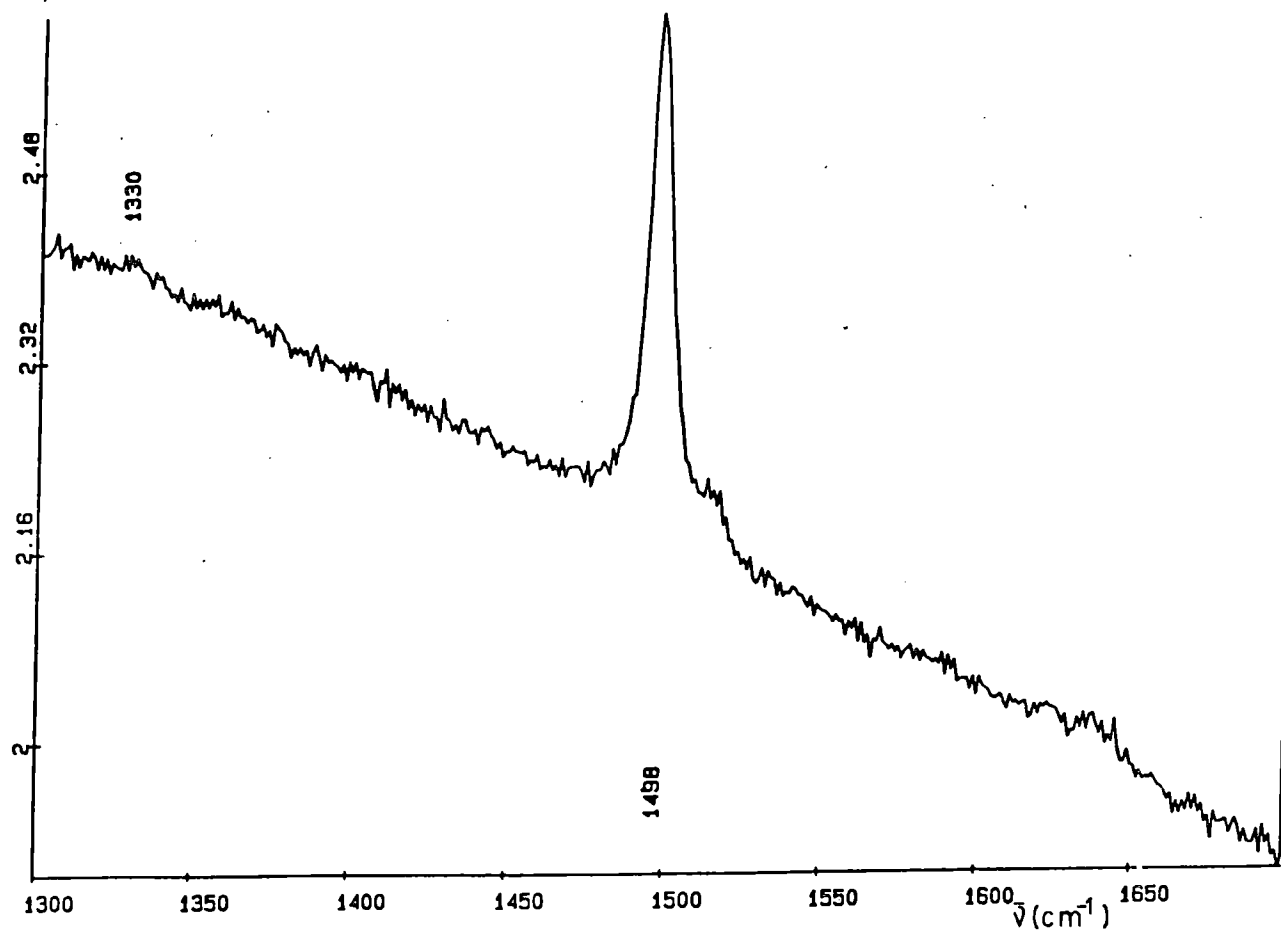


Fig. 12.- (Continuación). Espectro Raman del 2-aminotiazol sólido

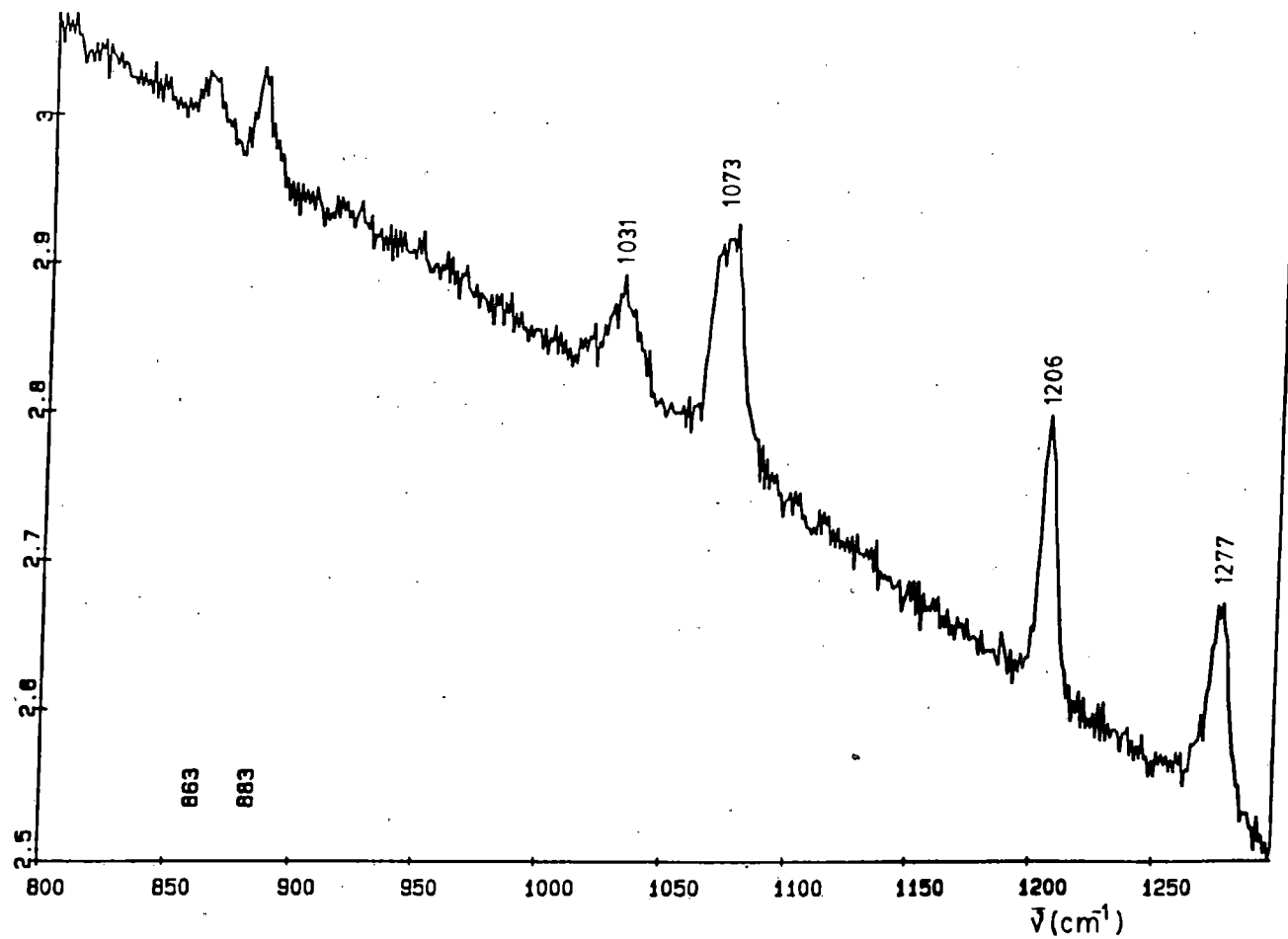


Fig. 12.- (Continuación). Espectro Raman del 2-aminotiazol sólido.

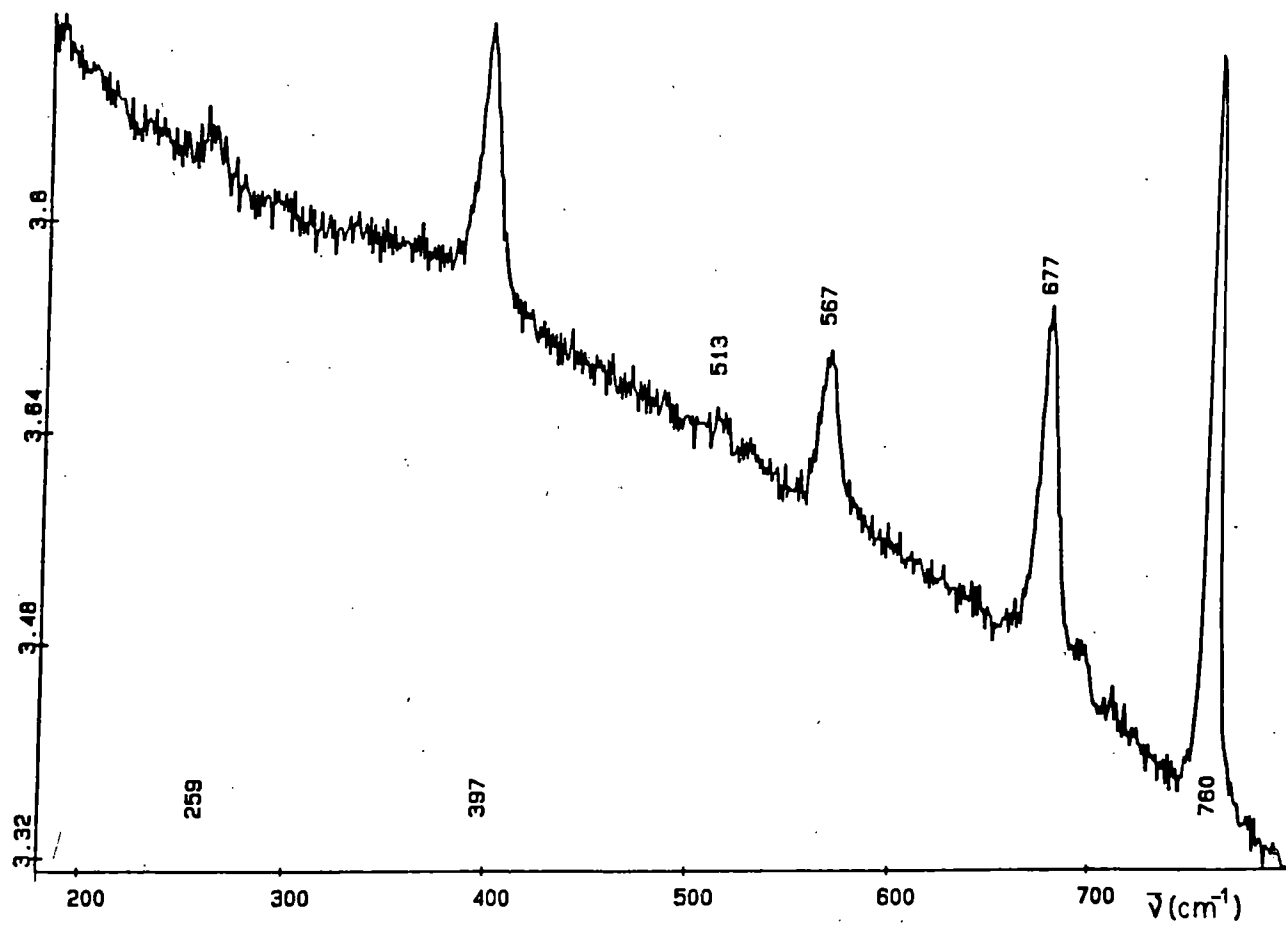


Fig. 12.- (Continuación). Espectro Raman del 2-aminotiazol sólido.

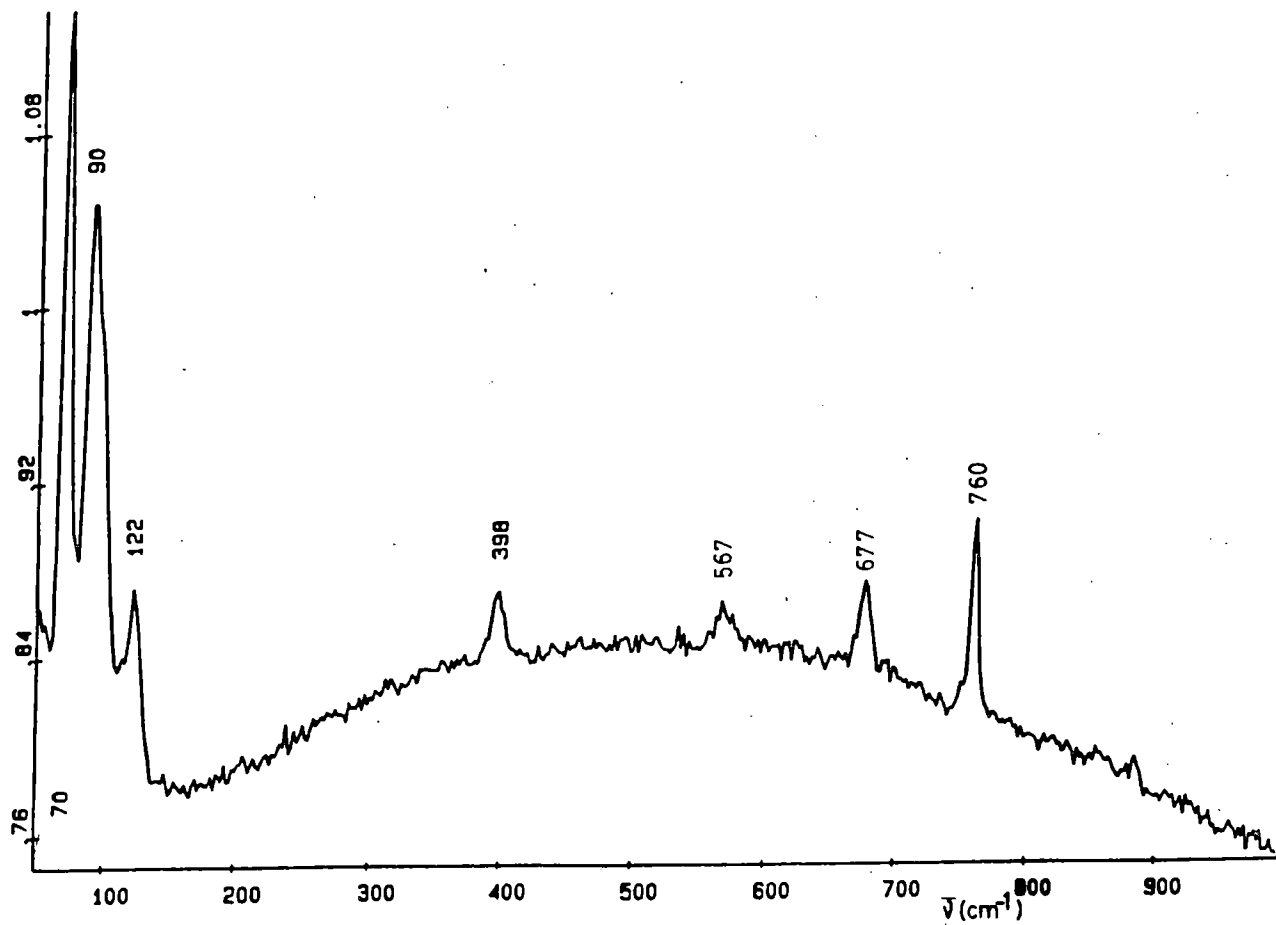


Fig. 12.- (Continuación). Espectro Raman del 2-2aminotiazol sólido.

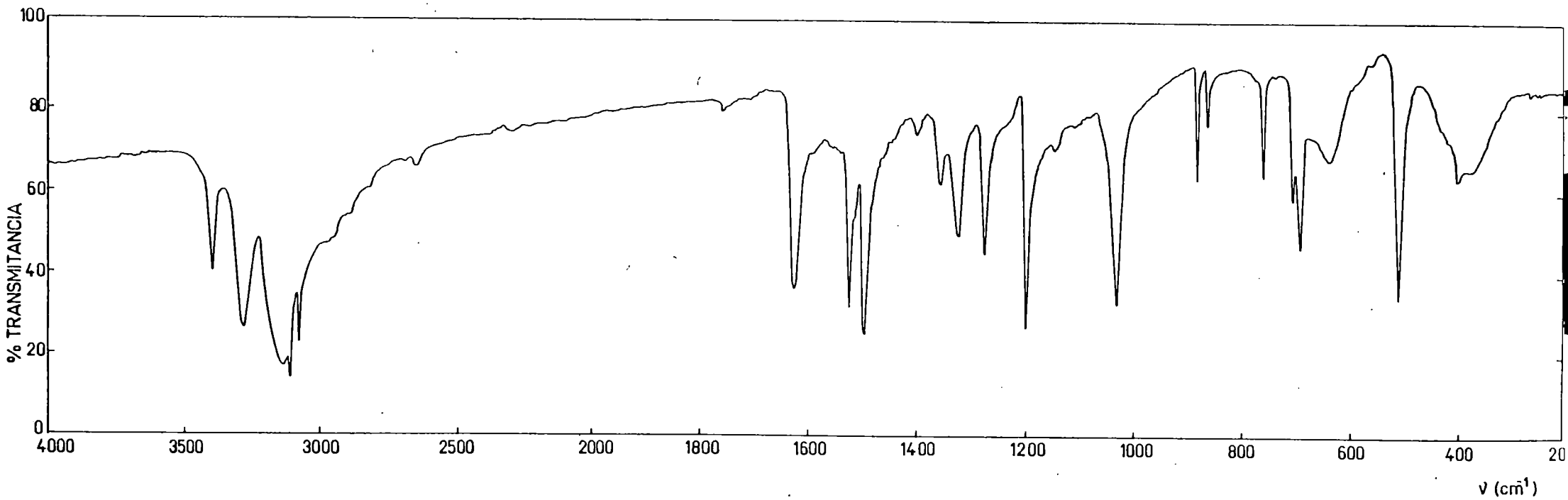


Fig. 13.- Espectro infrarrojo del 2-aminotiazol sólido en pastilla de CsI.

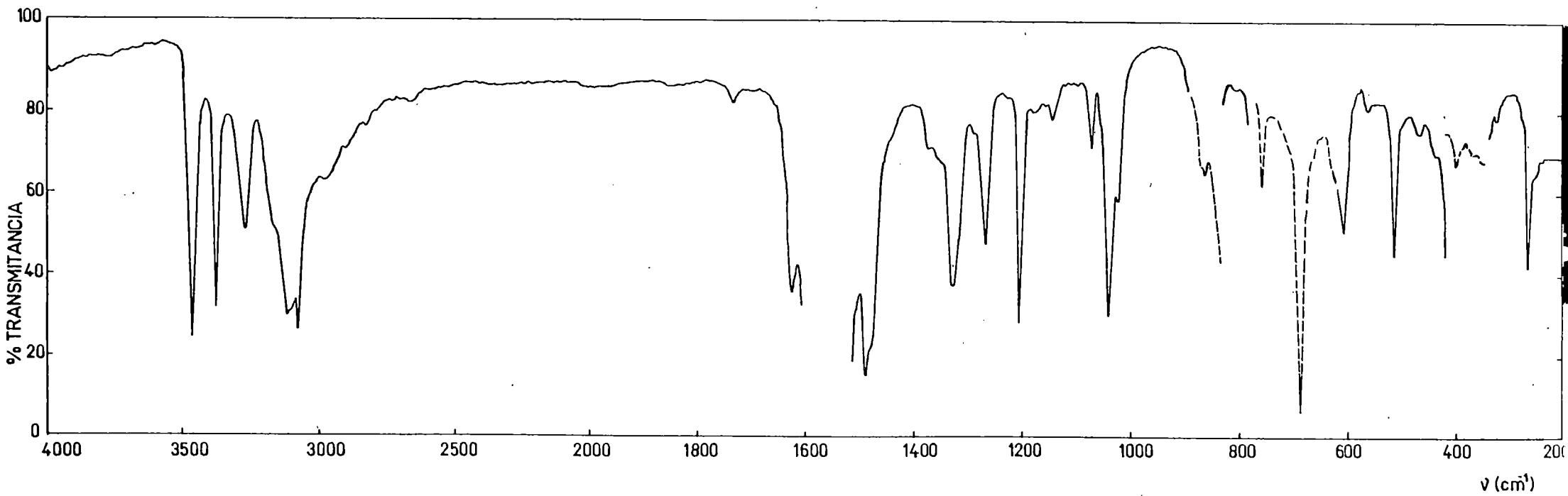


Fig. 14.- Espectro infrarrojo del 2-aminotiazol en disolución.

— CS₂
- - - CCl₄

TABLA 8 . RESUMEN DE LAS FRECUENCIAS DE VIBRACIÓN Y ASIGNACIONES DEL 2-AMINOTIAZOL. (ν EN CM^{-1}).

IR SÓLIDO		IR DISOLUCIÓN		RAMAN SÓLIDO		ASIGNACIÓN
I	ν	I	ν	I	ν	
				vs	70	
				s	90	
				m	122	
w	258.9	m	260.3	w	259	$\gamma(\text{CN}); A''$
h	377.0					$\omega(\text{NH}_2) - \gamma(\text{CN}); A'$
m	398.2	w	399.1	m	397	$\tau(\text{NH}_2); A''$
		w	469.6			$\Gamma_2; A''$
s	515.7	m	515.5	vw	513	$\delta(\text{CN}); A'$
		m	609.4	w	567	$\Gamma_1; A''$
b	645.9					$\omega(\text{NH}_2); A''$
				m	677	$W_7; A'$
m	694.6	vs	690.4			$\gamma_3(\text{CH}); A''$
w	709.3					$\nu(\text{CN}) - \Gamma_1; A''$
m	761.9	m	759.6	vs	760	$W_6; A'$
		vw	804.0			$\gamma_2(\text{CH}); A''$
w	864.7	w	863.6	w	863	$W_5; A'$
m	883.9	sh	882.5	m	883	$W_4; A'$
w	934.8	vw	929.5			$2x\Gamma_2; A'$
		sh	1019.9			$W_6 + \gamma(\text{CN}); A''$
s	1033.0	vs	1036.6	w	1031	$r(\text{NH}_2); A'$
w	1069.6	m	1073.6	sb	1073	$\delta_3(\text{CH}); A'$

TABLA 8 . (CONTINUACIÓN).

IR SÓLIDO		IR DISOLUCIÓN		RAMAN SÓLIDO		ASIGNACIÓN
I	ν	I	ν	I	ν	
w	1140.2	w	1141.2			$\gamma(\text{CN})+W_4; A''$
s	1201.5	vs	1205.5	m	1206	$\delta_1(\text{CH}); A'$
m	1276.1	m	1272.8	m	1277	$\nu(\text{CN}); A'$
w	1296.7	vw	1297.9			$\Gamma_1+\gamma_3(\text{CH}); A'$
m	1326.7	s	1328.6	vw	1330	$W_3; A'$
m	1361.1	mb	1365.8			$W_2; A'$
w	1402.1					$W_6+\omega(\text{NH}_2); A''$
w	1445.8					$W_6+\gamma_3(\text{CH}); A''$
s	1498.9	vs	1498.8	vs	1498	$W_1; A'$
s	1525.4	sh	1525.8			$\gamma(\text{CN})+\nu(\text{CN}); A''$
h	1620.8	s	1603.5			$r(\text{NH}_2)+\delta(\text{CN}); A'$
s	1629.6					$\delta(\text{NH}_2)\text{libre}; A'$
w	1738.8					$\delta(\text{NH}_2)\text{asoc.}; A'$
w	2234.3					$W_5+W_4; A'$
w	2308.2					$W_2+W_4; A'$
w	2660.1	vw	2661.2			$\nu(\text{CN})+r(\text{NH}_2); A'$
w	2696.5	w	2697.5			$\delta(\text{NH}_2)+r(\text{NH}_2); A'$
w	2902.9	w	2902.8			$\delta(\text{NH}_2)+\delta_3(\text{CH}); A'$
s	3086.9	s	3084.6	s	3086	$\delta(\text{NH}_2)+\nu(\text{CN}); A'$
s	3120.7	s	3122.7	s	3120	$\nu_2(\text{CH}); A'$
m	3142.7	m	3161.9			$\nu_1(\text{CH}); A'$
						$W_1+\delta(\text{NH}_2); A'$

TABLA 8. (CONTINUACIÓN).

IR SÓLIDO		IR DISOLUCIÓN		RAMAN SÓLIDO		ASIGNACIÓN
<u>I</u>	<u>v</u>	<u>I</u>	<u>v</u>	<u>I</u>	<u>v</u>	
m	3290.6	m	3280.7			$\nu_s(\text{NH}_2)\text{asoc.}; A'$
		s	3385.9			$\nu_s(\text{NH}_2)\text{libre}; A'$
m	3408.9	w	3411.2	w	3404	$\nu_{as}(\text{NH}_2)\text{asoc.}; A'$
		s	3485.7			$\nu_{as}(\text{NH}_2)\text{libre}; A'$

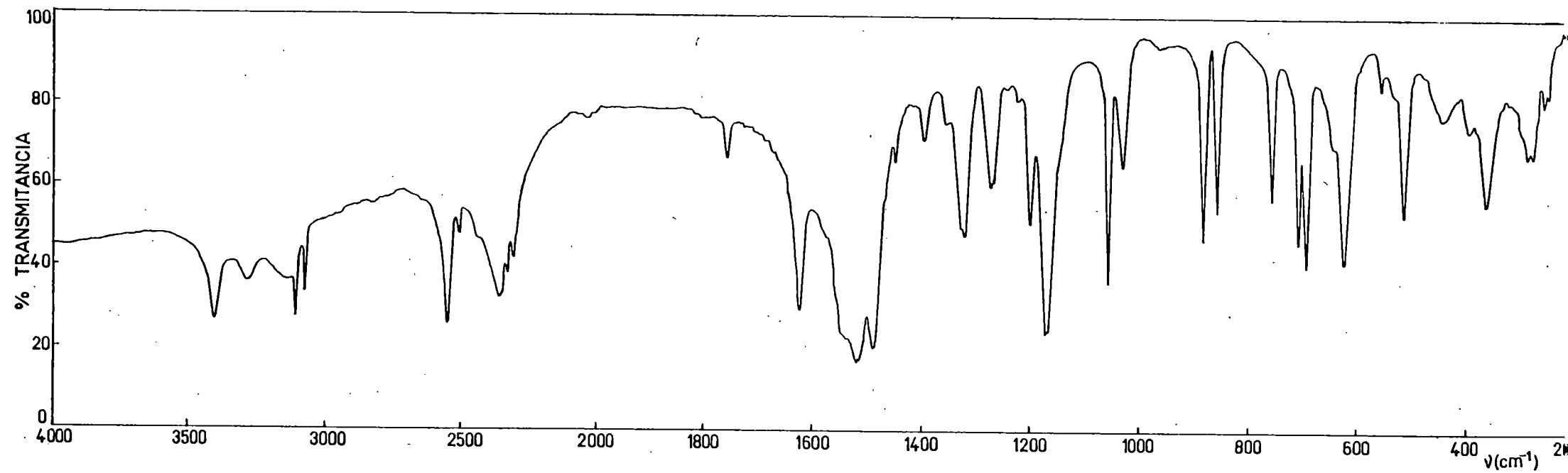


Fig. 15.- Espectro infrarrojo del 2-amino-D₂-tiazol sólido en pastilla de CsI.

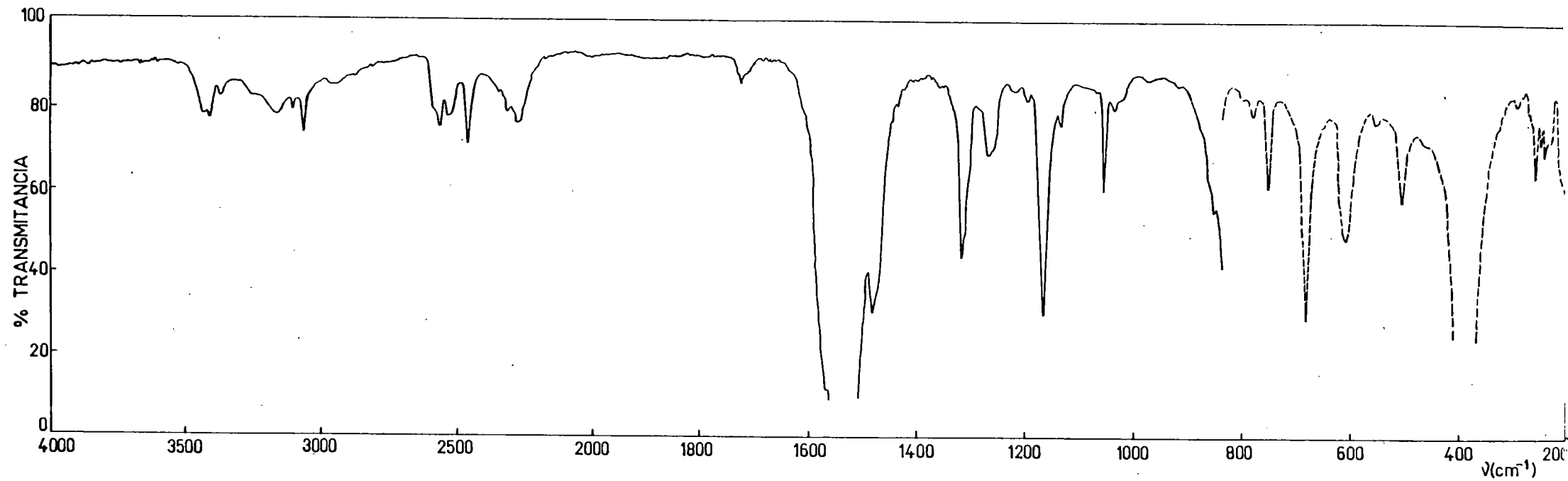


Fig. 16.- Espectro infrarrojo del 2-amino-D₂-tiazol en disolución.

————— CS₂
----- CCl₄

TABLA 9. RESUMEN DE LAS FRECUENCIAS DE VIBRACIÓN Y ASIGNACIONES DEL 2-AMINO-D₂-TIAZOL. (ν EN CM⁻¹).

IR SÓLIDO		IR DISOLUCIÓN		ASIGNACIÓN
I	ν	I	ν	
w	241	w	242	$\nu(\text{C-ND}_2)$; A''
w	248	w	251	$\nu(\text{C-NHD})$; A''
		m	260	$\nu(\text{C-NH}_2)$; A''
w	281.8	w	290.4	t(ND ₂); A''
m	361.7			t(NHD); A''
m	398.4			t(NH ₂); A''
		vw	467.9	Γ_2 ; A''
mb	516.2	mb	511.9	$\delta(\text{C-ND}_2)$; A'
mb	516.2	mb	511.9	$\delta(\text{C-NHD})$; A'
mb	516.2	mb	511.9	$\delta(\text{C-NH}_2)$; A'
sh	534.1			$\omega(\text{ND}_2)$; A''
w	560.5	w	561.6	$\omega(\text{NHD})$; A''
s	623.2	mb	615.4	Γ_1 ; A''
sh	640.8			$\omega(\text{NH}_2)$; A''
s	686.4	s	687.0	$\gamma_3(\text{CH})$; A''
w	708.8			$\nu(\text{CN}) - \Gamma_1$; A''
m	755.8	m	755.8	ω_6 ; A'
		vw	803.2	$\gamma_1(\text{CH})$; A''
m	857.3	sh	868.1	ω_5 ; A'
s	883.7			ω_4 ; A'
		w	784.6	r(ND ₂); A'
		vw	923.9	r(NHD); A'
		vw	980.2	$\delta(\text{CN}) + \Gamma_2$; A''

TABLA 9 , (CONTINUACIÓN).

IR SÓLIDO		IR DISOLUCIÓN		ASIGNACIÓN
I	ν	I	ν	
m	1032.0	w	1040.6	$r(\text{NH}_2)$; A'
s	1059.9	m	1057.7	$\delta_3(\text{CH})$; A'
vs	1170.5	m	1171.6	$\delta(\text{ND}_2)$; A'
m	1203.4	w	1203.4	$\delta_1(\text{CH})$; A'
w	1226.8	w	1226.2	$\nu(\text{C-ND}_2)$; A'
m	1260.3	m	1263.4	$\nu(\text{C-NHD})$; A'
m	1276.7	m	1272.9	$\nu(\text{C-NH}_2)$; A'
sb	1323.8	s	1322.5	W_3 ; A'
w	1358.8			W_2 ; A'
w	1454.4			$\delta(\text{NHD})$; A'
vs	1494.5			W_1 ; A'
sb	1521.0			$\nu(\text{CN}) + \gamma(\text{NH}_2)$; A'' ó $r(\text{NH}_2) + \delta(\text{CN})$; A'
s	1629.9			$\delta(\text{NH}_2)$; A'
w	1726.8			$2 \times W_5$; A'
w	2333.9			$2 \times \delta(\text{ND}_2)$; A'
sb	2356.7	m	2472.2	$\nu_s(\text{ND}_2)$; A'
w	2444.1	w	2445.1	$\nu(\text{CN}) + \delta(\text{ND}_2)$; A'
w	2514.1	w	2532.3	$\nu(\text{ND})$; A'
s	2556.3	m	2575.4	$\nu_{as}(\text{ND}_2)$; A'
m	3087.1	m	3080.5	$\nu_2(\text{CH})$; A'
m	3123.3	w	3120.4	$\nu_1(\text{CH})$; A'
w	3295.8	w	3271.9	$\nu_s(\text{NH}_2)$ asoc.; A'
		sh	3380.6	$\nu_s(\text{NH}_2)$ libre; A'
m	3416.4			$\nu_{as}(\text{NH}_2)$ asoc.; A'
		m	3421.7	$\nu(\text{NH})$; A'
		m	3457.7	$\nu_{as}(\text{NH}_2)$ libre; A'

d.- Sobretonos, combinaciones y bandas diferencia.

En los espectros infrarrojos del 2-aminotiazol y 2-amino-D₂-tiazol se han registrado bandas débiles que las hemos asignado como sobretonos, combinaciones o bandas diferencia.

Se han asignado como posibles sobretonos, la banda débil que se registra en el espectro infrarrojo del sólido a 934.8 cm⁻¹ y a 929.5 cm⁻¹ en disolución de SC₂ como 2 x r₂ de especie A' y la banda registrada a 2333.9 cm⁻¹ en el espectro en estado sólido del 2-amino-D₂-tiazol que se ha explicado como 2 x δ(ND₂), también de especie A', así como la banda a 1726.8 cm⁻¹ como el sobretono de la banda correspondiente al fundamental W₅.

En cuanto a las combinaciones hemos realizado las siguientes asignaciones: la banda que aparece a 980.9 cm⁻¹ en el 2-amino-D₂-tiazol como δ(CN) + r₂ de especie A'' y la banda débil que se encuentra a 2444.1 cm⁻¹ en estado sólido y a 2445.1 cm⁻¹ en el espectro en disolución, para esta misma sustancia, como la combinación ν(CN) + δ(ND₂), de especie A'.

A 1019.9 cm⁻¹ en el espectro del 2-aminotiazol en disolución aparece un hombro de débil intensidad que hemos asignado a la combinación W₆ + γ(CN) de especie de simetría A''. A 1140.2 cm⁻¹, en el mismo espectro se registra una banda muy débil que se asigna como γ(CN) + W₄, de especie A''. A la banda muy débil registrada a 1296.7 cm⁻¹ tanto en el espectro del sólido como en disolución le damos la combinación r₁ + γ₃(CH), A'.

El fundamental W_6 del anillo de especie A' se combina con otros fundamentales para dar lugar a diferentes bandas combinación. Así la banda a 1402.1 cm^{-1} se asigna a la combinación $W_6 + \omega(\text{NH}_2)$, A'' , y la que aparece a $1448,5 \text{ cm}^{-1}$ como $W_6 + \gamma_3(\text{CH})$, A'' .

La banda con intensidad apreciable que se registra tanto para el compuesto normal como para el deuterado a 1525.4 cm^{-1} y 1521.0 cm^{-1} , respectivamente, se ha explicado como se comentó con anterioridad, como dos posibles combinaciones, $r(\text{NH}_2) + \delta(\text{CN})$ de especie A' y como $\nu(\text{CN}) + \gamma(\text{CN})$, de especie A'' . Estas combinaciones interaccionan con el fundamental W_1 de especie A' , con lo cual es reforzada en intensidad, apareciendo de esa manera intensa en el espectro infrarrojo, pero que a través del estudio por espectroscopía Raman para el sólido, podemos reafirmar que se trata de una combinación debido a su desaparición en el mismo. De igual manera nos inclinamos por la primera asignación ya que la interacción por resonancia Fermi se produce cuando las especies de simetría son semejantes, como ocurre en el primer caso.

Para el 2-aminotiazol, la banda que aparece a 1738.8 cm^{-1} la hemos explicado como la combinación $W_4 + W_5$, mientras que la que se encuentra a 2234.3 cm^{-1} , como la combinación $W_1 + W_6$ ó $W_2 + W_4$, ambas posibles y ambas de especie A' .

La banda que se encuentra a 2308.2 cm^{-1} en el espectro del sólido se ha explicado como la combinación $\nu(\text{CN}) + r(\text{NH}_2)$, A' , y la que aparece a 2660.1 cm^{-1} y 2661.2 cm^{-1} en estado sólido y en disolución, respectivamente a la combinación $\delta(\text{NH}_2) + r(\text{NH}_2)$, también de especie A' .

Las bandas que se registran para el 2-aminotiazol

a valores de 2696.5 cm^{-1} y 2902.5 cm^{-1} se han explicado como combinaciones de la deformación del enlace NH_2 , $\delta(\text{NH}_2)$ con $\delta_3(\text{CH})$ y con $\nu(\text{CN})$ respectivamente, ambas de especie A' .

La última combinación comentada es la realizada sobre la banda de intensidad media a 3142.7 cm^{-1} en el espectro infrarrojo en estado sólido y a 3161.9 cm^{-1} en disolución, que la hemos explicado como la combinación $W_1 + \delta(\text{NH}_2)$ de especie A' , como se comentó con anterioridad.

En el espectro del sólido, la banda que aparece a 3290.6 cm^{-1} se presenta como una banda ancha, que se corresponde con el fundamental $\nu_s(\text{NH}_2)$ de la especie asociada. Esta banda está además influenciada, y de ahí se intensidad y se anchura no usual, con la combinación $2 \times \delta(\text{NH}_2)$ de especie A' .

Como bandas diferencia se han asignado las siguientes bandas registradas:

La que aparece a 377 cm^{-1} en el 2-aminotiazol sólido, se ha explicado como $\omega(\text{NH}_2) - \gamma(\text{CN})$, de especie A' , con una ligera diferencia entre la calculada teóricamente y la experimental, debido a la imprecisión en la medida de ambas bandas, ya sea por su anchura (la primera) o por la región en la que aparece (la segunda).

La banda que se encuentra a 709.3 cm^{-1} , próxima al fundamental $\gamma_3(\text{CH})$, tanto en el 2-aminotiazol como en el deuterado derivado, se ha explicado como la banda diferencia $\nu(\text{CN}) - \Gamma_1$, de especie A'' .

Estas asignaciones, así como las frecuencias calculadas y la diferencia con los valores experimentales, están recogidos en la siguiente Tabla:

<u>Asignación</u>	<u>$\nu_{\text{exp.}}$</u>	<u>$\nu_{\text{calc.}}$</u>	<u>$\nu_{\text{exp.}}$</u>	<u>$\nu_{\text{calc.}}$</u>
$\omega(\text{NH}_2) - \gamma(\text{CN})$	377.0	380.8	-	3.8
$\nu(\text{CN}) - \Gamma_1$	709.3	709.1	+	0.2
$2 \times \Gamma_2$	934.8	939.2	-	4.4
$\delta(\text{CN}) + \Gamma_2$	980.2	983.4	-	3.2
$W_6 + \gamma(\text{CN})$	1019.9	1019.9		0.0
$\gamma(\text{CN}) + W_4$	1141.2	1142.8	-	1.6
$\Gamma_1 + \gamma_3(\text{CH})$	1297.9	1299.8	-	1.9
$W_6 + \omega(\text{NH}_2)$	1402.1	1407.8	-	5.7
$W_6 + \gamma_3(\text{CH})$	1445.8	1456.5	-	10.7
$r(\text{NH}_2) + \delta(\text{CN})$		1548.7	-	23.3
$\nu(\text{CN}) + \gamma(\text{CN})$	1525.4	1535.0	-	9.6
$2 \times W_5$	1726.8	1729.4	-	2.6
$W_5 + W_4$	1738.8	1748.6	-	9.8
$W_2 + W_4$	2234.3	2245.0	-	10.7
$\nu(\text{CN}) + r(\text{NH}_2)$	2308.2	2309.1	-	0.9
$2 \times \delta(\text{ND}_2)$	2333.9	2341.0	-	7.1
$\nu(\text{CNH}_2) + \delta(\text{ND}_2)$	2444.1	2447.2	-	3.1
$\delta(\text{NH}_2) + r(\text{NH}_2)$	2660.1	2662.6	-	2.5
$\delta(\text{NH}_2) + \delta_3(\text{CH})$	2696.5	2699.2	-	2.7
$\delta(\text{NH}_2) + \nu(\text{CN})$	2902.9	2902.7	-	0.2

e.- Aplicación de la regla isotópica de Teller-Redlich.

Cuando se sustituye un átomo por un isótopo más pesado, el campo de fuerzas no varía, ya que las constantes de fuerza están determinadas por funciones de onda electrónicas, y en la aproximación de Born-Oppenheimer, que es más que suficiente en casi todos los problemas espectroscópicos, son independientes de la masa de los núcleos. Por lo tanto, al aumentar la masa en movimiento, disminuye la frecuencia de vibración de acuerdo con la regla de Rayleigh, y se observa un desplazamiento de algunas bandas del espectro hacia frecuencias más bajas. El desplazamiento en cuestión será más grande o más pequeño según que el átomo en cuestión se mueva con más o menos amplitud en tal vibración normal, con lo que a la vista de los desplazamientos isotópicos se va obteniendo la información buscada.

El estudio de tales efectos isotópicos puede servir por una parte para comprobar de una forma experimental las asignaciones basadas en cálculos de coordenadas normales y de distribuciones de energía potencial entre coordenadas internas, ya que " dichos cálculos se pueden tomar como numéricamente correctos, pero no pueden ser contrastados ". De esta forma, si al menos pueden comprobarse, adquieren un verdadero sentido físico y dejan de ser una fría tabulación de números sin ningún significado. Esto es de gran interés sobre todo en conexión con el concepto de frecuencias y vibraciones características de grupo que se suponen que prácticamente son de la misma naturaleza en todos los términos de una serie homóloga, por lo que las distribuciones de energía potencial de las vibraciones normales y las coordenadas normales mismas variarán poco de un término a otro de la serie.

Por otra parte, en el caso más frecuente de que para una determinada molécula no se disponga de ninguno de los mencionados cálculos, los efectos isotópicos son un poderoso instrumento auxiliar para la asignación misma de las vibraciones normales a las bandas observadas en el espectro de vibración, al menos las correspondientes a las vibraciones características del grupo, en el mismo que se ha llevado a efecto la sustitución isotópica. En este sentido, las reglas isotópicas, tales como la de Teller-Redlich (63,64), que es la de uso más sencillo y otras como las de Decius-Wilson-Sverdlov (65,66), y otras de mayor orden, pueden ser muy útiles para comprobar las asignaciones hechas por especies de simetría comparando los valores numéricos calculados por dichas reglas, con los obtenidos experimentalmente.

En nuestro caso hemos centrado la atención sobre la molécula de 2-aminotiazol y sus derivados isotópicos, 2-amino-D-tiazol y 2-amino-D₂-tiazol. Para ello se ha tenido en cuenta el teorema general enunciado por Teller y Redlich según el cual para dos moléculas isotópicas, el producto de los valores de las frecuencias teóricas ω^i/ω , donde el superíndice "i" representa a la molécula isotópica, para todas las vibraciones de una especie de simetría dada es independiente de las constantes de potencial y sólo depende de la masa de los átomos y de la estructura geométrica de la molécula. La fórmula general para la obtención de los productos isotópicos teóricos se ha calculado de acuerdo con la fórmula de Teller y Redlich (67).

$$\prod_i \frac{\omega_i^i}{\omega_i} = \sqrt{\left(\frac{m_1}{m_1^i}\right)^\alpha \left(\frac{m_2}{m_2^i}\right)^\beta \dots \left(\frac{M^i}{M}\right) \left(\frac{I_x^i}{I_x}\right)^{\delta_x} \left(\frac{I_y^i}{I_y}\right)^{\delta_y} \left(\frac{I_z^i}{I_z}\right)^{\delta_z}}$$

Para el cálculo de los momentos de inercia de las tres moléculas objeto de estudio, nos hemos auxiliado del programa Inert, el cual permite el cálculo de los tres momentos de inercia I_x , I_y e I_z , introducidas las coordenadas de los átomos de la molécula situada sobre un eje de coordenadas arbitrario y que tras el cálculo de las coordenadas reducidas al centro de masas, nos permite calcular el tensor de inercia, así como los valores de dichos momentos. Los datos estructurales para el cálculo de los momentos de inercia son los dados por L. Nygaard y col. (49) y por P. Prusiner y col. (68).

De esta manera, los valores calculados para los momentos de la molécula normal y de las mono y dideuterada, son respectivamente los siguientes:

Tiazol-NH ₂	Tiazol-NHD	Tiazol ND ₂
$I_x = 92.498$	$I_x = 92.986$	$I_x = 93.751$
$I_y = 147.272$	$I_y = 153.744$	$I_y = 160.884$
$I_z = 239.771$	$I_z = 246.730$	$I_z = 254.636$

(Valores dados en unidades u.a.m.Å²)

Como se observa de los resultados obtenidos, vemos que los tres momentos de inercia son distintos, correspondiendo así a una molécula asimétrica, siendo en todos los casos, los momentos de inercia mayores en la molécula disustituída, que en la monosustituída, y estos, a su vez, mayores que en la molécula normal.

Teniendo en cuenta la simetría C_s de la molécula, sólo hay vibraciones de dos especies de simetría, A' y A'' y el producto de Teller y Redlich se aplicará, de esta for-

ma, a cada una de ellas. Por otro lado, dado que son posibles varias combinaciones en la aplicación de esta regla, comenzaremos con su estudio sobre las especies NH_2 y ND_2 .

Para la especie de simetría A' , la expresión de Teller y Redlich queda como

$$\prod_i \frac{\omega_i^i}{\omega_i} = \sqrt{\left(\frac{1.01}{2.01}\right)^4 \left(\frac{102.02}{100.01}\right)^2 \left(\frac{254.636}{239.771}\right)} = 0.266$$

en donde se ha hecho $m = 1.01$ y $m^i = 2.01$, que son los pesos atómicos de los isótopos de hidrógeno que intervienen en la sustitución, $M^i = 102.02$ y $M = 100.01$ que son los pesos moleculares de la molécula isotópica y normal, respectivamente, e $I_z = 239.771$ e $I_z^i = 254.636$, los momentos de inercia sobre el eje z , en la molécula normal e isotópica, respectivamente.

El valor experimental para la especie de simetría A' , puede obtenerse fácilmente ya que tenemos los datos de las frecuencias de las 16 vibraciones que tienen esta simetría medidas en el espectro infrarrojo del sólido, y que se muestran en la Tabla 10. A partir de ellas se obtiene:

$$\prod_i \frac{\nu_i^i}{\nu_i} = \frac{2556 \cdot 2357 \cdot 3120 \cdot 3080 \cdot 1170 \cdot 1494 \cdot 1359 \cdot 1324 \cdot 1227 \cdot 1203 \cdot 1059 \cdot 785 \cdot 884 \cdot 857 \cdot 756 \cdot 516}{3409 \cdot 3291 \cdot 3121 \cdot 3087 \cdot 1630 \cdot 1499 \cdot 1361 \cdot 1327 \cdot 1276 \cdot 1202 \cdot 1070 \cdot 1033 \cdot 884 \cdot 865 \cdot 762 \cdot 516}$$

$$= 0.271$$

valor que comparado con el teórico muestra una gran concordancia con un error del 1.85 %, que está dentro del error experimental, y que por lo tanto es un buen soporte de las asignaciones realizadas por especies de simetría.

Para la especie de simetría A" la fórmula de Teller y Redlich queda como:

$$\prod_i \frac{\omega_i^i}{\omega_i} = \sqrt{\left(\frac{1.01}{2.01}\right)^2 \left(\frac{102.02}{100.01}\right) \left(\frac{160.884}{147.272}\right) \left(\frac{93.751}{92.498}\right)} = 0.534$$

Para esta especie de simetría, lo mismo que para la anterior, disponemos de los datos experimentales necesarios para el cálculo del producto isotópico a partir de las frecuencias medidas en el espectro del sólido

$$\prod_i \frac{\nu_i^i}{\nu_i} = \frac{803 \cdot 686 \cdot 615 \cdot 534 \cdot 468 \cdot 281 \cdot 241}{804 \cdot 695 \cdot 609 \cdot 646 \cdot 470 \cdot 398 \cdot 260} = 0.538$$

valor que está también en muy buena concordancia con el teórico, con un error del 0.743 %, y que a su vez es un buen soporte de las asignaciones realizadas por especies de simetría y de la exactitud de los datos experimentales medidos en los espectros.

Como una segunda comprobación de los valores experimentales obtenidos y de las asignaciones que sobre los mismos hemos realizado, hemos aplicado la Regla de los productos isotópicos de Teller y Redlich a la pareja de compuestos tiazol-NHD y tiazol ND₂. Para la verificación de esta Regla se calculó los momentos de inercia de las moléculas implicadas, valores que han sido expuestos anteriormente.

Para la especie de simetría A', la expresión de Teller y Redlich queda ahora, para la sustitución de un sólo átomo de hidrógeno, como sigue:

$$\prod_i \frac{\omega_i^i}{\omega_i} = \sqrt{\left(\frac{1.01}{2.01}\right)^2 \left(\frac{102.02}{101.01}\right)^2 \left(\frac{254.636}{246.730}\right)} = 0.516$$

en donde M = 101.02 es el peso molecular de la molécula isotópica tiazol-NHD.

Para el cálculo del valor experimental de los productos isotópicos para la especie A' disponemos de todas las asignaciones de las vibraciones características de las moléculas implicadas, pero algunas de ellas se han realizado en estado sólido y otras en disolución (CS₂), siendo sus frecuencias afectadas por el estado físico en el que se encuentren, como se puso de manifiesto al realizar el estudio de las asignaciones de esta molécula en el capítulo anterior. Es el caso, por ejemplo de la vibración δ(NHD), que sólo ha sido posible asignarla en el espectro infrarrojo en estado sólido, ya que en disolución se encuentra enmas-

carada por las propias del disolvente, y de la que se espera un desplazamiento hacia frecuencias más bajas, debido a la posibilidad de autoasociación con otras moléculas por puentes de hidrógeno, como se puso de manifiesto con anterioridad, con desplazamientos del orden de unos 30-40 cm^{-1} , como era el caso de la vibración $\delta(\text{NH}_2)$.

En base a éello, y para obtener, desde un punto de vista teórico el valor de dicha vibración, hemos aplicado la Regla isotópica de Teller y Redlich para estas dos moléculas, considerando que el valor experimental del producto v_i^i / v_i debe ser igual al valor teórico obtenido para los productos ω_i^i / ω_i calculado anteriormente y con un valor de 0.516, y de esta manera calcular el valor de frecuencia de esta vibración $\delta(\text{NHD})$ en disolución. A partir de los datos de frecuencia dados en la Tabla 10 para las moléculas monodeuterada y dideuterada, podemos obtener que:

$$\prod_i \frac{v_i^i}{v_i} = \frac{2576 \cdot 2473 \cdot 1172 \cdot 1226 \cdot 785 \cdot 516}{3422 \cdot 2532 \cdot v_\delta \cdot 1263 \cdot 924 \cdot 512} = 0.516$$

donde no se ha tenido en cuenta, para mayor claridad y mejor comprensión, las vibraciones A' del anillo ni la de los enlaces CH, ya que se mantienen constantes, al corresponder los valores a un mismo registro infrarrojo.

De esta manera, el valor de frecuencia obtenido para la vibración $\delta(\text{NHD})$, v_δ , en disolución de CS_2 resulta ser 1376 cm^{-1} , valor que se ajusta perfectamente al valor esperado para dicha vibración, aún admitiendo un error experimental del orden del 1.5 % para la misma. De esta forma,

el rango de aparición de esta vibración, para el 2-amino-D-tiazol es de $1376 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$. Como comprobación del valor obtenido para esta vibración, se ha hecho uso de élla en el estudio realizado sobre la otra pareja de compuestos, tiazol-NH₂ y tiazol-NHD, como veremos más adelante.

Para la especie A'', la fórmula de Teller y Redlich queda como

$$\prod_i \frac{\omega_i}{\omega_i} = \sqrt{\left(\frac{1.01}{2.01}\right) \left(\frac{102.02}{101.02}\right) \left(\frac{160.884}{153.744}\right) \left(\frac{93.751}{92.986}\right)} = 0.731$$

Para esta especie de simetría A'', disponemos de los datos experimentales necesarios para el cálculo del producto isotópico a partir de las frecuencias medidas en el espectro del sólido (Tabla 10). De igual manera que en el caso anterior, sólo se consideran las frecuencias del grupo sustituyente, que son las que sufren cambios más importantes como consecuencia de la deuteración, al encontrarse asignadas las frecuencias de vibración de ambas moléculas en el mismo registro del espectro:

$$\prod_i \frac{\nu_i}{\nu_i} = \frac{534 \cdot 281 \cdot 241}{560 \cdot 360 \cdot 248} = 0.723$$

valor que está también en muy buena concordancia con el teórico, con un error del 1.24 %, teniendo en cuenta que estas frecuencias de vibración se asignan en una de las regiones del espectro donde los errores de medida son muy importantes. De esta forma, este resultado es un muy buen soporte de las asignaciones realizadas por especies de simetría, además de confirmar los datos experimentales medidos en los espectros realizados.

En último caso, se ha aplicado la regla isotópica de Teller y Redlich a la tercera pareja de compuestos, 2-aminotiazol y 2-amino-D-tiazol, para los cuales se han calculado los momentos de inercia, ya expresados anteriormente, y que permiten obtener para la especie de simetría A', un valor teórico del productorio isotópico de:

$$\prod_i \frac{\omega_i}{\omega_i} = \sqrt{\left(\frac{1.02}{2.02}\right)^2 \left(\frac{101.02}{100.01}\right)^2 \left(\frac{246.730}{239.771}\right)} = 0.515$$

El valor experimental para la especie de simetría A' lo hemos podido calcular, haciendo uso de los valores de frecuencia obtenidos en disolución de CS₂ y tomando como valor correspondiente para la vibración δ(NHD), el calculado teóricamente por aplicación de la Regla isotópica de Teller y Redlich tal y como se explicó anteriormente. De esta manera, se obtiene que:

$$\prod_i \frac{\nu_i}{v_i} = \frac{3422 \cdot 2532 \cdot 3120 \cdot 3080 \cdot 1376 \cdot 1494 \cdot 1359 \cdot 1322 \cdot 1263}{3476 \cdot 3386 \cdot 3123 \cdot 3085 \cdot 1626 \cdot 1499 \cdot 1366 \cdot 1329 \cdot 1273}$$

$$\frac{1203 \cdot 1058 \cdot 924 \cdot 883 \cdot 868 \cdot 756 \cdot 512}{1206 \cdot 1074 \cdot 1041 \cdot 883 \cdot 864 \cdot 760 \cdot 516} = 0.523$$

valor que, teniendo en cuenta el error experimental de las medidas realizadas y el haber tomado como valor para la vibración $\delta(\text{NHD})$ en disolución de CS_2 de 1376 cm^{-1} como valor correcto, está en concordancia con el obtenido teóricamente, con un error sobre el valor teórico del 1.53 %, el cual permite confirmar que el valor de frecuencia de la vibración $\delta(\text{NHD})$ en disolución de CS_2 es del orden de 1376 cm^{-1} , al tiempo que dicho cálculo soporta las asignaciones que por especies de simetría hemos realizado sobre estas moléculas.

Para la especie de simetría A'' , la fórmula de Teller y Redlich viene expresada por:

$$\prod_i \frac{\omega_i}{\omega_i} = \sqrt{\left(\frac{1.01}{2.01}\right) \left(\frac{101.02}{100.01}\right) \left(\frac{153.744}{147.272}\right) \left(\frac{92.986}{92.498}\right)} = 0.730$$

Para la especie de simetría A'' , al igual que para el caso de la anterior pareja de compuestos, dispone-

mos de los datos experimentales necesarios para el cálculo del producto isotópico a partir de las frecuencias medidas en el espectro del sólido:

$$\prod_i \frac{\nu_i}{\nu_i} = \frac{803 \cdot 686 \cdot 615 \cdot 560 \cdot 468 \cdot 360 \cdot 248}{804 \cdot 695 \cdot 609 \cdot 646 \cdot 470 \cdot 398 \cdot 260} = 0.741$$

La comparación de este valor para el productorio isotópico de las frecuencias experimentales con el correspondiente al de las frecuencias teóricas, muestra un error del 1.48 % que se puede explicar en base al error experimental que puede acompañar a las medidas realizadas en la zona del espectro en las que se han efectuado las mismas, y por lo tanto confirman las asignaciones que para esta especie de simetría A'' , hemos realizado tanto para el compuesto 2-aminotiazol como para el 2-amino-D-tiazol.

TABLA 10.- RESUMEN DE LAS FRECUENCIAS FUNDAMENTALES DE VIBRACIÓN DEL TIAZOL-NH₂,
TIAZOL-NHD Y TIAZOL-ND₂.

ASIGNACIÓN	TIAZOL-NH ₂		TIAZOL-NHD		TIAZOL-ND ₂	
	SÓLIDO	DISOLUCIÓN	SÓLIDO	DISOLUCIÓN	SÓLIDO	DISOLUCIÓN
$\nu_{as}(\text{NH}_2)$	3409	3486	---	3422	2556	2576
$\nu_s(\text{NH}_2)$	3291	3386	2514	2532	2357	2473
$\nu_1(\text{CH})$	3121	3123	3123	3120	3120	3120
$\nu_2(\text{CH})$	3087	3085	3087	3080	3080	3080
$\delta(\text{NH}_2)$	1630	1603	1454	---	1170	1172
w_1	1499	1488	1494	1494	1494	1494
w_2	1361	1366	1359	1359	1359	1359
w_3	1327	1329	1324	1322	1324	1322
A' $\nu(\text{CN})$	1276	1273	1260	1263	1227	1226
$\delta_1(\text{CH})$	1202	1206	1203	1203	1203	1203
$\delta_3(\text{CH})$	1070	1074	1059	1058	1059	1058
$r(\text{NH}_2)$	1033	1037	---	924	---	785
w_4	884	882	884	883	884	883
w_5	865	864	857	868	857	868
w_6	762	760	756	756	756	756
w_7	677	---	677	---	677	---
$\delta(\text{CN})$	516	515	516	512	516	512
$\gamma_2(\text{CH})$	804	804	803	803	803	803
$\gamma_3(\text{CH})$	695	690	686	687	686	687
$\omega(\text{NH}_2)$	646	---	560	562	534	534
A'' Γ_1	609	609	615	616	615	616
Γ_2	470	---	468	468	468	468
$t(\text{NH}_2)$	398	399	362	---	281	290
$\gamma(\text{CN})$	260	---	248	251	241	242

3.- 2-carboxitiazol.

El análisis de los espectros del tiazol y 2-amino-tiazol, y las discusiones realizadas sobre la asignación de las vibraciones de dichas moléculas pueden servir de base para el estudio del ácido 2-carboxitiazol, sobre todo en lo que a vibraciones del grupo CH y anillo se refiere. No obstante, aunque en la discusión de las asignaciones se hará referencia a la correlación existente entre unas y otras, este último aspecto se abordará de forma más amplia en el apartado correspondiente.

a.- Vibraciones de los enlaces CH.

- Vibraciones de tensión. La asignación de las vibraciones $\nu(\text{CH})$ se han efectuado por comparación de los espectros del ácido derivado con los de la molécula base de tiazol y la sustituida, 2-aminotiazol. Así, los modos $\nu_1(\text{CH})$ y $\nu_2(\text{CH})$ los hemos asignado a las bandas muy intensas que aparecen a 3126.5 cm^{-1} y 3109.9 cm^{-1} , respectivamente en el espectro del sólido, que podemos identificarlas como las de 3128.4 cm^{-1} y 3080.5 cm^{-1} del tiazol.

- Vibraciones de deformación en el plano $\delta(\text{CH})$. Los derivados monosustituídos de tiazol en posición 2, deben presentar dos bandas, de intensidad media o alta en la región $1000-1200 \text{ cm}^{-1}$ correspondientes a las vibraciones acopladas en fase o no de los enlaces CH en posiciones 4 y 5, tal y como se ponía de manifiesto en los derivados anteriormente estudiados.

En dicha zona, encontramos en el espectro del 2-carboxitiazol en estado sólido, dos bandas intensas con

valores de frecuencia de 1124.8 cm^{-1} y 1064.3 cm^{-1} , que hemos asignado a los fundamentales $\delta_2(\text{CH})$ y $\delta_3(\text{CH})$, respectivamente, siguiendo la nomenclatura utilizada para el tiazol.

- Vibraciones de deformación fuera del plano $\gamma(\text{CH})$

En el espectro infrarrojo del 2-carboxitiazol en estado sólido, se presenta junto a un grupo de tres bandas de intensidades superiores, una banda de intensidad media que se mide a 755.8 cm^{-1} y que la hemos identificado como una vibración de deformación fuera del plano $\gamma(\text{CH})$, que por comparación con la asignada a 720.0 cm^{-1} en el espectro del tiazol puro la denominamos $\gamma_3(\text{CH})$. En el espectro infrarrojo en solución de dimetilsulfóxido, dicha banda aparece a una frecuencia menor, con un valor de 749.5 cm^{-1} .

El segundo fundamental de este tipo, deformación fuera del plano de los enlaces CH en posiciones 4 y 5 lo hemos asignado a una banda intensa y aguda que en el espectro infrarrojo del sólido se mide a 787.2 cm^{-1} ; en el registro en disolución de DMSO, dicha banda aparece como un hombro de frecuencia igual a 788.6 cm^{-1} . En ambos casos el valor concuerda con el obtenido para el fundamental $\gamma_2(\text{CH})$ en el caso del tiazol que se asignaba a una frecuencia de 802.6 cm^{-1} en el espectro del líquido puro, apareciendo siempre en forma de banda muy aguda.

b.- Vibraciones del anillo de tiazol.

1.- Vibraciones en el plano (A'). La vibración W_1 , al igual que en la molécula de tiazol se registra como

una banda de intensidad media fuerte del infrarrojo del sólido a una frecuencia de 1491.3 cm^{-1} . En el registro realizado en disolución de DMSO se encuentra, de igual manera, como una banda intensa al mismo valor de frecuencia.

A 1398.4 cm^{-1} en el espectro infrarrojo del sólido se encuentra una banda fuerte, acompañada de dos hombros, que se explicarán como bandas combinación y sobretonos que hemos asignado al fundamental W_2 del anillo de tiazol. Su valor de frecuencia es coincidente con el dado para el tiazol.

La tercera vibración de anillo de especie de simetría A' , que según la notación que hemos venido utilizando se corresponde con la W_3 y que es de esperar que aparezca en la región $1300-1500 \text{ cm}^{-1}$, la hemos asignado a una banda de intensidad fuerte y muy aguda, semejante a la encontrada en el tiazol y 2-aminotiazol, a una frecuencia de 1320.4 cm^{-1} .

La vibración W_4 , que incluye la tensión del grupo $N=C-S$, entrando en juego el átomo de carbono que soporta al grupo ácido, se ha asignado a la banda situada a 908.5 cm^{-1} en el espectro del sólido, que posee igual estructura que la encontrada tanto para el tiazol como para el derivado amina, pero que aquí está desplazada a mayor frecuencia. En el espectro infrarrojo en disolución de DMSO, este máximo aparece a una frecuencia de 899.9 cm^{-1} junto al fundamental W_5 .

Este fundamental W_5 , lo hemos asignado a una banda de intensidad media con una frecuencia de 865.5 cm^{-1} en el espectro infrarrojo en disolución de DMSO. Al igual que ocurre con W_4 , dicha banda se encuentra desplazada hacia más alta frecuencia en el espectro del sólido, donde se

mide a 890.2 cm^{-1} . La estructura de la banda, también se corresponde con la que muestra esta misma vibración de anillo en la molécula base de tiazol.

El fundamental W_6 , tanto en el tiazol como en el 2-aminotiazol, se asignaba a una banda de intensidad media a 760.1 cm^{-1} . En el 2-carboxitiazol, dicho fundamental se observa también en la misma zona, figura 19, asignándose a una banda intensa y aguda a 765.5 cm^{-1} .

La última vibración del anillo de especie A' , correspondiente al fundamental W_7 , se ha asignado a una banda que aparece junto a la correspondiente al fundamental $\delta(\text{OCO})$ en el espectro del sólido, midiéndose a 665.4 cm^{-1} ; en el espectro en disolución de DMSO, aparece en forma de una banda de intensidad media a 670.5 cm^{-1} .

Estos valores, que se muestran en la Tabla 11, están en concordancia con los asignados en el espectro Raman para el tiazol y el 2-aminotiazol, moléculas para las que, como se ha comentado anteriormente, no fue posible observar en el infrarrojo esta vibración fundamental.

2.- Vibraciones fuera del plano (A''). Para la asignación de las vibraciones de anillo fuera del plano, que denominamos Γ_1 y Γ_2 , ambas de especie de simetría A'' , ha resultado, de igual manera, el estudio de correlación entre los espectros del 2-carboxitiazol y de la molécula base de tiazol y del aminoderivado, tanto en cuanto a forma e intensidad de las bandas como a la frecuencia de aparición de las mismas se refiere, de gran utilidad.

Así, el fundamental Γ_1 lo hemos asignado a una banda de gran intensidad medida a 610.3 cm^{-1} en el espectro

del sólido y a 611.9 cm^{-1} en disolución de DMSO. La vibración de deformación Γ_2 , que aparece en el rango de $400\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$, se ha asignado a una banda de intensidad media con una frecuencia de 479.4 cm^{-1} en el infrarrojo del sólido. Dicha medida se repite en el espectro de dimetilsulfóxido.

c.- Vibraciones de los sustituyentes.

- Vibraciones del enlace OH. En la región comprendida entre $3700-2000\text{ cm}^{-1}$, el hecho más importante atribuible al grupo $-\text{COOH}$ es la aparición de una banda característica de la vibración de tensión del enlace $-\text{OH}$. La posibilidad de que se presente o no asociación molecular va a definir las características esenciales de dicha banda .

Debido a que la fuerza del enlace de hidrógeno aumenta en un sistema $\text{X}-\text{H}\cdots\text{Y}$, la banda de absorción IR, ν_{OH} , como es bien conocido, se mueve a bajas frecuencias, aumentando bastante en intensidad integrada y convirtiéndose en muy ancha. Hadzi (69), ha mostrado que en extremo, en enlaces de hidrógeno muy fuertes, como se puede observar en sistemas OHO , pueden dar lugar a bandas intensas y anchas aproximadamente en la región $1000-800\text{ cm}^{-1}$. Estas bandas son a veces denominadas bandas "D".

En medio de los ácidos dímeros carboxílicos con enlaces de hidrógeno de fuerza media que poseen bandas anchas en la región de 3000 cm^{-1} (con agudos submáximos cerca de 2700 cm^{-1} asociados con fenómenos de resonancia Fermi implicando fundamentales de baja frecuencia (47)) y las especies $[\text{RCO}_2\text{HO}_2\text{CR}]^-$ que poseen la banda ancha y a baja frecuencia "D", mencionada anteriormente, hay un tipo de espectros IR muy frecuente, que posee múltiples máximos anchos asociados con la región ν_{OH} (con bandas tipo "A,B y C") generalmente entre 2700 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} (69,70). La intensidad relativa de estas bandas varía entre poseer bandas A y B fuertes con bandas C débiles a bandas A y B débiles y C fuertes. Se ha prestado mucha atención y discusión sobre el posible origen de estas bandas, y particu-

larmente a la de más baja frecuencia, banda C (69,71), encontrándose evidencias en contra, tanto experimentales como teóricas, sobre las mismas.

Hadzi y Kolilarov (72), han mostrado, por examen de los espectros IR de un ácido carboxílico dado con una serie de bases en las que se incrementa su fuerza, que hay una continuidad entre las bandas de tipo "A,B,C" y tipo "D" pasando las unas hacia las otras con un aumento de la fuerza de la base, lo cual se espera dado el aumento de la fuerza del enlace de hidrógeno.

Claydon y Sheppard (73), buscaron una explicación de las bandas tipo A,B,C en la adopción de que la región de mayor intensidad dentro del sistema de bandas como un todo, representa aproximadamente el valor principal de $\nu(\text{OH})$. En particular, ellos examinaron para este tipo de espectros, la posible verificación de la regla de resonancia Fermi usando la deuteración junto con técnicas IR de baja temperatura a fin de determinar ciertamente los fundamentales $\delta(\text{OH})$ en el plano y $\gamma(\text{OH})$ fuera del plano. Encontraron de esta forma, inesperadamente que $2 \times \delta(\text{OH})$ y $2 \times \gamma(\text{OH})$ correspondían aproximadamente "no" con los máximos en el sistema A, B, C sino con los mínimos. Por otro lado, Evans y Wright (74) han mostrado que cuando una vibración fundamental que da lugar a una banda IR ancha, solapa con una banda fundamental aguda de la misma simetría, ésta puede dar lugar a un fenómeno denominado de "ventana de transmisión" de la banda ancha a la frecuencia del fundamental agudo. La explicación teórica dada por Evans se basa en que la intensidad "perdida" es distribuida dentro de la región de absorción en ambos lados de la ventana por resonancia de repulsión. Estas se producen por interacciones débiles entre el $\nu(\text{OH})$ y otros fundamentales del esqueleto, etc., de la misma clase de simetría asociadas con vibraciones de los sustituyentes.

De esta manera, Claydon y Sheppard (73) postularon que las bandas tipo A, B, C en el espectro de sistemas enlazados por puentes de hidrógeno resultan análogamente por la subdivisión de la que sería de esta forma una banda simple, continua y ancha $\nu(\text{OH})$, en una a mayor y menor frecuencia como resultado de una fuerte resonancia Fermi del $\nu(\text{OH})$ con $2\delta(\text{OH})$ y $2\gamma(\text{OH})$. Los mínimos entre ellos pueden aparecer muy anchos debido a la fuerza de la interacción de los fundamentales y sobretonos que implican los mismos átomos de hidrógeno vibrando. Un esquema de este tipo de fenómeno para diferentes tipos de interacción se muestra en la figura 21. Tales pseudo-máximos que no corresponden a frecuencias de vibración fundamentales pueden ser esperados en muchos espectros IR y Raman donde este presente una banda ancha continua.

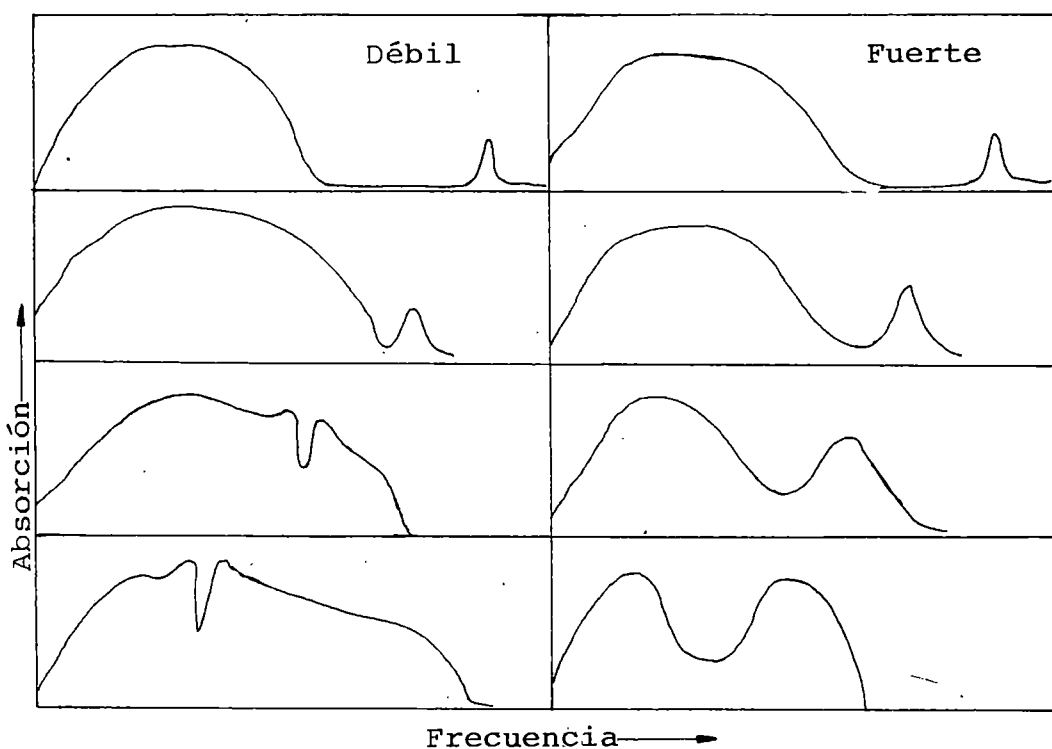


Fig. 21.- Esquema mostrando el posible efecto de un aumento de resonancia Fermi entre una banda ancha y otra aguda a menor frecuencia.

En el espectro IR del 2-carboxitiazol en estado sólido (figura 19), se observa la aparición en la región 2800- 1600 cm^{-1} de tres bandas, una cerca de 2750 cm^{-1} , otra centrada a 2495 cm^{-1} y una tercera centrada a 1880 cm^{-1} , que se corresponden en cuanto a forma y a frecuencia con las obtenidas por Claydon y Sheppard (73) para el ácido dibutilarsénico a 20°C, asignándose de esta forma, cada una de ellas con las bandas tipo A, B y C, correspondientes a interacciones por resonancia Fermi, entre el fundamental $\nu(\text{OH})$ (que se encontraría como una banda ancha y continua en esta región) con los sobretonos $2 \times \delta(\text{OH})$ y $2 \times \gamma(\text{OH})$, que aparecerían a una frecuencia de 2546.2 cm^{-1} y 1983.6 cm^{-1} , encontrándose, como se puede comprobar y de igual manera a como se comentó anteriormente para estos sobretonos, no en el máximo correspondiente a las bandas A, B, C sino cerca de los mínimos de las correspondientes bandas.

Este fenómeno, tal y como ha sido descrito con anterioridad para imidazoles y triazoles (73-75) y para algunas hidantoínas por Bellanato y col. (76) es consecuencia de un efecto túnel del protón referidos a puentes intermoleculares entre un centro ácido y uno básico (en nuestro caso el nitrógeno tiazolínico), como ha sido puesto de manifiesto por medidas de difracción de rayos X en el caso de las hidantoínas (76) y por técnicas de R.M.N. para imidazoles, triazoles y tetrazoles (73,75). En nuestro caso, dicha asociación intermolecular es posible entre el grupo ácido y el nitrógeno básico del anillo, ya que por estudios de carga neta sobre el anillo de tiazol para cada átomo, por diferentes métodos, se observa en todos los casos que la carga neta sobre el átomo de nitrógeno es negativa (1). Es por tanto, este tipo de asociación intermolecular la asumida para este tipo de ácido por nosotros estudiado, en base a la forma del espectro infrarrojo totalmente comparable con los obtenidos por otros autores anteriormente mencionados.

Por otro lado, en la región de 2500-2800 cm^{-1} se han encontrado una serie de submáximos o bandas satélites junto a las bandas anchas correspondientes a la tensión $\nu(\text{OH})$, que al igual que para el caso de las moléculas dímeras, hemos explicado como combinaciones y/o sobretonos de fundamentales de baja frecuencia.

Esta explicación implica la existencia, al menos de dos fundamentales del grupo $-\text{COOH}$ cuyas frecuencias sumadas se aproximen a 2700 cm^{-1} . Fundamentales de más baja frecuencia del grupo $-\text{COOH}$ aparecen cercanos a las zonas de 1420 y 1300 cm^{-1} en el espectro infrarrojo del sólido y corresponden a las vibraciones $\delta(\text{OH})$ y $\nu(\text{C-O})$, ambas de especie de simetría A' , por lo que combinaciones y/o sobretonos de ellas cabe esperarlas en la región de 2700 cm^{-1} justificándose así las asignaciones realizadas y que se mostraran en el apartado correspondiente a bandas combinación y sobretonos.

La segunda vibración del grupo OH, $\delta(\text{OH})$ de especie de simetría A' , se ha asignado en el espectro infrarrojo del sólido a una banda intensa situada entre los fundamentales W_1 y W_2 del anillo, a una frecuencia de 1436.7 cm^{-1} .

Como es conocido, las bandas correspondientes a los fundamentales $\nu(\text{C-O})$ y a la $\delta(\text{OH})$, interaccionan entre sí en cierta medida y así ambas bandas en alguna extensión poseen carácter de vibración de deformación OH y tensión C-O, bien en fase o bien fuera de fase. Sin embargo, apoyándonos en la similitud de la banda de tensión C-O en el caso de los ésteres donde aparece en la región comprendida entre 1315-1200 cm^{-1} , es por lo que hemos asignado la banda a 1273 cm^{-1} como la tensión $\nu(\text{C-O})$, siendo la de 1437 cm^{-1} la correspondiente a $\delta(\text{OH})$.

La vibración de deformación fuera del plano $\gamma(\text{OH})$ de especie A'' , se presenta en todos los casos como una banda intensa y ancha en la región 1000-900 cm^{-1} . En nuestro caso, la hemos asignado a la que aparece a 991.8 cm^{-1} en el espectro infrarrojo en estado sólido. El valor obtenido es algo superior al rango general de aparición, que es el sugerido por Hadzi y col.(46,58) de $935 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$, pero como ellos mismos apuntaron puede esperarse en algunos casos cambios debidos a interacciones locales en el sólido. Por otro lado, la anchura de la banda sugiere un sistema de enlace de hidrógeno como el comentado anteriormente y de hecho es característica de los sistemas enlazados no encontrándose en el espectro de las especies monómeras.

- Vibración de tensión del grupo carbonilo. La tensión del grupo C=O, es una de las vibraciones más características de los grupos carbonilos, tanto en ácidos, derivados, aldehidos o cetonas. Para el 2-carboxitiazol, tal y como se indicó anteriormente, el enlace de hidrógeno intermolecular formado entre el grupo OH y el nitrógeno de otro anillo de tiazol, hace que el grupo C=O quede libre, y así en el espectro infrarrojo del sólido, se ha asignado dicho fundamental a una banda intensa que se encuentra a una frecuencia de 1735.6 cm^{-1} y que en disolución de DMSO, se desplaza a menores frecuencias debido a interacciones entre ambos compuestos, a un valor de 1712.9 cm^{-1} . En esta misma zona, aparece un segundo máximo a una frecuencia menor a 1702.7 de intensidad media en el espectro infrarrojo del sólido (figura 19) y en forma de hombro a 1692.3 cm^{-1} en disolución de DMSO (figura 20), fenómeno éste que ha sido observado en otros compuestos ácidos en el espectro del sólido y que en disolución diluida sólo se observa un sólo pico (46,58). En todos los casos, este efecto se ha explicado por acoplamiento entre el modo de tensión del grupo carbonilo y un sobretono o combinación de fundamenta-

les de más baja frecuencia. En el caso del 2-carboxitiazol, podríamos explicarlo por la combinación del fundamental $r(\text{OCO})$ de especie A' y la tensión del enlace C-O a 1273.1 cm^{-1} dando lugar a una vibración de especie A' .

-Vibración de tensión del enlace C-O. Para el enlace simple C-O, la vibración de tensión $\nu(\text{C-O})$, de especie de simetría A' , se ha mostrado en todos los casos (57) en la región $1320-1210 \text{ cm}^{-1}$ y se ha identificado generalmente como la banda más intensa en el espectro entre 1600 y 700 cm^{-1} . De esta manera, hemos asignado la banda a 1273.1 cm^{-1} en el espectro IR del sólido a esa vibración característica del grupo ácido. Tanto el valor de la frecuencia en la asignación como la estructura de la banda son similares a los descritos por muchos autores para compuestos aromáticos.

- Vibraciones del agrupamiento OCO. A menor frecuencia que las anteriores aparece la vibración de deformación fuera del plano $\gamma(\text{OCO})$ de especie A'' . Esta banda, que suele aparecer con gran intensidad en el espectro infrarrojo, se ha asignado a la banda fuerte que se registra a 776.5 cm^{-1} en el espectro infrarrojo del sólido, junto a otras bandas asignadas a vibraciones del anillo de tiazol y que en disolución de DMSO aparece a 774.1 cm^{-1} con una intensidad media.

La deformación en el plano $\delta(\text{OCO})$ de especie A' , se registra en el espectro en disolución como un hombro a una frecuencia de 652.1 cm^{-1} , mientras que en estado sólido aparece a una frecuencia ligeramente superior, como una banda de intensidad media a 655.4 cm^{-1} .

La vibración $r(\text{OCO})$, también de especie A' , la hemos asignado en el espectro del 2-carboxitiazol en estado

sólido a la banda intensa de frecuencia 461.4 cm^{-1} , próxima a la banda correspondiente al fundamental τ_2 .

Las vibraciones de torsión en grupos como el OCO suelen aparecer por debajo de 200 cm^{-1} por lo que en nuestro registro no ha sido posible observarla. En el caso del ácido benzoico (46) se ha asignado a una banda intensa en el Raman a frecuencia de 138 cm^{-1} . En nuestro caso, el registro del sólido presenta junto a la banda a 240 cm^{-1} asignada al fundamental $\gamma(\text{C-X})$ otra débil que se mide a 263.6 cm^{-1} y que hemos asignado al sobretono de este modo de torsión $2 \times t(\text{OCO}) (A')$. Sobre esta base y teniendo en cuenta el efecto de la anarmonicidad de las vibraciones, es de esperar para el fundamental $t(\text{OCO})$ de especie de simetría A' , una frecuencia en el rango de $\approx 135 \text{ cm}^{-1}$.

- Vibraciones del enlace C-X. La vibración de tensión del grupo ácido $-\text{COOH}$ unido al anillo, $\nu(\text{C-X})$, se registra en el espectro infrarrojo en la región entre $1200-1100 \text{ cm}^{-1}$, región en la que suelen aparecer también las vibraciones de deformación del grupo CH , $\delta(\text{CH})$. De esta manera, la banda a 1152.7 cm^{-1} en el espectro infrarrojo, tanto en estado sólido como en disolución de DMSO, la hemos asignado a la tensión $\nu(\text{C-X})$, en buena concordancia con la asignada al ácido benzoico a 1155 cm^{-1} (46).

La vibración de deformación en el plano del grupo sustituyente $\delta(\text{C-X})$ de especie A' , se ha asignado a una banda débil que aparece a 390.2 cm^{-1} por comparación al valor de frecuencia encontrado en el ácido benzoico para esta vibración a 345 cm^{-1} .

La vibración $\gamma(\text{C-X})$, A'' , se espera a una frecuencia menor y ha sido asignada a un pico de intensidad media que aparece en el espectro del sólido a una frecuencia de 240 cm^{-1} .

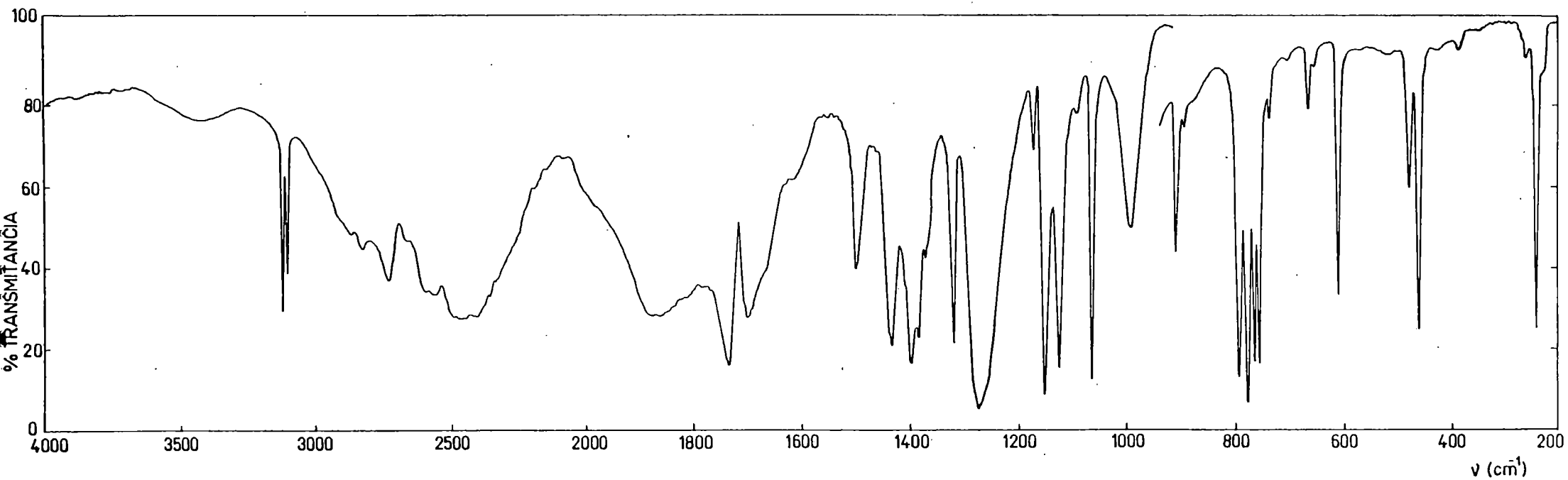


Fig. 19.- Espectro infrarrojo del 2-carboxitiazol sólido en pastilla de CsI.

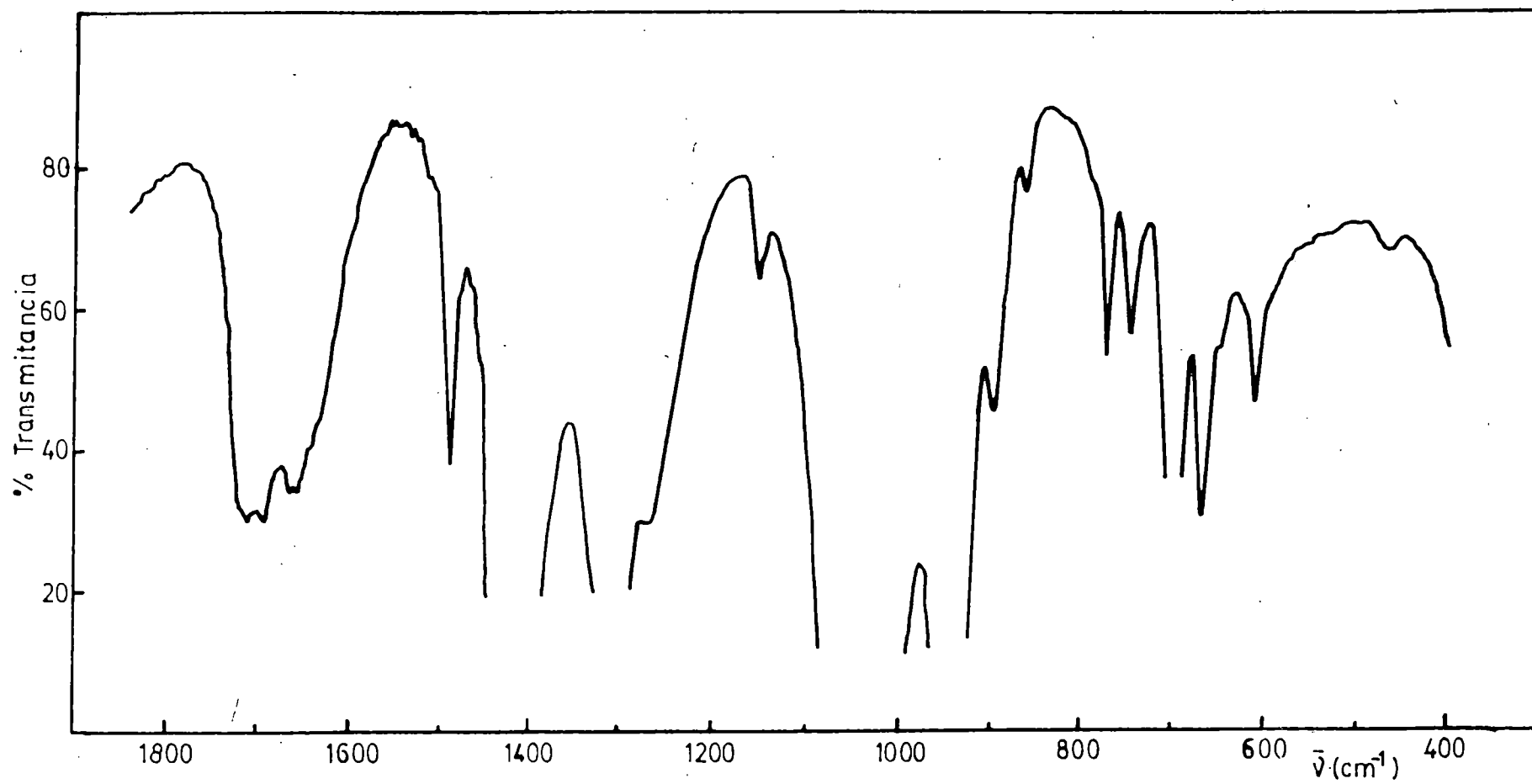


Fig. 20.- Espectro infrarrojo del 2-carboxitiazol en disolución de Dimetilsulfóxido.

TABLA 11. RESUMEN DE LAS FRECUENCIAS DE VIBRACIÓN Y ASIGNACIONES DEL 2-CARBOXITIAZOL. (ν EN CM^{-1})

IR SÓLIDO		IR DISOLUCION		ASIGNACION
I	ν	I	ν	
s	239.6			$\gamma(\text{CX}); A''$
w	263.6			$2xt(\text{OCO}); A'$
w	390.2			$\delta(\text{CX}); A'$
s	461.4	w	460.4	$r(\text{OCO}); A'$
m	479.4			$\Gamma_2; A''$
s	610.3	m	611.9	$\Gamma_1; A''$
w	655.4	sh	652.1	$\delta(\text{OCO}); A'$
m	665.8	m	670.5	$W_7; A'$
w	736.4			$W_2 - \delta(\text{OCO}); A'$
s	755.8	m	749.1	$\gamma_3(\text{CH}); A''$
s	765.5			$W_6; A'$
vs	776.5	s	774.1	$\gamma(\text{OCO}); A''$
s	787.2	sh	788.6	$\gamma_2(\text{CH}); A''$
vw	890.2	w	865.5	$W_5; A'$
m	908.5	m	899.9	$W_4; A'$
mb	991.8			$\gamma(\text{HO}); A''$
vs	1064.3			$\delta_3(\text{CH}); A'$
w	1089.4			$\Gamma_1 + \Gamma_2; A'$
s	1124.8			$\delta_2(\text{CH}); A'$
vs	1152.7	w	1152.6	$\nu(\text{CX}); A'$
vsb	1273.1			$\nu(\text{C-O}); A'$
s	1320.4			$W_3; A'$

TABLA 11. (CONTINUACION)

IR SÓLIDO		IR DISOLUCIÓN		ASIGNACION
I	v	I	v	
sh	1372.5			$\Gamma_1 + W_6; A''$
sh	1385.1			$\gamma(\text{OCO}) + \Gamma_1, A' \text{ ó } W_4 + \Gamma_2; A''$
s	1398.4			$W_2; A'$
s	1436.7			$\delta(\text{HO}); A'$
m	1491.3	m	1491.9	$W_1; A'$
sh	1550.3			$2 \times \gamma(\text{OCO}) A'; \text{ ó } W_6 + \gamma_2(\text{CH}); A''$
sh	1623.1			$\nu(\text{CX}) + \Gamma_2; A''$
		w	1657.4	$\gamma(\text{HO}) + \delta(\text{OCO}); A''$
m	1702.7	sh	1692.3	$\nu(\text{C-O}) + r(\text{OCO}); A'$
s	1735.6	s	1712.9	$\nu(\text{C=O}); A'$
sb	1880.2			$\delta(\text{OH}) + r(\text{OCO}); A'$
sh	2181.7			$W_4 + \nu(\text{C-O}); A' \text{ ó } W_2 + \gamma_2(\text{CH}); A''$
sb	2413			$\delta(\text{OH}) + \gamma(\text{OH}) A'' \text{ ó } \nu(\text{C-O}) + \nu(\text{CX}); A'$
sb	2495			$2 \times \nu(\text{C-O}); A'$
sb	2572			$\nu(\text{C-X}) + \delta(\text{OH}); A'$
w	2606			$W_4 + \nu(\text{C=O}); A'$
m	2665			$W_2 + \nu(\text{C-O}); A'$
s	2727			$\gamma(\text{OH}) + \nu(\text{C=O}); A''$
m	2833			$W_2 + \delta(\text{OH}); A'$
sh	2872			$2 \times \delta(\text{OH}); A'$
s	3109.9			$\nu_2(\text{CH}); A'$
s	3126.5			$\nu_1(\text{CH}); A'$

d.- Combinaciones, sobretonos y bandas diferencia.

Al igual que en otros compuestos estudiados, en los registros realizados se observan una serie de bandas, la mayoría de ellas débiles y que, al objeto de tener un análisis completo de los espectros, se han identificado como sobretonos, bandas combinación o diferencia.

Así, la banda débil que aparece en el espectro infrarrojo a 263.6 cm^{-1} , tal y como se explicó en el apartado anterior se ha asignado al sobretono $2 \times t(\text{OCO})$ de especie de simetría A' .

A 736.4 cm^{-1} en el espectro del sólido se observa una banda débil que ha sido asignada como una banda diferencia entre W_2 del anillo a 1398.5 cm^{-1} y $\delta(\text{OCO})$, de especie A' .

Se han asignado como bandas combinación aquellas que aparecen a 1089.4 cm^{-1} resultado de la suma anarmónica de $\Gamma_1 + \Gamma_2$ de especie A' y a 1372.5 cm^{-1} como combinación de Γ_1 con $W_6(A'')$. La banda que aparece a 1385.1 cm^{-1} admite varias posibilidades: $\gamma(\text{OCO}) + \Gamma_1$, A' o $W_4 + \Gamma_2$, A'' , lo que podría explicar que estando superpuesta más de una transición espectral, la banda sea de intensidad apreciable. Lo mismo es aplicable al caso de la banda a 1550.3 cm^{-1} , que se asigna al sobretono $2 \times \gamma(\text{OCO})$ (A') o a $W_6 + \gamma_2(\text{CH})$, A'' . La combinación $\Gamma_2 + \nu(\text{C-X})$ se ha establecido para la banda que aparece a 1623.1 cm^{-1} , de especie A'' .

Para la banda débil a 1657.4 cm^{-1} en el espectro en disolución, hemos asignado la combinación $\gamma(\text{OH}) + \delta(\text{OCO})$ de especie A'' , mientras que para la que aparece junto al

fundamental $\nu(\text{C=O})$ y que suele ser característica de los espectros de ácidos en estado sólido, hemos propuesto la combinación de fundamentales propios del grupo ácido $\nu(\text{C-O}) + \tau(\text{OCO})$ de especie A' que interacciona con el fundamental $\nu(\text{C=O})$ también de especie A', lo que origina el desplazamiento de esta última hacia más baja frecuencia.

El hombro a 2181.7 cm^{-1} se ha descrito como dos posibles combinaciones, la de $W_4 + \nu(\text{C-O})$, de especie A' y la combinación $W_2 + \gamma_2(\text{CH})$, A'', si bien nos inclinamos más por la primera asignación, ya que desde un punto de vista clásico es menos probable un acoplamiento de dos vibraciones, una fuera y otra en el plano.

Estas combinaciones calculadas se resumen en la siguiente Tabla:

Asignación	$\nu_{\text{exp.}}$	$\nu_{\text{calc.}}$	$\nu_{\text{exp.}} - \nu_{\text{calc.}}$
$2 \times \tau(\text{OCO})$	263.6	-----	---
$W_2 - \delta(\text{OCO})$	736.4	732.6	+ 3.8
$\Gamma_1 + \Gamma_2$	1089.4	1089.7	- 0.3
$\Gamma_1 + W_6$	1372.5	1375.8	- 3.3
$\gamma(\text{OCO}) + \Gamma_1$		1386.8	- 1.7
$W_4 + \Gamma_2$	1385.1	1387.9	- 2.8
$2 \times \gamma(\text{OCO})$		1553.0	- 2.7
$W_6 + \gamma_2(\text{CH})$	1550.3	1552.7	- 2.4
$\nu(\text{C-X}) + \Gamma_2$	1623.1	1632.1	- 9.0
$\gamma(\text{OH}) + \delta(\text{OCO})$	1657.4	1657.6	- 0.2
$\nu(\text{C-O}) + \tau(\text{OCO})$	1702.7	1734.5	-31.8
$W_4 + \nu(\text{C-O})$		2181.9	- 0.2
$W_2 + \gamma_2(\text{CH})$	2181.7	2185.6	- 3.9

En en la zona de 2300-2900 cm^{-1} aparecen una serie de picos definidos, característicos en todos los ácidos, que hemos asignado como combinaciones de las bandas de baja frecuencia del grupo carbonilo. Así, tales máximos en el caso del ácido 2-carboxitiazol aparecen a 2413 cm^{-1} , 2495 cm^{-1} , 2572 cm^{-1} y 2727 cm^{-1} . Para el primero son aceptables dos combinaciones, una de $\nu(\text{C-O})$ con la tensión del enlace C-X, $\nu(\text{C-X})$, de especie A' y la otra, de especie A'', como $\delta(\text{OH}) + \gamma(\text{OH})$. Para la de 2495 cm^{-1} , hemos propuesto el sobretono $2 \times \nu(\text{C-O})$, de especie A', mientras que para la banda que aparece a 2572 cm^{-1} , la hemos explicado como la combinación $\nu(\text{C-X}) + \delta(\text{OH})$, A'. La banda a 2727 cm^{-1} la hemos asignado a la combinación entre el fundamental $\gamma(\text{OH})$ y el fundamental $\nu(\text{C=O})$, de especie de simetría resultante A''. Se debe tener en cuenta que estas vibraciones caen en la región del espectro donde se encuentra el fundamental $\nu(\text{OH})$, con lo cual pueden interaccionar con el mismo produciéndose desplazamientos de frecuencia de las bandas que posean igual simetría.

Es de destacar que semejantes asignaciones se han utilizado para otros muchos ácidos carboxílicos, y de esta manera J. Arenas e I. Marcos (47) apuntaban a estas combinaciones y sobretonos como características de los mismos.

Estos sobretonos y combinaciones, así como el valor teórico esperado se resumen en la siguiente Tabla. La diferencia entre la banda combinación o sobretono y la banda registrada oscila entre 1 y 50 cm^{-1} , que es aceptable pues además de la anarmonicidad propia de la combinación, la zona en que se registra es la de menos resolución del espectrofotómetro, además de verse afectadas por la banda correspondiente al fundamental $\nu(\text{OH})$.

<u>Asignación</u>	<u>$\nu_{\text{exp.}}$</u>	<u>$\nu_{\text{calc.}}$</u>	<u>$\nu_{\text{exp.}} - \nu_{\text{calc.}}$</u>
$\delta(\text{OH}) + \gamma(\text{OH})$	2413	2428.5	-15.5
$\nu(\text{C-O}) + \nu(\text{C-X})$		2425.8	-12.8
2 x $\nu(\text{C-O})$	2495	2546.2	-51.2
$\nu(\text{C-X}) + \delta(\text{OH})$	2572	2589.4	-17.4
$\gamma(\text{OH}) + \nu(\text{C=O})$	2727	2727.4	- 0.4

Además de las bandas en las que sólo participan vibraciones del grupo COOH, se han asignado en esta misma región otras bandas en las que entran en combinación fundamentales del anillo. Así, la banda a 2572 cm^{-1} , se ha explicado como una combinación del fundamental $\nu(\text{C=O})$ con W_4 del anillo. De igual manera, las bandas que aparecen a 2665 cm^{-1} y 2833 cm^{-1} , las hemos asignado a combinaciones del fundamental W_2 a 1398.4 cm^{-1} con los fundamentales del grupo ácido $\nu(\text{C-O})$ y $\delta(\text{OH})$, respectivamente.

Estas combinaciones se encuentran resumidas en la siguiente Tabla:

<u>Asignación</u>	<u>$\nu_{\text{exp.}}$</u>	<u>$\nu_{\text{calc.}}$</u>	<u>$\nu_{\text{exp.}} - \nu_{\text{calc.}}$</u>
$\nu(\text{C=O}) + W_4$	2606	2644.1	-38.1
$W_2 + \nu(\text{C-O})$	2665	2671.5	- 6.5
$W_2 + \delta(\text{OH})$	2833	2835.1	- 2.1

4.- Tiazol-2-carboxilato.

a.- Vibraciones de los enlaces C-H.

-Vibraciones de tensión. Al igual que en el espectro del 2-carboxitiazol, es de esperar la presencia de dos bandas en la región de 3100 cm^{-1} , que se correspondan con las dos vibraciones $\nu(\text{CH})$ en las que participan los dos enlaces C-H en posiciones 4 y 5. En el espectro infrarrojo del sólido en pastilla de CsI, sólo se observa un pico de baja intensidad a un valor de 3082.8 cm^{-1} , que hemos asignado al fundamental $\nu_2(\text{CH})$ de especie A' por correlación con el observado en el tiazol y los otros derivados estudiados.

La banda correspondiente a la otra vibración de tensión no ha sido observada en el espectro infrarrojo del sólido ni en el correspondiente Raman en disolución acuosa, dada la baja intensidad con la que aparece la banda anterior que siempre se ha presentado más intensa. Por correlación con los otros espectros estudiados, es de esperar para dicho fundamental una frecuencia cercana a los 3120 cm^{-1} .

-Vibraciones de deformación en el plano $\delta(\text{CH})$. Las vibraciones de deformación $\delta(\text{CH})$ correspondientes a los enlaces C-H en posiciones 4 y 5, en las que entran en juego ambos enlaces vibrando en fase o no, las hemos asignado teniendo en cuenta los otros compuestos estudiados, así como la forma de las bandas asignadas a las mismas. Así, la banda intensa que aparece a 1096.7 cm^{-1} , la hemos asignado al fundamental $\delta_2(\text{CH})$, un valor que está ligeramente desplazado hacia frecuencias más bajas con respecto al ácido, lo que está de acuerdo con los valores obtenidos para el caso del ácido benzoico y su sal (47) y que está, asimis-

mo de acuerdo con el valor obtenido para la vibración $\delta_2(\text{CH})$ en el tiazol.

La vibración $\delta_3(\text{CH})$ la hemos asignado a una banda de intensidad media que se mide a 1050.5 cm^{-1} en el espectro infrarrojo del sólido y a 1060 cm^{-1} en el espectro Raman en disolución acuosa, valores que están en concordancia con los valores para el tiazol y derivados estudiados. De igual manera, se observa el desplazamiento hacia frecuencias más bajas con respecto a las medidas para el ácido.

-Vibraciones de deformación fuera del plano $\gamma(\text{CH})$.

En el espectro infrarrojo del tiazol-2-carboxilato se observa una banda aguda e intensa a 721.3 cm^{-1} y que nosotros hemos identificado como correspondiente al fundamental $\gamma_3(\text{CH})$. Dicho valor es próximo al encontrado en el tiazol para esta misma vibración y ligeramente desplazado respecto a la frecuencia a la que aparece en el espectro del ácido.

La segunda vibración $\gamma(\text{CH})$ en el caso del ácido derivado fue asignada como la banda a 787.2 cm^{-1} en el espectro infrarrojo del sólido, junto al fundamental $\gamma(\text{OCO})$ que se situaba a menor frecuencia. Este mismo reagrupamiento ha sido observado en el caso de la sal estudiada (figura 22), y de esta manera, la banda a mayor frecuencia de las dos que se sitúan en la región $790\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$, concretamente a 797.2 cm^{-1} , la hemos asignado al fundamental $\gamma_2(\text{CH})$, valor que a su vez está de acuerdo con el encontrado para el tiazol. En todos los casos se ha mantenido la nomenclatura seguida para el caso de la molécula base, según el orden de aparición de estos fundamentales en el espectro correspondiente.

b.- Vibraciones del anillo de tiazol.

Para la discusión de las asignaciones correspondientes a las vibraciones de anillo hemos utilizado una sistemática semejante a la realizada para los otros derivados, agrupando las 7 vibraciones de especie A' por un lado y las dos de especie A'' , por otro. Asimismo, tal y como se ha reflejado en discusiones precedentes, ha resultado de gran utilidad el establecimiento de correlaciones con las asignaciones realizadas para estas vibraciones fundamentales en los distintos registros de los otros compuestos estudiados, especialmente el ácido derivado.

1.- Vibraciones en el plano. A 1495.1 cm^{-1} en el espectro infrarrojo del sólido se mide un máximo que corresponde a una banda intensa y aguda que hemos asignado al fundamental W_1 , de especie de simetría A'. Este valor coincide con el asignado a esta vibración en el ácido y la forma de la banda coincide con la que presenta en el espectro del tiazol. En el espectro Raman aparece a 1494 cm^{-1} .

El fundamental W_2 , A', que en el espectro del tiazol y del ácido derivado habíamos identificado con bandas intensas que aparecían en la zona de $1390-1380 \text{ cm}^{-1}$, se encuentra desplazado en el registro del tiazol-2-carboxilato hacia frecuencias más bajas al igual que ocurría en el caso del 2-aminotiazol. Nosotros la hemos asignado a una banda de intensidad muy fuerte que se encuentra a 1362.1 cm^{-1} .

A 1314.6 cm^{-1} en el espectro infrarrojo aparece una banda aguda y de intensidad media que hemos asignado al fundamental de simetría A', W_3 , que se ha desplazado

ligeramente a frecuencias más bajas respecto al derivado ácido.

Las vibraciones W_4 y W_5 , correspondiente esta última a la deformación simétrica del anillo, aparecen en el espectro infrarrojo como dos bandas próximas, que en caso del tiazol-2-carboxilato se han asignado a las bandas a 890.2 cm^{-1} y 881.4 cm^{-1} , respectivamente. En el espectro Raman en disolución acuosa, la vibración totalmente simétrica W_5 es la única observada, y se encuentra como una banda débil a 884 cm^{-1} , lo que confirma dichas asignaciones (figura 23).

A 766.2 cm^{-1} en el espectro infrarrojo del sólido aparece una banda de intensidad media que por correlación con las frecuencias obtenidas para los compuestos estudiados, hemos asignado a la vibración W_6 del anillo; en el espectro Raman en disolución acuosa aparece como una banda muy débil a una frecuencia de 772 cm^{-1} .

La vibración W_7 es de esperar que aparezca en la región de 600 cm^{-1} . En esta zona se registran dos bandas en el espectro infrarrojo del sólido: una a 602.1 cm^{-1} que hemos asignado al fundamental Γ_1 del anillo y otra, a 655.8 cm^{-1} , que hemos asignado al fundamental $\delta(\text{OCO})$ del grupo sustituyente. En el caso del ácido, este fundamental W_7 fue identificado como una banda que aparecía junto a la correspondiente a la de $\delta(\text{OCO})$, a menor frecuencia. En el registro infrarrojo de la sal, no queda resuelta dicha banda por lo que no ha podido observarse. En el espectro Raman en disolución acuosa se observa una banda de intensidad media a una frecuencia de 660 cm^{-1} , que podría corresponder con los fundamentales que estamos considerando. Sin embargo, teniendo en cuenta el hecho de que en los espectro del tiazol y 2-aminotiazol, la vibración W_7 se resolvía sólo

en el registro Raman de los mismos, es por lo que se realiza una tentativa de asignación de este fundamental W_7 a esa banda en el espectro Raman a 660 cm^{-1} , implicando en gran medida al fundamental $\delta(\text{OCO})$.

2.- Vibraciones fuera del plano. Para las vibraciones de deformación fuera del plano Γ_1 y Γ_2 de especies de simetría A'' , en el caso del tiazol-2-carboxilato, nos volvemos a encontrar en la región cercana a 600 cm^{-1} con una banda intensa que por comparación con la obtenida para el ácido y demás compuestos estudiados, hemos asignado al fundamental Γ_1 . En este caso, dicho fundamental aparece a una frecuencia de 602.1 cm^{-1} , en el espectro del sólido.

La última vibración del anillo, la deformación fuera del plano Γ_2 , que aparece en la región $500\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$, la hemos asignado a la banda de débil intensidad en el espectro infrarrojo a una frecuencia de 490.9 cm^{-1} .

c.- Vibraciones de los sustituyentes.

Cuando ocurre la ionización de los ácidos carboxílicos, dando el grupo -COO^- , es posible una resonancia entre los dos enlaces C-O. Como consecuencia, la banda de absorción característica del carbonilo desaparece y es reemplazada por dos vibraciones, una entre 1610 cm^{-1} y 1550 cm^{-1} y otra entre 1410 cm^{-1} y 1300 cm^{-1} , que se corresponden con las vibraciones antisimétrica y simétrica de la estructura del COO^- (57).

Los datos del espectro Raman de un gran número de ácidos carboxílicos (57), indican también que la formación de sales da lugar a la desaparición de la banda C=O y la aparición de una banda cercana a 1430 cm^{-1} . Esta banda se asigna a la tensión simétrica, lo cual está de acuerdo con la teoría que requiere que el modo sea fuerte en el Raman y débil en el infrarrojo. Lo inverso es también cierto para la tensión asimétrica, y Ehrlich (57) estimó que la relación de intensidad para ácidos en el infrarrojo era aproximadamente 7.6 : 1.

La vibración $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$, que suele aparecer en la región de 1600 cm^{-1} , aparece en este caso a más alta frecuencia, a un valor de 1645.5 cm^{-1} como una banda muy intensa y ancha y en el caso del espectro Raman en disolución, como una banda débil a 1642 cm^{-1} . Este desplazamiento es debido probablemente, por un lado al efecto del heterociclo que desplaza la misma a más alta frecuencia o a que puede entrar en interacción con sobretonos y/o combinaciones de fundamentales de más baja frecuencia. Es el caso de la combinación $\nu(\text{CX}) + r(\text{OCO})$ de especie A' que se encontraría a una frecuencia de 1624 cm^{-1} , y que puede interaccionar

con la banda correspondiente a $\nu_{as}(OCO)$ desplazándola, dando lugar a una banda de gran intensidad y además de gran área (figura 22).

La vibración $\nu_s(OCO)$ de especie de simetría A' , la hemos asignado a la banda intensa que aparece en el espectro infrarrojo del sólido junto a los correspondientes modos del anillo W_1 y W_2 a 1416.3 cm^{-1} , mientras que en el espectro Raman en disolución se encuentra como una banda de intensidad media a una frecuencia de 1412 cm^{-1} . Dicha asignación está de acuerdo con los valores encontrados por otros autores para las sales de los ácidos carboxílicos (57,58).

La vibración de deformación fuera del plano $\gamma(OCO)$ de especie de simetría A'' , se ha asignado a la banda de intensidad fuerte que aparece en el espectro infrarrojo a 792.2 cm^{-1} . Esta vibración aparece a mayor frecuencia en el anión que en el ácido y ha aumentado también en intensidad.

A menor frecuencia que la anterior aparece la vibración de deformación en el plano $\delta(OCO)$ de especie de simetría A' , que se registra en el espectro infrarrojo del sólido como una banda débil a 655.8 cm^{-1} . Esta vibración $\delta(OCO)$ en general aparece siempre a frecuencias muy estables próxima a 650 cm^{-1} , lo que facilita enormemente su asignación.

La vibración de rocking o balanceo $r(OCO)$, de especie de simetría A' , al contrario que en el caso del ácido, aparece como una banda débil aunque el valor de frecuencia de asignación es muy semejante, midiéndose en el registro infrarrojo del sólido a 462.2 cm^{-1} .

La vibración de torsión del grupo COO en el caso del ácido 2-carboxitiazol, fue asignada a partir de la banda sobretono a una frecuencia próxima a 135 cm^{-1} . De nuevo, dicho modo de vibración se espera a un valor de frecuencia inferior a 200 cm^{-1} , y fuera del rango de aplicabilidad del aparato por nosotros utilizado. Sin embargo, se observa en el espectro infrarrojo en nujol y en estado sólido, una banda débil a un valor de frecuencia cercano a 290 cm^{-1} que podría asignarse al sobretono $2 \times t(\text{OCO})$, lo que se correspondería con un valor cercano a 150 cm^{-1} para el fundamental $t(\text{OCO})$, debido a la anarmonicidad de las mismas.

Los modos de vibración del enlace C_2 del anillo y el anión COO^- , han sido asignados teniendo en cuenta las discusiones realizadas para el ácido.

La vibración de tensión $\nu(\text{C-X})$ se ha realizado a la banda de intensidad débil que aparece en el espectro infrarrojo del sólido a una frecuencia de 1159.8 cm^{-1} y en el espectro Raman en disolución acuosa a 1163 cm^{-1} . Dicha banda se encuentra a una frecuencia semejante pero con una intensidad menor respecto a la banda asignada a la tensión en el derivado ácido a 1152.9 cm^{-1} .

La vibración de deformación en el plano $\delta(\text{C-X})$ asignada en el 2-carboxitiazol a una frecuencia de 390.1 cm^{-1} , ha sido asignada en este caso a la banda que aparece a la misma frecuencia de 391.4 cm^{-1} pero con una intensidad superior a aquella en el derivado ácido.

El último fundamental es la deformación fuera del plano del enlace C-X de especie de simetría A'' que aparece a bajas frecuencias, siendo su intervalo de aparición entre $190\text{-}300 \text{ cm}^{-1}$ y que hemos asignado a la banda de débil intensidad que aparece en el espectro en nujol a una

frecuencia de 247.0 cm^{-1} , valor semejante al encontrado para el ácido de 239.6 cm^{-1} .

d.- Sobretonos y bandas combinación.

Al igual que ocurre en los compuestos anteriormente estudiados, en el espectro infrarrojo del tiazol-2-carboxilato, hemos registrado una serie de bandas de débil intensidad que las hemos asignado como bandas combinación y sobretonos.

La banda débil que aparece a una frecuencia de 286.0 cm^{-1} la hemos asignado al sobretono $2 \times t(\text{OCO})$ de especie $A'' \times A''$, A' y que nos ha permitido predecir la asignación del fundamental $t(\text{OCO})$ que aparece a una frecuencia menor de 200 cm^{-1} .

Para la banda muy débil que aparece a 1036.4 cm^{-1} parecen aceptables dos combinaciones en las que participa el grupo sustituyente COO^- . Ellas son las combinaciones $\delta(\text{OCO}) + \delta(\text{C-X})$ y $\gamma(\text{OCO}) + \gamma(\text{C-X})$, ámbas de especie A' .

A 1065.6 cm^{-1} se registra una banda muy débil que hemos asignado a la combinación $r(\text{OCO}) + r_1$, de especie

A'', mientras que la banda que se registra a 1115.6, en forma de hombro, junto al fundamental $\delta_2(\text{CH})$, la hemos asignado a la combinación $r(\text{OCO}) + \delta(\text{OCO})$, A' en la que participan sólo fundamentales del grupo COO^- .

También en esa región, se registra una banda débil a una frecuencia de 1251.8 cm^{-1} , atribuible a las combinaciones $r(\text{OCO}) + \gamma(\text{OCO})$ y $\Gamma_1 + \delta(\text{OCO})$, ambas de especie de simetría A''. A 1282.9 cm^{-1} , se ha asignado la combinación $\Gamma_2 + \gamma(\text{OCO})$ de especie A', mientras que el hombro a 1396.5 cm^{-1} , se ha explicado como la combinación $\Gamma_1 + \gamma_2(\text{CH})$ de especie A'.

En la región de 1400 cm^{-1} aparecen dos pequeñas bandas a 1448.1 cm^{-1} y 1478.1 cm^{-1} que hemos asignado como bandas combinación, ambas de especie de simetría A'', $\gamma(\text{OCO}) + \delta(\text{OCO})$ y $W_5 + \Gamma_1$, respectivamente.

Las dos bandas que aparecen a 1554.2 cm^{-1} y 1582.9 cm^{-1} en el espectro infrarrojo son explicables como combinaciones y sobretonos de fundamentales de más baja frecuencia. Así la primera se ha explicado a través de la combinación $r(\text{OCO}) + \delta_2(\text{CH})$ de especie A' o $W_6 + \gamma(\text{OCO})$ de especie A''. La banda a 1582.9 cm^{-1} la hemos asignado como el sobretono $2 \times \gamma(\text{OCO})$ de especie A'.

Por último, para la banda débil que aparece a mayor frecuencia que el fundamental $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$, a 1775.5 cm^{-1} en el espectro infrarrojo del sólido, parecen aceptables o el sobretono $2 \times W_4$ o la combinación $W_3 + r(\text{OCO})$, ambos de especie A'.

A continuación hemos resumido las asignaciones propuestas para estas bandas combinación y sobretonos indicando las frecuencias calculadas a partir de los fundamen-

tales que intervienen en las mismas y las diferencias con el valor experimental debidas a la anarmonicidad de las vibraciones.

<u>Asignación</u>	<u>$\nu_{\text{exp.}}$</u>	<u>$\nu_{\text{calc.}}$</u>	<u>$\nu_{\text{exp.}} - \nu_{\text{calc.}}$</u>
2 x t(OCO)	286.0	-----	-----
$\delta(\text{OCO}) + \delta(\text{CX})$	1036.4	1045.9	- 9.5
$\gamma(\text{OCO}) + \gamma(\text{CX})$		1039.2	- 2.8
$r(\text{OCO}) + \Gamma_1$	1065.6	1066.3	- 0.7
$r(\text{OCO}) + \delta(\text{OCO})$	1115.6	1119.0	- 3.4
$r(\text{OCO}) + \gamma(\text{OCO})$		1256.4	- 4.6
	1251.8		
$\Gamma_1 + \delta(\text{OCO})$		1257.9	- 6.1
$\gamma_2 + \gamma(\text{OCO})$	1282.9	1283.1	- 0.2
$\Gamma_1 + \gamma_2(\text{CH})$	1396.5	1399.3	- 2.8
$\delta(\text{OCO}) + \gamma(\text{OCO})$	1448.1	1448.2	- 0.2
$W_5 + \Gamma_1$	1478.1	1483.5	- 5.4
$r(\text{OCO}) + \gamma_2(\text{CH})$		1560.9	- 6.7
	1554.2		
$W_6 + \gamma(\text{OCO})$		1558.4	- 4.2
2 x $\gamma(\text{OCO})$	1582.9	1584.4	- 1.5
2 x W_4		1780.4	- 4.9
	1775.5		
$W_3 + r(\text{OCO})$		1778.8	- 3.3

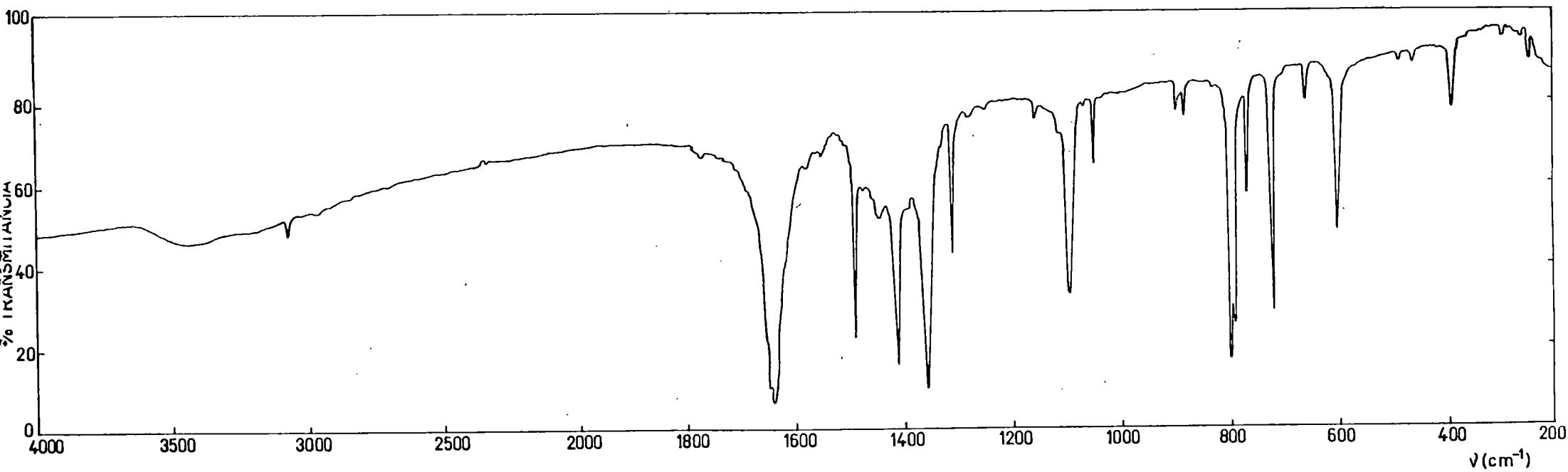


Fig. 22.- Espectro infrarrojo del tiazol-2-carboxilato sólido en pastilla de CsI.

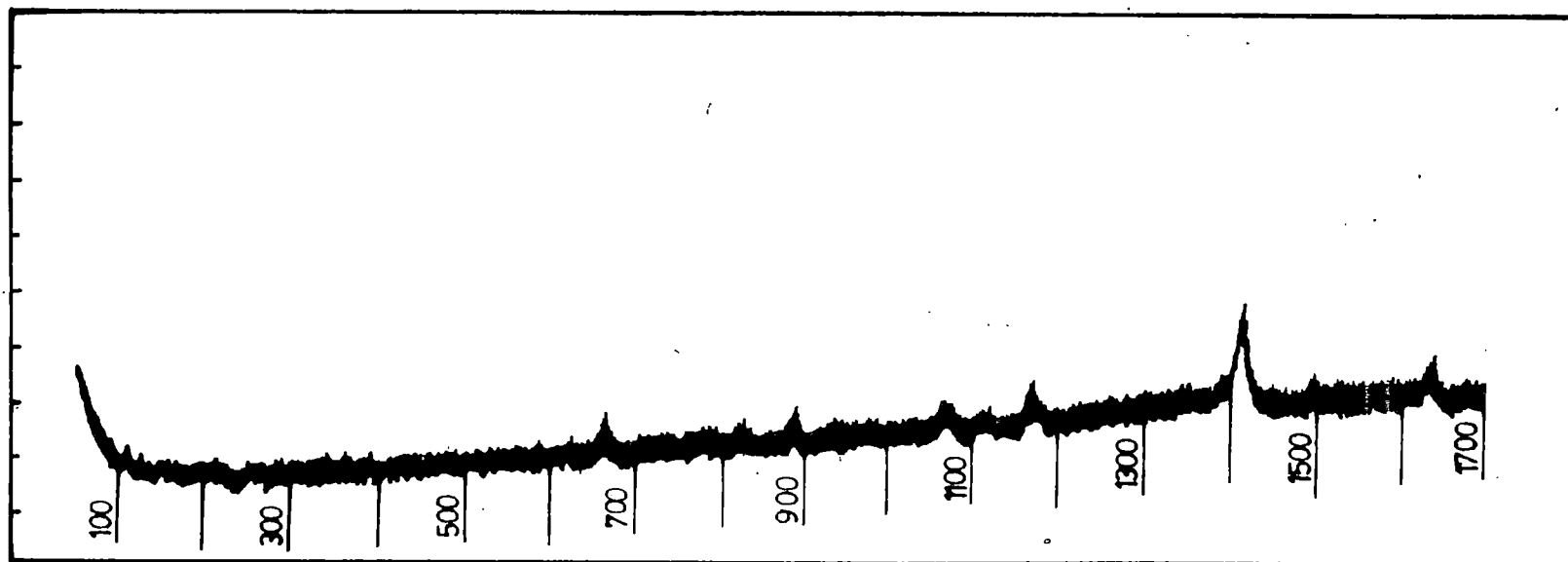


Fig. 23.- Espectro Raman del tiazol-2-carboxilato en disolución acuosa.

TABLA 12. RESUMEN DE LAS FRECUENCIAS DE VIBRACIÓN Y ASIGNACIONES DEL TIAZOL-2-CARBOXILATO. (ν EN CM^{-1}).

IR SÓLIDO		RAMAN DISOLUCIÓN		ASIGNACIÓN
I	ν	I	ν	
w	247.0			$\gamma(\text{CX}); A''$
vw	286.0			$2 \times \tau(\text{OCO}); A'$
m	390.1			$\delta(\text{CX}); A''$
w	464.2			$r(\text{OCO}); A'$
w	490.9			$\Gamma_2; A''$
s	602.1			$\Gamma_1; A''$
		w	660	$W_7; A'$
w	655.8			$\delta(\text{OCO}); A'$
s	721.3			$\gamma_3(\text{CH}); A''$
m	766.2	vw	772	$W_6; A'$
s	792.2			$\gamma(\text{OCO}); A''$
s	797.2			$\gamma_2(\text{CH}); A''$
w	881.4	w	884	$W_5; A'$
w	890.2			$W_4; A'$
vw	1036.4			$\delta(\text{OCO})+\delta(\text{CX})$ ó $\gamma(\text{OCO})+\gamma(\text{CX}); A''$
m	1050.5	vw	1060	$\delta_3(\text{CH}); A'$
vw	1065.6			$r(\text{OCO})+\Gamma_1; A''$
s	1096.7			$\delta_2(\text{CH}); A'$
sh	1115.6			$r(\text{OCO})+\delta(\text{OCO}); A'$
w	1159.8	w	1163	$\nu(\text{CX}); A'$
vw	1251.8			$r(\text{OCO})+\gamma(\text{OCO})$ ó $\Gamma_1+\delta(\text{OCO}); A''$
vw	1282.9			$\Gamma_2+\gamma(\text{OCO}); A'$
m	1314.6			$W_3; A'$

TABLA 12.(CONTINUACIÓN)

IR SÓLIDO		RAMAN DISOLUCIÓN		ASIGNACIÓN
<u>I</u>	<u>v</u>	<u>I</u>	<u>v</u>	
vs	1362.1			$W_2; A'$
sh	1396.5			$\Gamma_1 + \gamma_2(CH); A''$
s	1416.3	m	1412	$\nu_s(OCO); A'$
w	1448.1			$\delta(OCO) + \gamma(OCO); A''$
vw	1478.1			$W_5 + \Gamma_1; A''$
s	1495.1		1494	$W_1; A'$
w	1554.2			$r(OCO) + \delta_2(CH); A' \quad \text{ó} \quad W_6 + \gamma(OCO); A''$
w	1582.9			$2 \times \gamma(OCO); A'$
vsb	1645.5	w	1642	$\nu_{as}(OCO); A'$
w	1775.5			$2 \times W_4; A' \quad \text{ó} \quad W_3 + r(OCO); A'$
w	3082.8			$\nu_2(CH); A'$

C .- Correlaciones y consideraciones de conjunto.

Una vez realizadas las asignaciones de las moléculas individuales, es decir, del tiazol, 2-aminotiazol, 2-amino-D₂-tiazol, 2-carboxitiazol y tiazol-2-carboxilato, hemos procedido al establecimiento de las posibles correlaciones existentes; de hecho, el estudio de correlación se ha venido utilizando como método de trabajo para efectuar algunas asignaciones por lo que en este apartado de la Memoria procedemos a establecer consideraciones de conjunto, deducidas de los diagramas correspondientes y que en gran medida permiten reforzar las asignaciones realizadas en el análisis vibracional de los diferentes espectros.

En todos los casos, hemos procedido a asignar en primer lugar las vibraciones fundamentales que corresponden al anillo y a los grupos -CH, tomando como referencia las realizadas para la molécula base de tiazol por ser el compuesto del que se disponía de una mayor información, obteniéndose para él los espectro infrarrojos del líquido puro y en disolución, espectro del gas, así como el Raman del líquido, mediante los cuales, observando la forma de las bandas en el registro del gas o el grado de polarización de las bandas Raman hemos podido disponer de una información complementaria de gran utilidad para la asignación de las mismas.

En segundo lugar, se han asignado las vibraciones de los sustituyentes, tomando como referencia, cuando ésto era posible, las asignaciones realizadas en moléculas similares que soportan el mismo tipo de sustituyentes.

Para visualizar la correlación entre los espectros de todos los compuestos estudiados, se han construido las Tablas 13, 14 y 15 y las figuras 24, 25 y 26. En la Tabla 13 y en la figura 24 se han representado las vibraciones del anillo y las de los grupos CH; las correlaciones de

los sustituyentes se muestran en las Tablas 14 y 15 y figuras 25 y 26 , correspondientes a las moléculas de tiazol y 2-aminotiazol y derivados deuterados y para el ácido 2-carboxitiazol y tiazol-2-carboxilato, respectivamente. Del análisis de tales diagramas, podemos destacar como aspectos más fundamentales los siguientes:

- Las vibraciones características del anillo, así como las de anillo-sustituyente $\nu(\text{C-X})$, $\delta(\text{C-X})$ y $\gamma(\text{C X})$ se alteran en muy poca medida al pasar del tiazol a los demás derivados, aún cuando los sustituyentes sean tan distintos como los grupos COO^- y COOH respecto al grupo amino y amino deuterado.

- Dentro del estudio vibracional del ácido y del anión, las vibraciones características de los sustituyentes pueden distinguirse en dos grupos: por una parte, las que implican al enlace $-\text{OH}$, tales como $\nu(\text{OH})$, $\delta(\text{OH})$ y $\gamma(\text{OH})$, las cuales, evidentemente sólo aparecen en el espectro del ácido. Por otra parte, distinguimos las que implican a la deformación del esqueleto OCO . De estas últimas , las de $\delta(\text{OCO})$, $r(\text{OCO})$, $\gamma(\text{OCO})$ y $t(\text{OCO})$ presentan frecuencias muy próximas tanto en el anión como en el ácido correspondiente, no teniendo por lo tanto, apenas valor diagnóstico para el reconocimiento del ácido o del anión. Por último, las de tensión de los enlaces C-O , originan siempre dos bandas, atribuidas como $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$ y $\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$ en el anión, y $\nu(\text{C=O})$ y $\nu(\text{C-O})$ en el ácido, si bien en esta última hay que admitir participación del $\delta(\text{OH})$. Estas dos bandas, junto con las de OH , son las que en todo caso tienen valor diagnóstico para el reconocimiento del ácido o del anión.

- Para el caso del 2-aminotiazol, figura 26 y Tabla 15, las vibraciones características $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ y $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ se ven muy afectadas por la sustitución isotópica, pudién-

dose observar como en el caso de la molécula monodeuterada sólo registra una banda a baja frecuencia, ya que el sustituyente deja de ser simétrico, y en el caso de la molécula dideuterada, se produce el desplazamiento de ambas vibraciones, existiendo como $\nu_{as}(ND_2)$ y $\nu_s(ND_2)$. De igual manera, para las vibraciones $\delta(NH_2)$, $r(NH_2)$, $\omega(NH_2)$ y $t(NH_2)$, que son las vibraciones que implican al enlace N-H o ND, en su caso, se ven profundamente afectadas por la sustitución isotópica, produciéndose en todo momento un mayor desplazamiento de las bandas al pasar de la molécula monodeuterada a la dideuterada, que al pasar de la normal a la molécula monodeuterada. Para las vibraciones que implican al enlace anillo-sustituyente, es decir $\nu(C-N)$, $\delta(C-N)$ y $\gamma(C-N)$, el desplazamiento producido en todos los casos es bajo, como corresponde a las mismas, ya que no implican tensiones o deformaciones del enlace nitrógeno-hidrógeno o deuterio, de una manera directa. Todos estos desplazamientos isotópicos producidos sobre las vibraciones mencionadas es lo que permite confirmar las asignaciones realizadas sobre esta molécula.

TABLA 13. RESUMEN DE LAS FRECUENCIAS DE VIBRACIÓN Y ASIGNACIONES DE LOS FUNDAMENTALES DEL ANILLO TIAZOLÍNICO DE LOS DIFERENTES COMPUESTOS ESTUDIADOS.

		<u>W₁</u>	<u>W₂</u>	<u>W₃</u>	<u>W₄</u>	<u>W₅</u>	<u>W₆</u>	<u>W₇</u>	<u>Γ₁</u>	<u>Γ₂</u>
TIAZOL	IR VAPOR	1484.2	1382.8	1325.0	888.2	867.5			605.3	
	IR LÍQUIDO	1480.3	1380.5	1319.3	881.2	865.5	761.8		607.9	467.5
	RAMAN LÍQ.	1479.9	1379.5	1315.1		865.5	756.2	611.8		468.4
2-AMINO-	IR SÓLIDO	1498.9	1361.1	1326.7	883.9	864.7	761.9			
TIAZOL	IR DISOL.	1488.2	1365.8	1328.6	882.5	863.6	759.6		609.4	469.6
	RAMAN SÓL.	1498		1330	883	863	760	677	567	
2-AMINO-D ₂ -	IR SÓLIDO	1494.5	1358.8	1323.8	883.7	857.3	755.8		623.2	
TIAZOL	IR DISOL.			1322.5		868.1	755.8		615.8	467.9
2-CARBOXI-	IR SÓLIDO	1491.3	1398.4	1320.4	908.5	890.2	765.5	665.8	610.3	479.4
TIAZOL	IR DISOL.	1491.9			899.9	865.5		670.5	611.9	
TIAZOL-2-	IR SÓLIDO	1495.1	1362.1	1314.6	890.2	881.4	766.2		602.1	490.9
CARBOXILATO	RAMAN SÓL.					884	772	660		

TABLA 14 . FRECUENCIAS CARACTERÍSTICAS DE VIBRACIÓN DE LOS GRUPOS SUSTITUYENTES $-\text{COOH}$ Y $-\text{COO}^-$ (ν EN CM^{-1})

AC. 2-CARBOXITIAZOL		TIAZOL-2-CARBOXILATO	
<u>ASIGNACIÓN</u>	<u>ν</u>	<u>ASIGNACIÓN</u>	<u>ν</u>
$\nu(\text{OH})$	2800-2400		
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1735.6	$\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$	1645.5
$\nu(\text{C}-\text{O})$	1273.1	$\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$	1416.3
$\delta(\text{OH})$	1436.7		
$\nu(\text{C}-\text{X})$	1152.7	$\nu(\text{C}-\text{X})$	1159.8
$\gamma(\text{OH})$	991.8		
$\gamma(\text{OCO})$	776.5	$\gamma(\text{OCO})$	792.2
$\delta(\text{OCO})$		$\delta(\text{OCO})$	655.8
$r(\text{OCO})$	461.4	$r(\text{OCO})$	464.2
$\delta(\text{C}-\text{X})$	390.2	$\delta(\text{C}-\text{X})$	390.1
$2\text{xt}(\text{OCO})$	263.6	$2\text{xt}(\text{OCO})$	286.0
$\gamma(\text{C}-\text{X})$	239.6	$\gamma(\text{C}-\text{X})$	247.0

TABLA 15. RESUMEN DE LAS FRECUENCIAS CARACTERÍSTICAS DE VIBRACIÓN DE LOS GRUPOS $-NH_2$; $-NHD$ Y $-ND_2$ EN LOS DERIVADOS TIAZOLÍNICOS. (ν EN CM^{-1}).

ASIGNACIÓN	$- NH_2$		$- NHD$			$- ND_2$		
	ν SÓLIDO	ν DISOL.	ASIGNACIÓN	ν SÓLIDO	ν DISOL.	ASIGNACIÓN	ν SÓLIDO	ν DISOL.
$\nu_{as}(NH_2)$	3408.9	3485.7	$\nu(NH)$	---	3421.7	$\nu_{as}(ND_2)$	2556.3	2575.4
$\nu_s(NH_2)$	3290.6	3385.9	$\nu(ND)$	2514.1	2532.3	$\nu_s(ND_2)$	2356.7	2472.2
$\delta(NH_2)$	1629.6	1603.5	$\delta(NHD)$	1454.4	---	$\delta(ND_2)$	1170.5	1171.6
$\nu(C-N)$	1276.1	1272.8	$\nu(C-N)$	1260.3	1263.4	$\nu(C-N)$	1226.8	1226.2
$r(NH_2)$	1033.0	1036.6	$r(NHD)$	---	923.9	$r(ND_2)$	---	784.6
$\omega(NH_2)$	645.9	---	$\omega(NHD)$	560.5	561.6	$\omega(ND_2)$	534.1	---
$\delta(C-N)$	515.7	515.5	$\delta(C-N)$	516.2	511.9	$\delta(C-N)$	516.2	511.9
$t(NH_2)$	398.2	399.1	$t(NHD)$	361.7	---	$t(ND_2)$	281.8	290.4
$\gamma(C-N)$	258.9	260.3	$\gamma(C-N)$	248	251	$\gamma(C-N)$	241	242

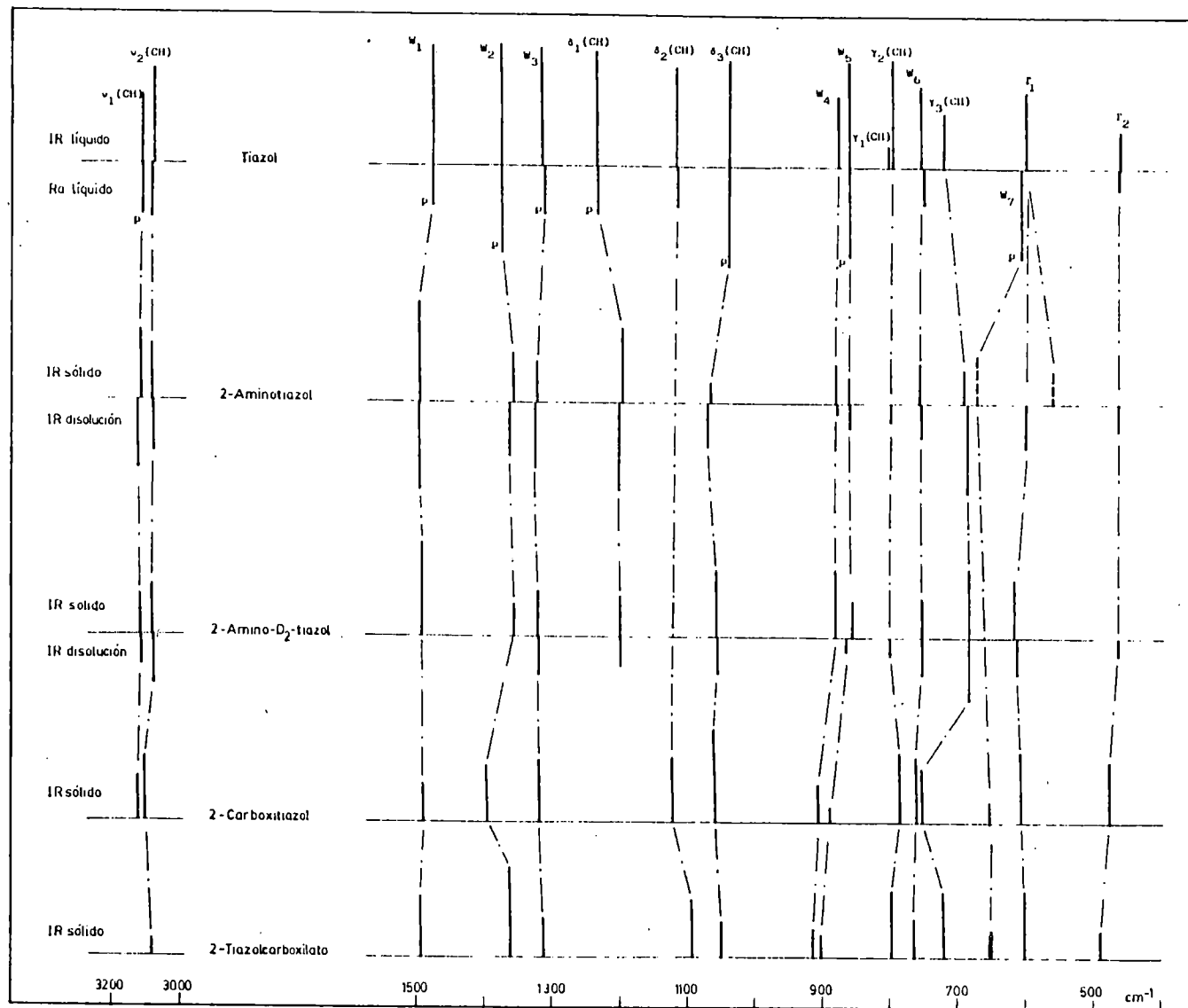


Fig. 24.- Diagrama de correlación para las vibraciones de anillo y enlaces CH para los diferentes compuestos estudiados.

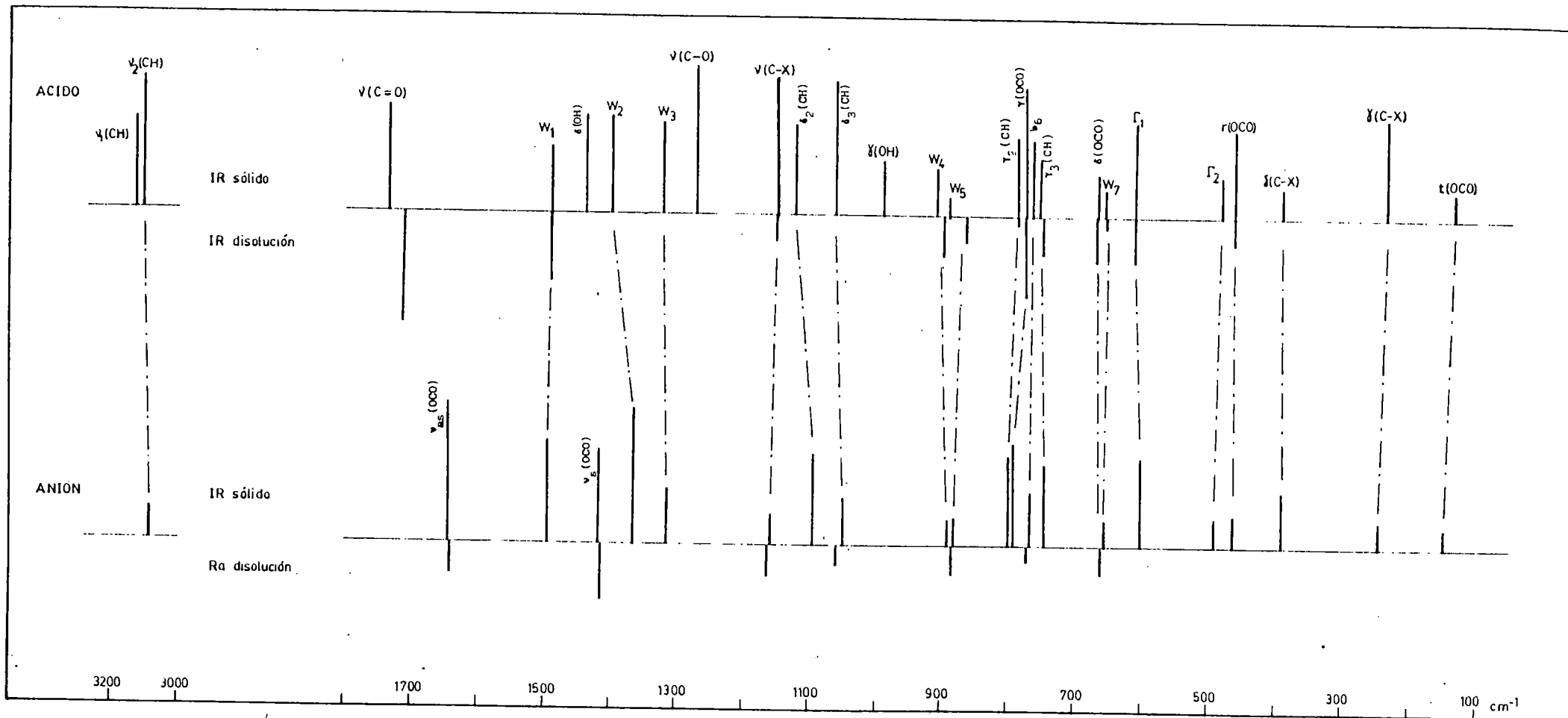


Fig. 25.- Diagrama de correlación entre el 2-carboxitiazol y el tiazol-2-carboxilato.

IV.- CALCULO DE FUNCIONES TERMODINAMICAS

Aparte de la aplicación inmediata del estudio de los espectros infrarrojos y Raman de las moléculas poli-atómicas para la determinación de la estructura de estas moléculas, niveles de energía, campos de fuerza, etc., que en definitiva se refieren a propiedades de las moléculas aisladas, resulta siempre útil aplicar la información espectroscópica al cálculo de propiedades macroscópicas, propiedades termodinámicas principalmente, mediante la utilización de las expresiones que proporciona la Termodinámica Estadística. Esta posibilidad es de gran importancia práctica, ya que la medida experimental directa de estas cantidades es generalmente difícil y complicada, y a veces imposible. Con frecuencia los valores calculados a partir de los datos espectroscópicos son mucho más precisos que los obtenidos por medidas térmicas directas, aún a pesar de las aproximaciones en el desarrollo de las expresiones estadísticas.

En nuestro caso, hemos llevado a cabo el cálculo de las magnitudes termodinámicas usuales, C_p/R , $(H-H_0)/RT$, $-(F-H_0)/RT$ y S/R , utilizando la aproximación RRHO (rotor rígido y oscilador armónico), y con el supuesto de que se trata de la muestra gaseosa comportándose como gas ideal a la presión de una atmósfera. El cálculo se ha llevado a cabo utilizando el programa THERMO, en la versión distribuida como QCPE 263 (77). No se han hecho modificaciones esenciales en el mismo, salvo las relativas a su implantación en un ordenador MICRO-VAX-II y la complementación con un subprograma gráfico, para la representación de los datos obtenidos. Este programa es capaz de aplicar y corregir los cálculos RRHO teniendo en cuenta los efectos de anarmonicidad (78), de distorsión centrífuga (79), interacción ro-vibracional, a través de las constantes α (78), efecto

cuántico azimutal (79), resonancia Fermi e interacciones de Coriolis (80).

- TIAZOL Y DERIVADOS.-

Para las contribuciones de rotación, se ha calculado las constantes rotacionales a partir de los momentos de inercia calculados en base a la geometría experimental, Tabla 21, como datos de entrada al programa, y que junto a las 18 frecuencias de vibración de la molécula de tiazol utilizadas se encuentran en la Tabla 16.

La multiplicidad del estado electrónico fundamental se ha tomado como $g_0 = 1$ y el número de simetría para una molécula C_s , se ha tomado como $\sigma = 1$, es decir, el número de posiciones indistinguibles en las cuales la molécula se puede convertir por una simple rotación rígida. El peso molecular calculado sobre la base del $^{12}C = 12.00$, fue $M = 84.998619$ (81).

La Tabla 16 y los gráficos 27 - 30 , presentan los resultados obtenidos para el tiazol, indicando las contribuciones vibracionales, rotacionales y traslacionales a las funciones totales en un rango de temperatura de 50 a 800°K. Es, sin embargo de destacar, que de este rango de temperatura, dada las características del programa y de las consideraciones del mismo, el rango de aplicabilidad es aquél en el que se encuentre la muestra como gas, considerado ideal, y como límite superior aquél en el que no se produzca la descomposición del mismo.

Es de destacar, tanto aquí como en los demás compuestos estudiados, que la contribución vibracional a la entropía es muy pequeña comparada a las otras contribuciones para temperaturas muy altas. De esta manera, un cálculo estadístico de la entropía es mucho menos dependiente de un dato vibracional determinado que, por ejemplo, la capacidad calorífica. Esto mismo es aplicable al cálculo de la energía libre o la entalpía del compuesto.

De igual manera, se han realizado los cálculos de las constantes rotacionales para todas las moléculas estudiadas, manteniendo en todos los cálculos un valor de $g_0 = 1$ y un número de simetría de $\sigma = 1$, dado que para todas las moléculas estudiadas, el grupo de simetría es asumido C_s . La Tabla 17 y las figuras 31 y 32, la Tabla 18 y las figuras 33 y 34, la Tabla 19 y las figuras 35 y 36, la Tabla 20 y las figuras 37 y 38, presentan y representan, respectivamente los cuatro compuestos estudiados, 2-aminotiazol, 2-amino-D₂-tiazol, ácido 2-carboxitiazol y tiazol-2-carboxilato.

Tabla 16.- Funciones termodinámicas del tiazol a diferentes temperaturas.

=====
 TIAZOL
 =====

LA MOLECULA ES ASIMETRICA		CONSTANTES ROTACIONALES		FUNDAMENTALES Y DEGENERACION		
SIGMA = 1		A =	0.112180	NO.	FRECUENCIA	DEGENERACION
PESO MOLECULAR = 84.998619		B =	0.184494	1	3135.7000	1
		C =	0.286206	2	3100.1001	1
				3	3060.1001	1
				4	1484.2000	1
				5	1382.8000	1
				6	1325.0000	1
				7	1268.9000	1
				8	1124.5000	1
				9	1042.2000	1
				10	888.2000	1
				11	867.5000	1
				12	809.4000	1
				13	795.4000	1
				14	756.2000	1
				15	722.0000	1
				16	611.8000	1
				17	605.3000	1
				18	468.4000	1

ESTE CALCULO USA LAS CONSTANTES FUNDAMENTALES

$N = 0.60221691E+24$, $K = 0.13806220E-15$, $H = 0.66261959E-26$, $C = 0.29979251E+11$

T	Cp/R	(H-Ho)/RT	-(F-Ho)/RT	S/R	
50.00	4.000263	3.998943	21.239195	25.238138	
	2.500000	2.500000	12.779027	15.279027	TRASLACION
	0.000263	0.000019	0.000001	0.000021	VIBRACION
	1.500000	1.498924	8.460166	9.959090	ROTACION
100.00	4.075688	4.009723	24.012653	28.022377	
	2.500000	2.500000	14.511895	17.011896	TRASLACION
	0.075688	0.010261	0.001425	0.011686	VIBRACION
	1.500000	1.499462	9.499332	10.998795	ROTACION
150.00	4.511440	4.091487	25.650290	29.741777	
	2.500000	2.500000	15.525558	18.025558	TRASLACION
	0.511440	0.091846	0.017385	0.109231	VIBRACION
	1.500000	1.499641	10.107347	11.606989	ROTACION
200.00	5.377810	4.297170	26.852373	31.149544	
	2.500000	2.500000	16.244762	18.744762	TRASLACION
	1.377810	0.297439	0.068830	0.366269	VIBRACION
	1.500000	1.499731	10.538779	12.038510	ROTACION
250.00	6.506269	4.623460	27.844330	32.467789	
	2.500000	2.500000	16.802622	19.302622	TRASLACION
	2.506269	0.623675	0.168267	0.791941	VIBRACION
	1.500000	1.499785	10.873441	12.373225	ROTACION
300.00	7.715305	5.037876	28.722860	33.760738	
	2.500000	2.500000	17.258427	19.758427	TRASLACION
	3.715305	1.038055	0.317546	1.355601	VIBRACION
	1.500000	1.499821	11.146887	12.646708	ROTACION
350.00	8.888781	5.505057	29.534058	35.039116	
	2.500000	2.500000	17.643803	20.143803	TRASLACION
	4.888780	1.505210	0.512169	2.017379	VIBRACION
	1.500000	1.499846	11.378086	12.877933	ROTACION

Tabla 16.- (Continuación).

400.00	9.968943	5.996663	30.301104	36.297768	
	2.500000	2.500000	17.977631	20.477631	TRASLACION
	5.968942	1.996797	0.745107	2.741904	VIBRACION
	1.500000	1.499866	11.578364	13.078230	ROTACION
450.00	10.935637	6.492804	31.036083	37.528889	
	2.500000	2.500000	18.272089	20.772089	TRASLACION
	6.935637	2.492923	1.008969	3.501893	VIBRACION
	1.500000	1.499880	11.755024	13.254905	ROTACION
500.00	11.789479	6.980686	31.745531	38.726215	
	2.500000	2.500000	18.535490	21.035490	TRASLACION
	7.789479	2.980793	1.296987	4.277781	VIBRACION
	1.500000	1.499892	11.913054	13.412946	ROTACION
550.00	12.540737	7.452724	32.433147	39.885872	
	2.500000	2.500000	18.773766	21.273766	TRASLACION
	8.540737	3.452822	1.603370	5.056192	VIBRACION
	1.500000	1.499902	12.056009	13.555911	ROTACION
600.00	13.202886	7.904886	33.101158	41.006046	
	2.500000	2.500000	18.991295	21.491295	TRASLACION
	9.202886	3.904976	1.923344	5.828320	VIBRACION
	1.500000	1.499910	12.186518	13.686428	ROTACION
650.00	13.789275	8.335423	33.751034	42.086456	
	2.500000	2.500000	19.191402	21.691402	TRASLACION
	9.789275	4.335506	2.253056	6.588562	VIBRACION
	1.500000	1.499917	12.306575	13.806492	ROTACION
700.00	14.311721	8.743992	34.383842	43.127834	
	2.500000	2.500000	19.376671	21.876671	TRASLACION
	10.311721	4.744069	2.589438	7.333508	VIBRACION
	1.500000	1.499923	12.417730	13.917653	ROTACION
750.00	14.780108	9.131063	35.000435	44.131496	
	2.500000	2.500000	19.549154	22.049154	TRASLACION
	10.780108	5.131135	2.930065	8.061200	VIBRACION
	1.500000	1.499928	12.521214	14.021143	ROTACION
800.00	15.202481	9.497549	35.601543	45.099094	
	2.500000	2.500000	19.710499	22.210499	TRASLACION
	11.202481	5.497616	3.273028	8.770644	VIBRACION
	1.500000	1.499933	12.618018	14.117951	ROTACION

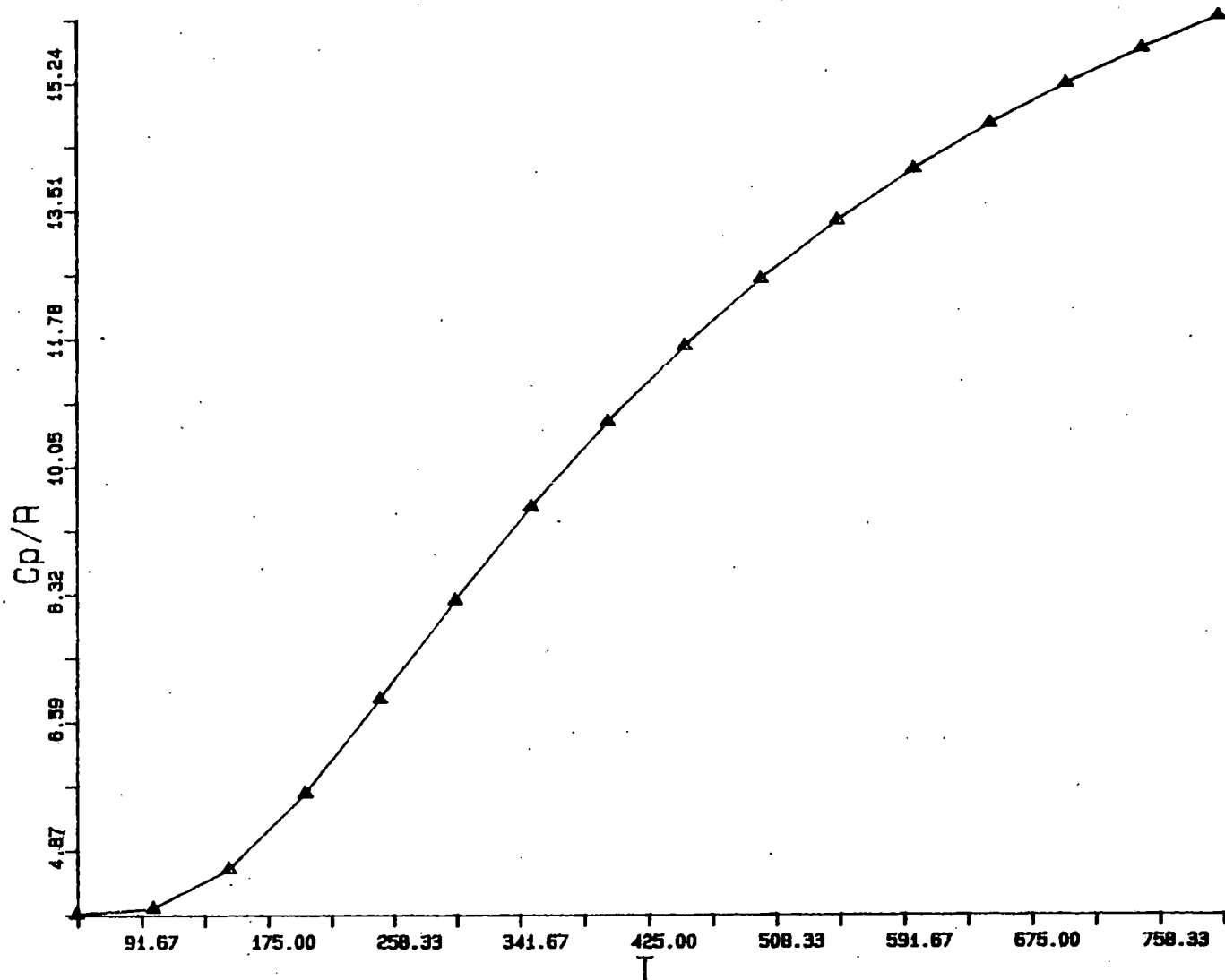


Fig. 27.- Dependencia de la capacidad calorífica con la temperatura para el Tiazol.

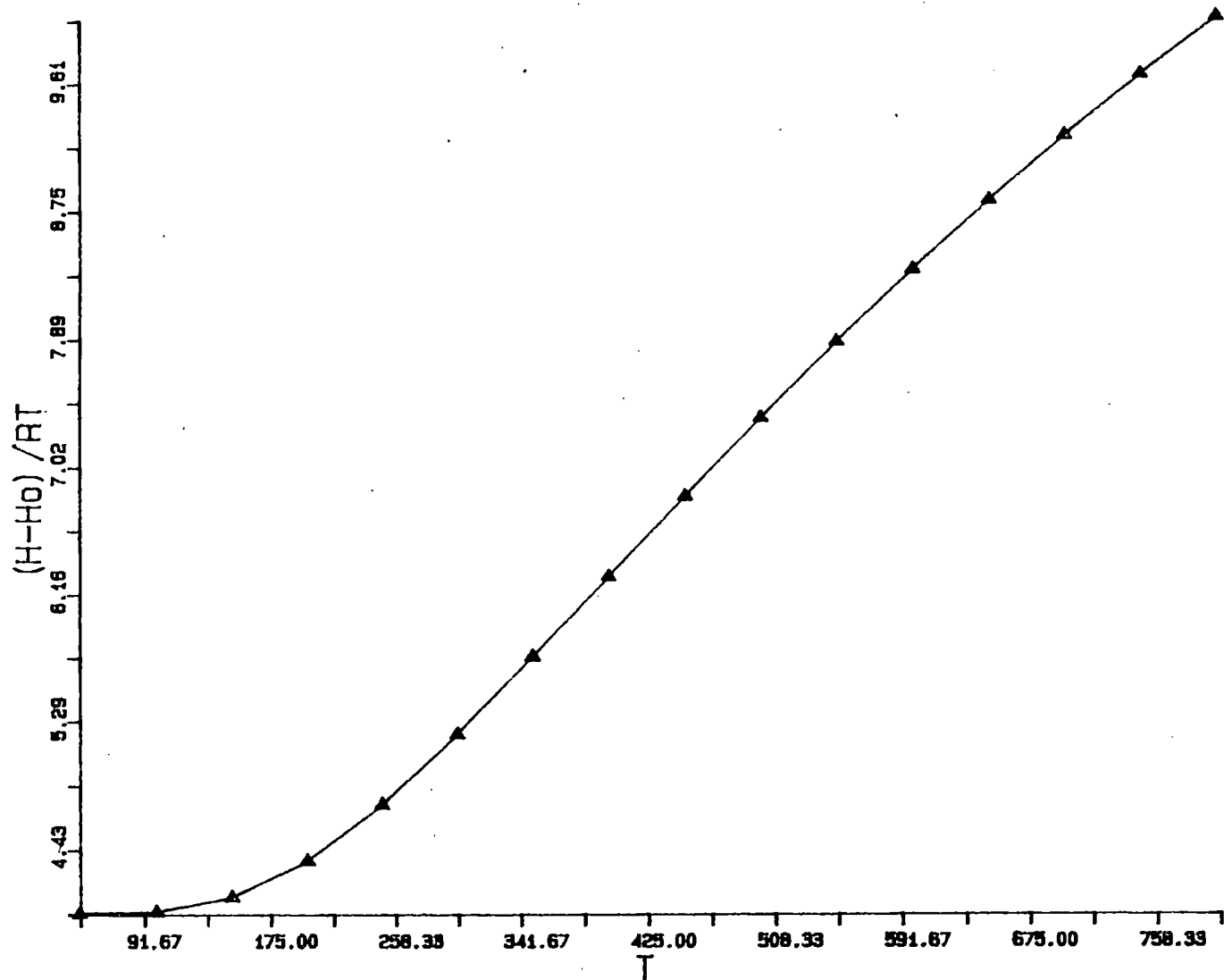


Fig. 28.- Dependencia de la entalpía con la temperatura para el Tiazol.

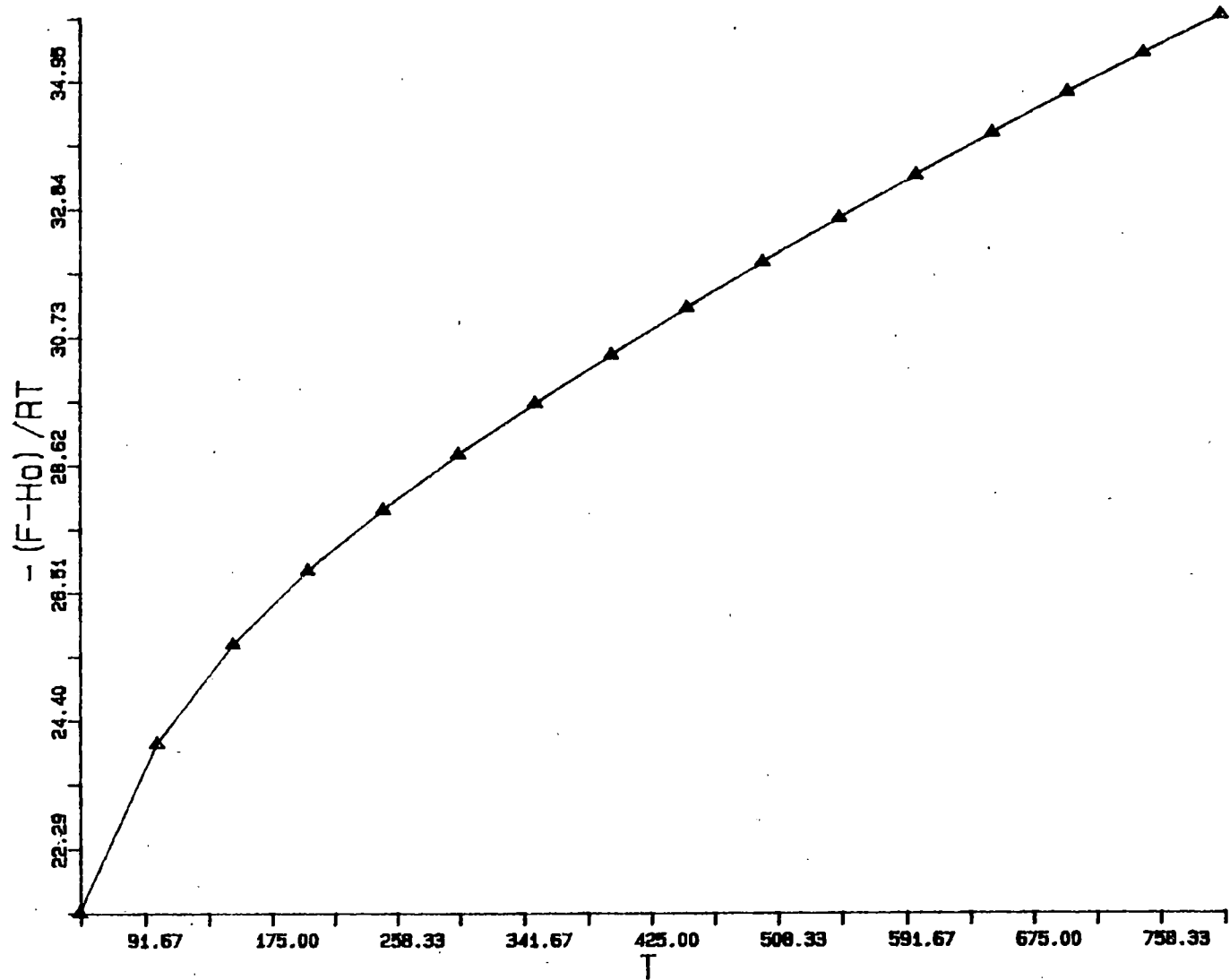


Fig. 29.- Dependencia de la energía libre con la temperatura en el Tiazol.

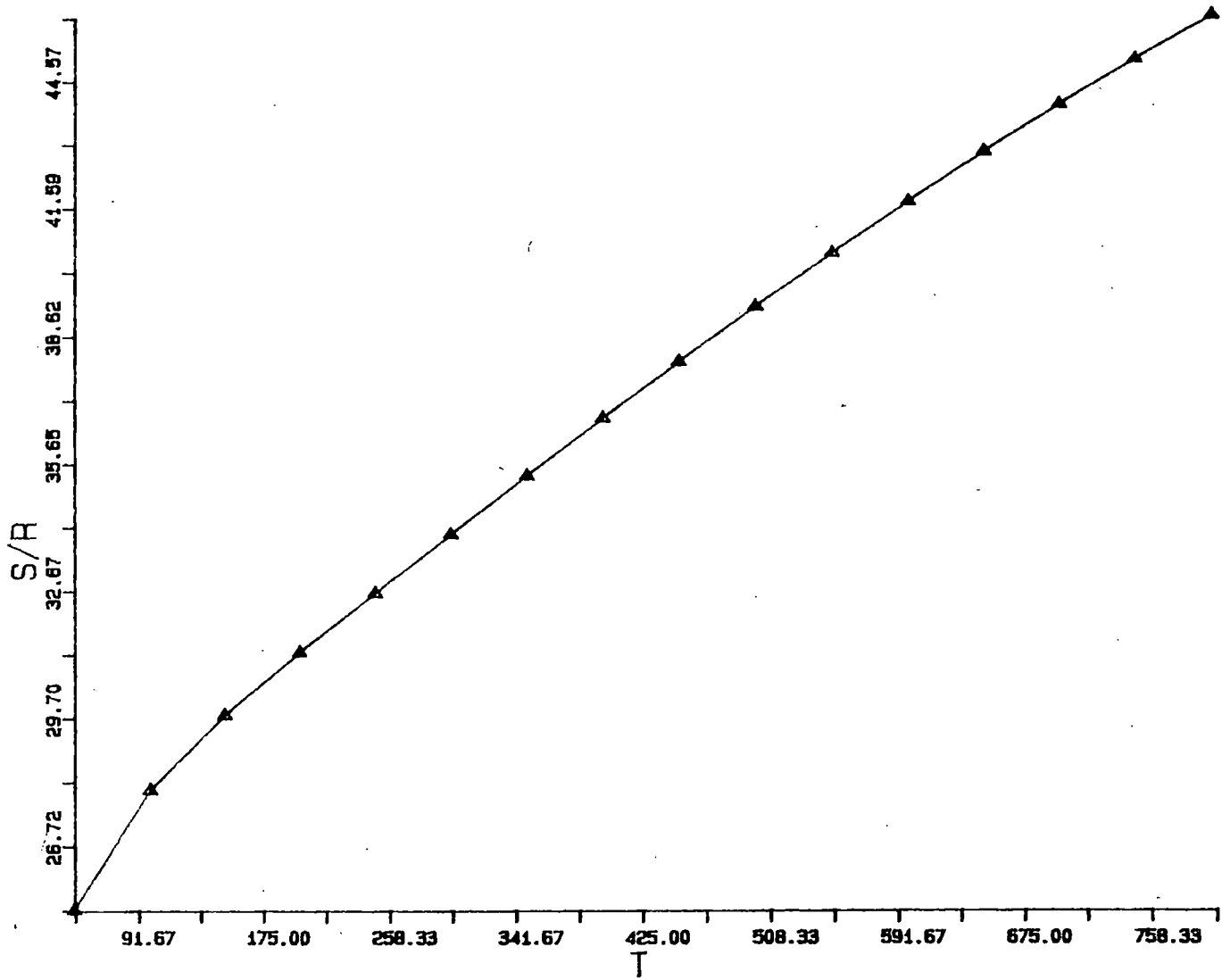


Fig. 30.- Dependencia de la entropía con la temperatura en el Tiazol.

Tabla 17.- Funciones termodinámicas del 2-aminotiazol a diferentes temperaturas.

=====
2-AMINOTIAZOL
=====

LA MOLECULA ES ASIMETRICA

CONSTANTES ROTACIONALES

FUNDAMENTALES Y DEGENERACION

SIGMA = 1
PESO MOLECULAR = 100.009506

A = 0.070328
B = 0.114499
C = 0.182301

NO.	FRECUENCIA	DEGENERACION
1	3484.7000	1
2	3384.8999	1
3	3120.7000	1
4	3086.8999	1
5	1629.6000	1
6	1498.9000	1
7	1361.1000	1
8	1326.7000	1
9	1276.7000	1
10	1206.0000	1
11	1073.0000	1
12	1033.0000	1
13	883.9000	1
14	864.7000	1
15	804.0000	1
16	760.4000	1
17	694.6000	1
18	677.0000	1
19	645.9000	1
20	567.0000	1
21	516.2000	1
22	469.6000	1
23	398.4000	1
24	259.0000	1

ESTE CALCULO USA LAS CONSTANTES FUNDAMENTALES

N = 0.60221691E+24, K = 0.13806220E-15, H = 0.66261959E-26, C = 0.29979251E+11

T	Cp/R	(H-Ho)/RT	-(F-Ho)/RT	S/R	
50.00	4.033966	4.003793	22.180840	26.184633	
	2.500000	2.500000	13.022972	15.522972	TRASLACION
	0.033966	0.004468	0.000592	0.005060	VIBRACION
	1.500000	1.499325	9.157275	10.656601	ROTACION
100.00	4.586043	4.127134	24.982382	29.109516	
	2.500000	2.500000	14.755840	17.255840	TRASLACION
	0.586043	0.127471	0.029891	0.157362	VIBRACION
	1.500000	1.499663	10.196650	11.696312	ROTACION
150.00	5.787544	4.465026	26.712526	31.177553	
	2.500000	2.500000	15.769503	18.269503	TRASLACION
	1.787544	0.465251	0.138291	0.603541	VIBRACION
	1.500000	1.499775	10.804732	12.304507	ROTACION
200.00	7.383564	4.990200	28.065182	33.055382	
	2.500000	2.500000	16.488708	18.988708	TRASLACION
	3.383564	0.990368	0.340275	1.330643	VIBRACION
	1.500000	1.499831	11.236198	12.736030	ROTACION
250.00	9.097673	5.640022	29.246792	34.886814	
	2.500000	2.500000	17.046568	19.546568	TRASLACION
	5.097673	1.640157	0.629344	2.269501	VIBRACION
	1.500000	1.499865	11.570879	13.070745	ROTACION
300.00	10.765333	6.356622	30.337776	36.694397	
	2.500000	2.500000	17.502371	20.002371	TRASLACION
	6.765333	2.356734	0.991066	3.347800	VIBRACION
	1.500000	1.499888	11.844338	13.344226	ROTACION

Tabla 17.- (Continuación).

350.00	12.307633	7.098354	31.373234	38.471588	TRASLACION VIBRACION ROTACION
	2.500000	2.500000	17.887747	20.387747	
	8.307633	3.098450	1.409939	4.508389	
	1.500000	1.499904	12.075548	13.575452	
400.00	13.693752	7.837831	32.369499	40.207329	TRASLACION VIBRACION ROTACION
	2.500000	2.500000	18.221577	20.721577	
	9.693752	3.837915	1.872088	5.710003	
	1.500000	1.499916	12.275833	13.775749	
450.00	14.919889	8.558055	33.334492	41.892548	TRASLACION VIBRACION ROTACION
	2.500000	2.500000	18.516033	21.016033	
	10.919889	4.558130	2.365959	6.924090	
	1.500000	1.499925	12.452499	13.952424	
500.00	15.996837	9.249263	34.272232	43.521496	TRASLACION VIBRACION ROTACION
	2.500000	2.500000	18.779436	21.279436	
	11.996837	5.249330	2.882262	8.131592	
	1.500000	1.499933	12.610533	14.110465	
550.00	16.941916	9.906564	35.184887	45.091450	TRASLACION VIBRACION ROTACION
	2.500000	2.500000	19.017712	21.517712	
	12.941915	5.906625	3.413682	9.320307	
	1.500000	1.499939	12.753491	14.253430	
600.00	17.773998	10.528234	36.073780	46.602016	TRASLACION VIBRACION ROTACION
	2.500000	2.500000	19.235239	21.735239	
	13.773997	6.528290	3.954538	10.482829	
	1.500000	1.499944	12.884004	14.383947	
650.00	18.510790	11.114497	36.939873	48.054371	TRASLACION VIBRACION ROTACION
	2.500000	2.500000	19.435347	21.935347	
	14.510789	7.114549	4.500463	11.615012	
	1.500000	1.499948	13.004063	14.504011	
700.00	19.167658	11.666698	37.783958	49.450657	TRASLACION VIBRACION ROTACION
	2.500000	2.500000	19.620615	22.120615	
	15.167657	7.666746	5.048121	12.714868	
	1.500000	1.499952	13.115221	14.615173	
750.00	19.757345	12.186761	38.606789	50.793549	TRASLACION VIBRACION ROTACION
	2.500000	2.500000	19.793098	22.293098	
	15.757345	8.186806	5.594985	13.781791	
	1.500000	1.499955	13.218707	14.718662	
800.00	20.290171	12.676846	39.409103	52.085949	TRASLACION VIBRACION ROTACION
	2.500000	2.500000	19.954443	22.454443	
	16.290171	8.676888	6.139149	14.816037	
	1.500000	1.499958	13.315512	14.815470	

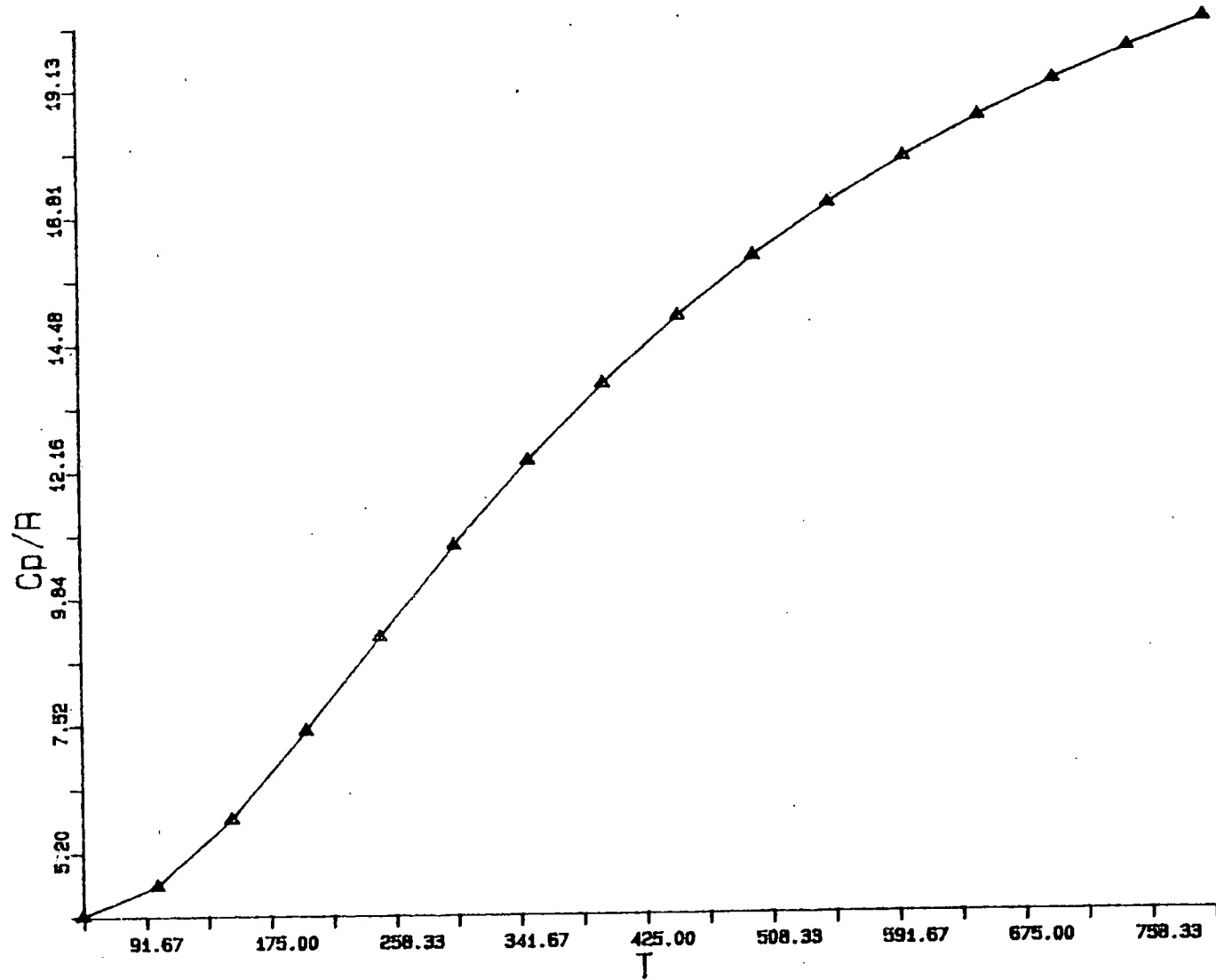


Fig. 31.- Variación de la capacidad calorífica con la temperatura en el 2-aminotiazol.

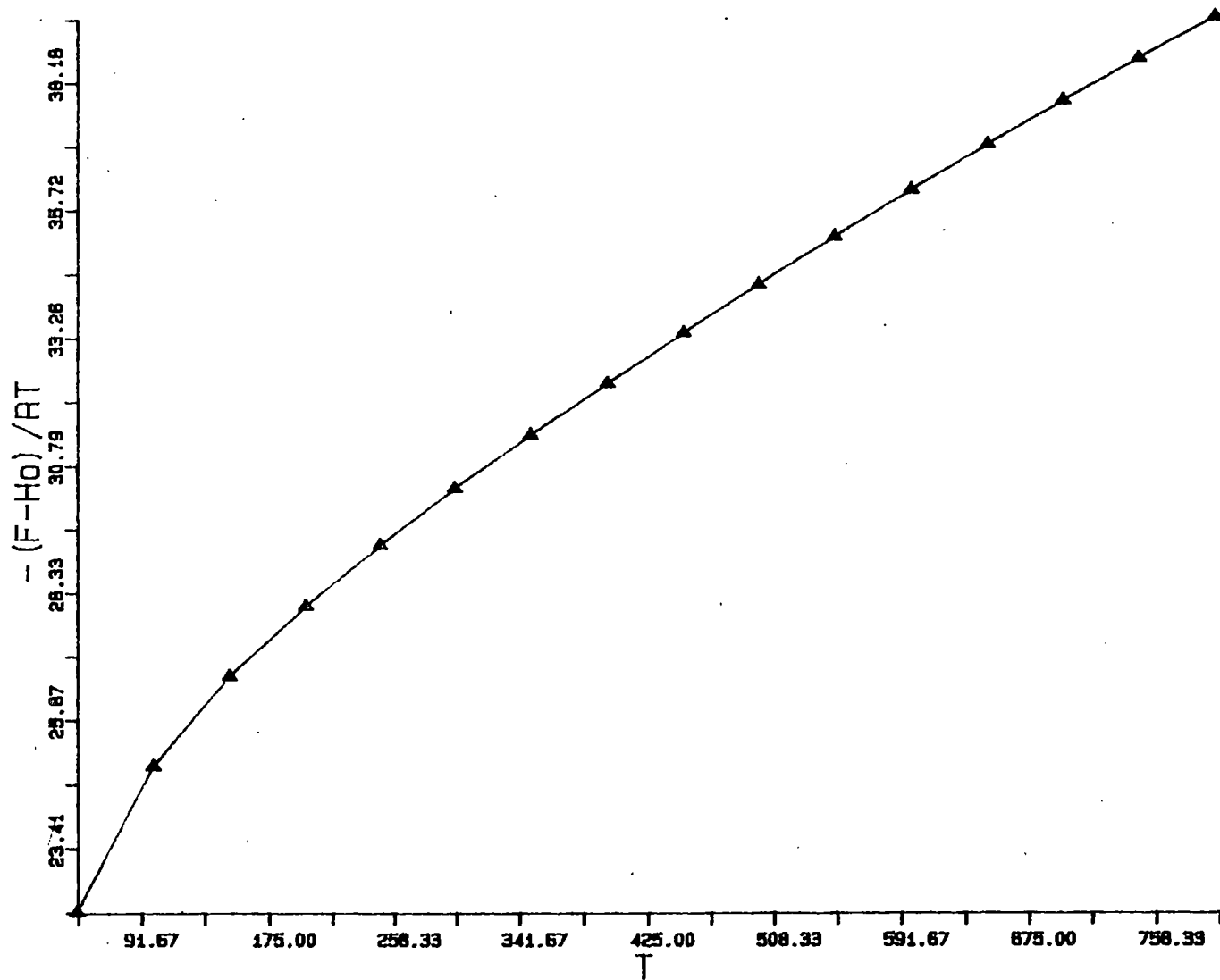


Fig. 32.- Variación de la energía libre con la temperatura en el 2-aminotiazol.

Tabla 18.- Funciones termodinámicas del 2-amino-D₂-tiazol
a diferentes temperaturas.

=====
2-AMINO-D₂-TIAZOL
=====

LA MOLECULA ES ASIMETRICA	CONSTANTES ROTACIONALES	FUNDAMENTALES Y DEGENERACION
SIGMA = 1	A = 0.066222	NO. FRECUENCIA DEGENERACION
PESO MOLECULAR = 102.021858	B = 0.104812	1 3123.3000 1
	C = 0.179864	2 3087.1001 1
		3 2575.3999 1
		4 2472.2000 1
		5 1494.5000 1
		6 1358.8000 1
		7 1323.8000 1
		8 1226.8000 1
		9 1203.4000 1
		10 1171.6000 1
		11 1059.9000 1
		12 784.6000 1
		13 883.7000 1
		14 868.1000 1
		15 803.2000 1
		16 756.8000 1
		17 686.4000 1
		18 677.0000 1
		19 615.8000 1
		20 534.1000 1
		21 516.2000 1
		22 467.9000 1
		23 281.8000 1
		24 241.0000 1

ESTE CALCULO USA LAS CONSTANTES FUNDAMENTALES

N = 0.60221691E+24, K = 0.13806220E-15, H = 0.66261959E-26, C = 0.29979251E+11

T	Cp/R	(H-Ho)/RT	-(F-Ho)/RT	S/R	
50.00	4.065181	4.008261	22.292318	26.300579	
	2.500000	2.500000	13.052855	15.552855	TRASLACION
	0.065181	0.008897	0.001222	0.010118	VIBRACION
	1.500000	1.499365	9.238241	10.737606	ROTACION
100.00	4.830007	4.199260	25.114164	29.313425	
	2.500000	2.500000	14.785723	17.285723	TRASLACION
	0.830006	0.199577	0.050806	0.250383	VIBRACION
	1.500000	1.499682	10.277635	11.777317	ROTACION
150.00	6.108199	4.610975	26.888491	31.499466	
	2.500000	2.500000	15.799385	18.299385	TRASLACION
	2.108199	0.611187	0.203381	0.814568	VIBRACION
	1.500000	1.499788	10.885725	12.385513	ROTACION
200.00	7.710893	5.181018	28.289860	33.470879	
	2.500000	2.500000	16.518591	19.018591	TRASLACION
	3.710893	1.181176	0.454073	1.635250	VIBRACION
	1.500000	1.499841	11.317196	12.817038	ROTACION
250.00	9.434359	5.858844	29.517252	35.376095	
	2.500000	2.500000	17.076450	19.576450	TRASLACION
	5.434358	1.858971	0.788923	2.647893	VIBRACION
	1.500000	1.499873	11.651878	13.151752	ROTACION
300.00	11.123719	6.596773	30.650074	37.246845	
	2.500000	2.500000	17.532253	20.032253	TRASLACION
	7.123719	2.596879	1.192482	3.789361	VIBRACION
	1.500000	1.499894	11.925339	13.425233	ROTACION
350.00	12.692266	7.357261	31.723984	39.081245	
	2.500000	2.500000	17.917629	20.417629	TRASLACION
	8.692266	3.357352	1.649804	5.007156	VIBRACION
	1.500000	1.499909	12.156549	13.656459	ROTACION

Tabla 18.- (Continuación).

400.00	14.103812	8.114061	32.755966	40.870029	TRASLACION VIBRACION ROTACION
	2.500000	2.500000	18.251459	20.751459	
	10.103812	4.114141	2.147670	6.261811	
	1.500000	1.499921	12.356835	13.856756	
450.00	15.353683	8.850487	33.754436	42.604923	TRASLACION VIBRACION ROTACION
	2.500000	2.500000	18.545916	21.045916	
	11.353683	4.850557	2.675020	7.525578	
	1.500000	1.499929	12.533502	14.033431	
500.00	16.453579	9.556980	34.723785	44.280766	TRASLACION VIBRACION ROTACION
	2.500000	2.500000	18.809319	21.309319	
	12.453578	5.557044	3.222932	8.779975	
	1.500000	1.499936	12.691536	14.191472	
550.00	17.421535	10.228868	35.666458	45.895329	TRASLACION VIBRACION ROTACION
	2.500000	2.500000	19.047594	21.547594	
	13.421535	6.228926	3.784369	10.013295	
	1.500000	1.499942	12.834496	14.334438	
600.00	18.276369	10.864599	36.584007	47.448608	TRASLACION VIBRACION ROTACION
	2.500000	2.500000	19.265121	21.765121	
	14.276369	6.864652	4.353876	11.218528	
	1.500000	1.499947	12.965008	14.464955	
650.00	19.035126	11.464485	37.477562	48.942047	TRASLACION VIBRACION ROTACION
	2.500000	2.500000	19.465229	21.965229	
	15.035126	7.464533	4.927265	12.391798	
	1.500000	1.499951	13.085067	14.585018	
700.00	19.712269	12.029876	38.348068	50.377945	TRASLACION VIBRACION ROTACION
	2.500000	2.500000	19.650497	22.150497	
	15.712269	8.029922	5.501345	13.531266	
	1.500000	1.499955	13.196225	14.696179	
750.00	20.319696	12.562641	39.196392	51.759033	TRASLACION VIBRACION ROTACION
	2.500000	2.500000	19.822981	22.322981	
	16.319696	8.562683	6.073700	14.636384	
	1.500000	1.499958	13.299711	14.799669	
800.00	20.867109	13.064853	40.023357	53.088211	TRASLACION VIBRACION ROTACION
	2.500000	2.500000	19.984325	22.484325	
	16.867109	9.064893	6.642513	15.707406	
	1.500000	1.499960	13.396517	14.896477	

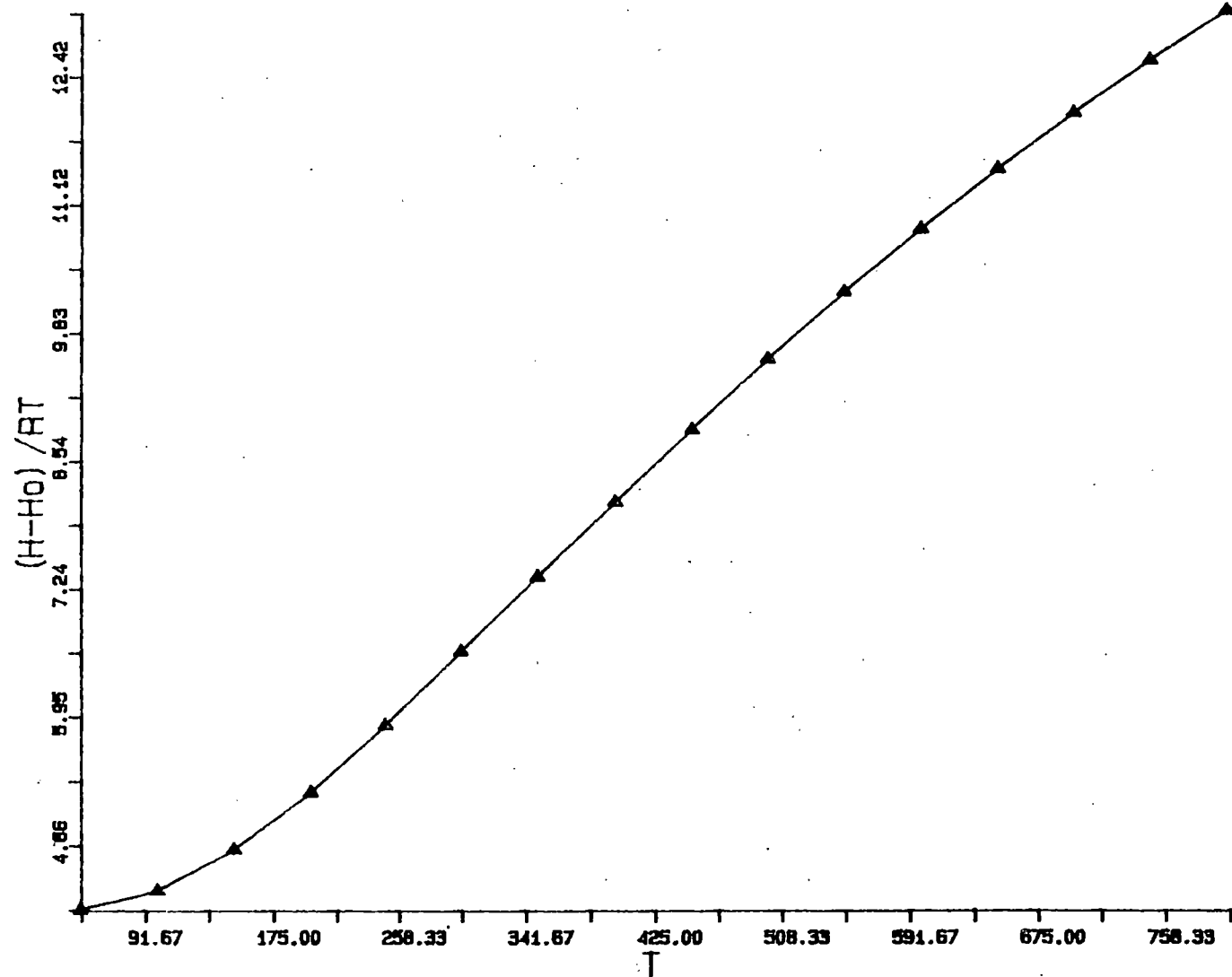


Fig. 33.- Variación de la entalpía con la temperatura en el 2-amino-D₂-tiazol.

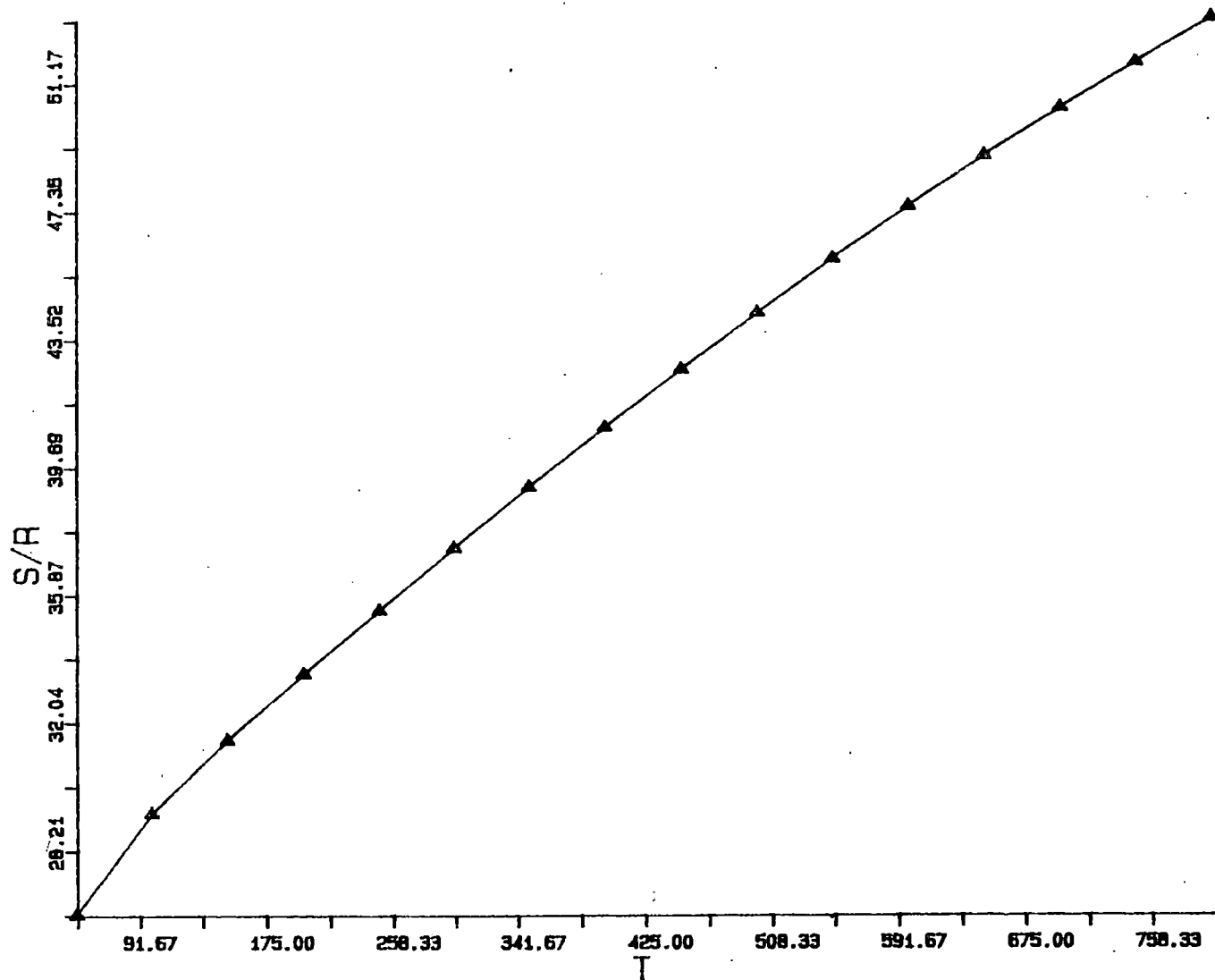


Fig. 34.- Variación de la entropía con la temperatura en el 2-amino-D₂-tiazol.

Tabla 19.- Funciones termodinámicas del 2-carboxitiazol
a diferentes temperaturas.

=====
2-CARBOXITIAZOL
=====

LA MOLECULA ES ASIMETRICA	CONSTANTES ROTACIONALES	FUNDAMENTALES Y DEGENERACION
SIGMA = 1 PESO MOLECULAR = 128.988434	A = 0.037723 B = 0.054128 C = 0.124469	NO. FRECUENCIA DEGENERACION
		1 3126.5000 1
		2 3109.8999 1
		3 2700.0000 1
		4 1735.6000 1
		5 1491.3000 1
		6 1436.7000 1
		7 1398.4000 1
		8 1320.4000 1
		9 1273.1000 1
		10 1152.7000 1
		11 1124.8000 1
		12 1064.3000 1
		13 991.8000 1
		14 899.9000 1
		15 865.5000 1
		16 788.6000 1
		17 776.5000 1
		18 765.5000 1
		19 755.8000 1
		20 665.8000 1
		21 655.4000 1
		22 610.3000 1
		23 479.4000 1
		24 461.4000 1
		25 391.2000 1
		26 239.6000 1
		27 135.0000 1

ESTE CALCULO USA LAS CONSTANTES FUNDAMENTALES

$N = 0.60221691E+24$, $K = 0.13806220E-15$, $H = 0.66261959E-26$, $C = 0.29979251E+11$

T	Cp/R	(H-Ho)/RT	-(F-Ho)/RT	S/R	
50.00	4.373705	4.088325	23.460268	27.548594	
	2.500000	2.500000	13.404658	15.904658	TRASLACION
	0.373705	0.088687	0.021794	0.110481	VIBRACION
	1.500000	1.499638	10.033815	11.533454	ROTACION
100.00	5.395319	4.477717	26.404245	30.881962	
	2.500000	2.500000	15.137527	17.637527	TRASLACION
	1.395319	0.477898	0.193369	0.671267	VIBRACION
	1.500000	1.499819	11.073350	12.573169	ROTACION
150.00	6.753558	4.998204	28.313955	33.312160	
	2.500000	2.500000	16.151190	18.651190	TRASLACION
	2.753557	0.998324	0.481279	1.479604	VIBRACION
	1.500000	1.499879	11.681485	13.181365	ROTACION
200.00	8.478521	5.646821	29.837725	35.484547	
	2.500000	2.500000	16.870394	19.370394	TRASLACION
	4.478521	1.646912	0.854353	2.501265	VIBRACION
	1.500000	1.499910	12.112978	13.612887	ROTACION
250.00	10.375543	6.401700	31.177256	37.578957	
	2.500000	2.500000	17.428253	19.928253	TRASLACION
	6.375542	2.401773	1.301326	3.703099	VIBRACION
	1.500000	1.499928	12.447675	13.947602	ROTACION
300.00	12.266484	7.222580	32.416286	39.638866	
	2.500000	2.500000	17.884058	20.384058	TRASLACION
	8.266484	3.222640	1.811083	5.033723	VIBRACION
	1.500000	1.499940	12.721145	14.221085	ROTACION

Tabla 19.- (Continuación).

350.00	14.045433	8.071931	33.593273	41.665203	TRASLACION VIBRACION ROTACION
	2.500000	2.500000	18.269434	20.769434	
	10.045433	4.071982	2.371476	6.443458	
	1.500000	1.499948	12.952362	14.452311	
400.00	15.663177	8.921528	34.726711	43.648239	TRASLACION VIBRACION ROTACION
	2.500000	2.500000	18.603262	21.103262	
	11.663177	4.921573	2.970794	7.892367	
	1.500000	1.499955	13.152653	14.652608	
450.00	17.106243	9.752381	35.825737	45.578117	TRASLACION VIBRACION ROTACION
	2.500000	2.500000	18.897720	21.397720	
	13.106243	5.752421	3.598694	9.351115	
	1.500000	1.499960	13.329323	14.829283	
500.00	18.381025	10.552851	36.894985	47.447838	TRASLACION VIBRACION ROTACION
	2.500000	2.500000	19.161121	21.661121	
	14.381024	6.552887	4.246501	10.799389	
	1.500000	1.499964	13.487360	14.987324	
550.00	19.503214	11.316599	37.936901	49.253502	TRASLACION VIBRACION ROTACION
	2.500000	2.500000	19.399397	21.899397	
	15.503214	7.316631	4.907183	12.223814	
	1.500000	1.499967	13.630322	15.130289	
600.00	20.491482	12.040858	38.952919	50.993778	TRASLACION VIBRACION ROTACION
	2.500000	2.500000	19.616926	22.116926	
	16.491482	8.040889	5.575156	13.616045	
	1.500000	1.499970	13.760837	15.260806	
650.00	21.364143	12.725156	39.943989	52.669144	TRASLACION VIBRACION ROTACION
	2.500000	2.500000	19.817034	22.317034	
	17.364143	8.725183	6.246056	14.971240	
	1.500000	1.499972	13.880898	15.380870	
700.00	22.137665	13.370399	40.910870	54.281269	TRASLACION VIBRACION ROTACION
	2.500000	2.500000	20.002302	22.502302	
	18.137665	9.370424	6.916512	16.286936	
	1.500000	1.499974	13.992057	15.492031	
750.00	22.826220	13.978271	41.854275	55.832546	TRASLACION VIBRACION ROTACION
	2.500000	2.500000	20.174786	22.674786	
	18.826220	9.978294	7.583942	17.562237	
	1.500000	1.499976	14.095545	15.595521	
800.00	23.441738	14.550856	42.774872	57.325729	TRASLACION VIBRACION ROTACION
	2.500000	2.500000	20.336130	22.836130	
	19.441738	10.550879	8.246388	18.797268	
	1.500000	1.499977	14.192351	15.692328	

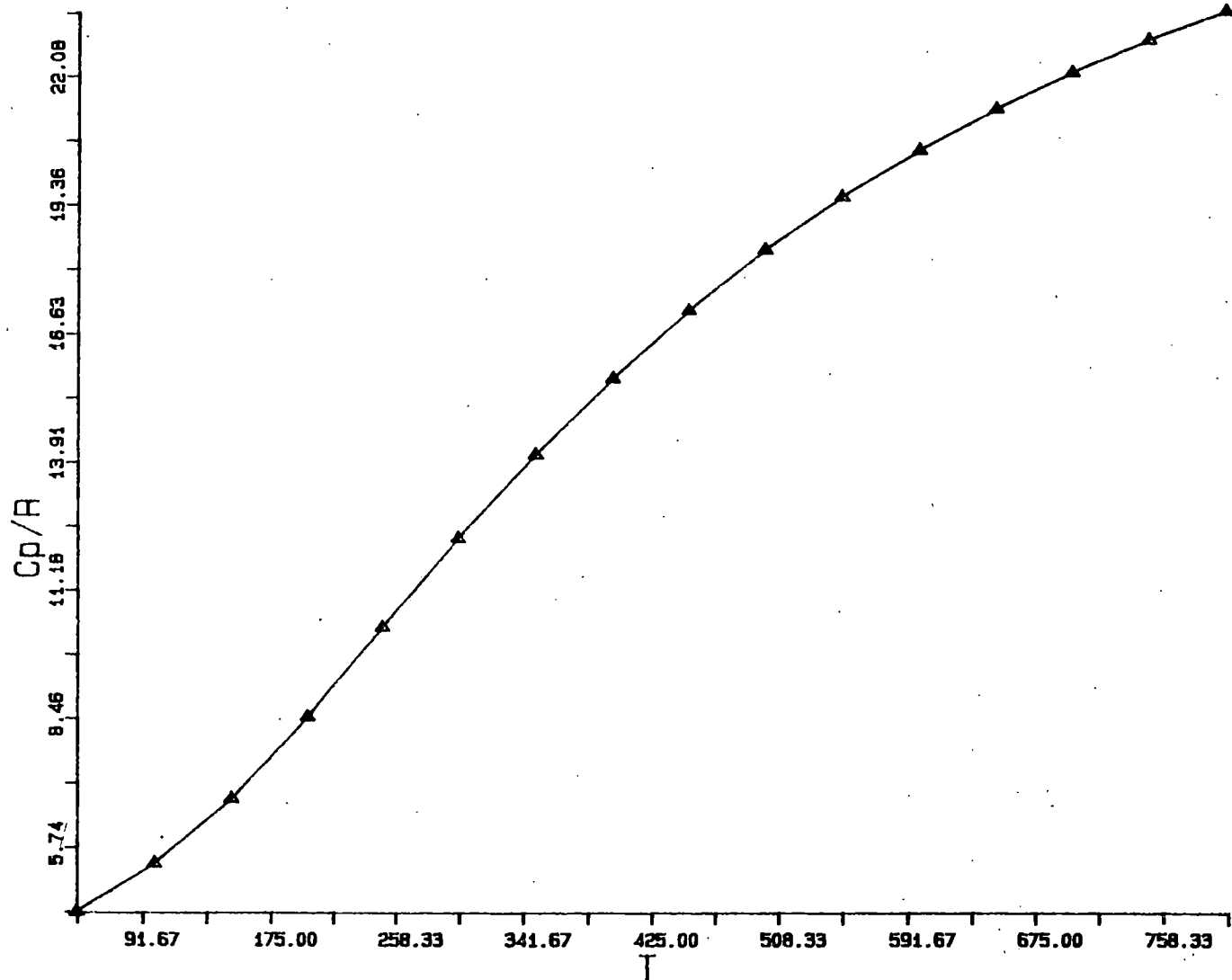


Fig. 35.- Variación de la capacidad calorífica con la temperatura en el 2-carboxitiazol.

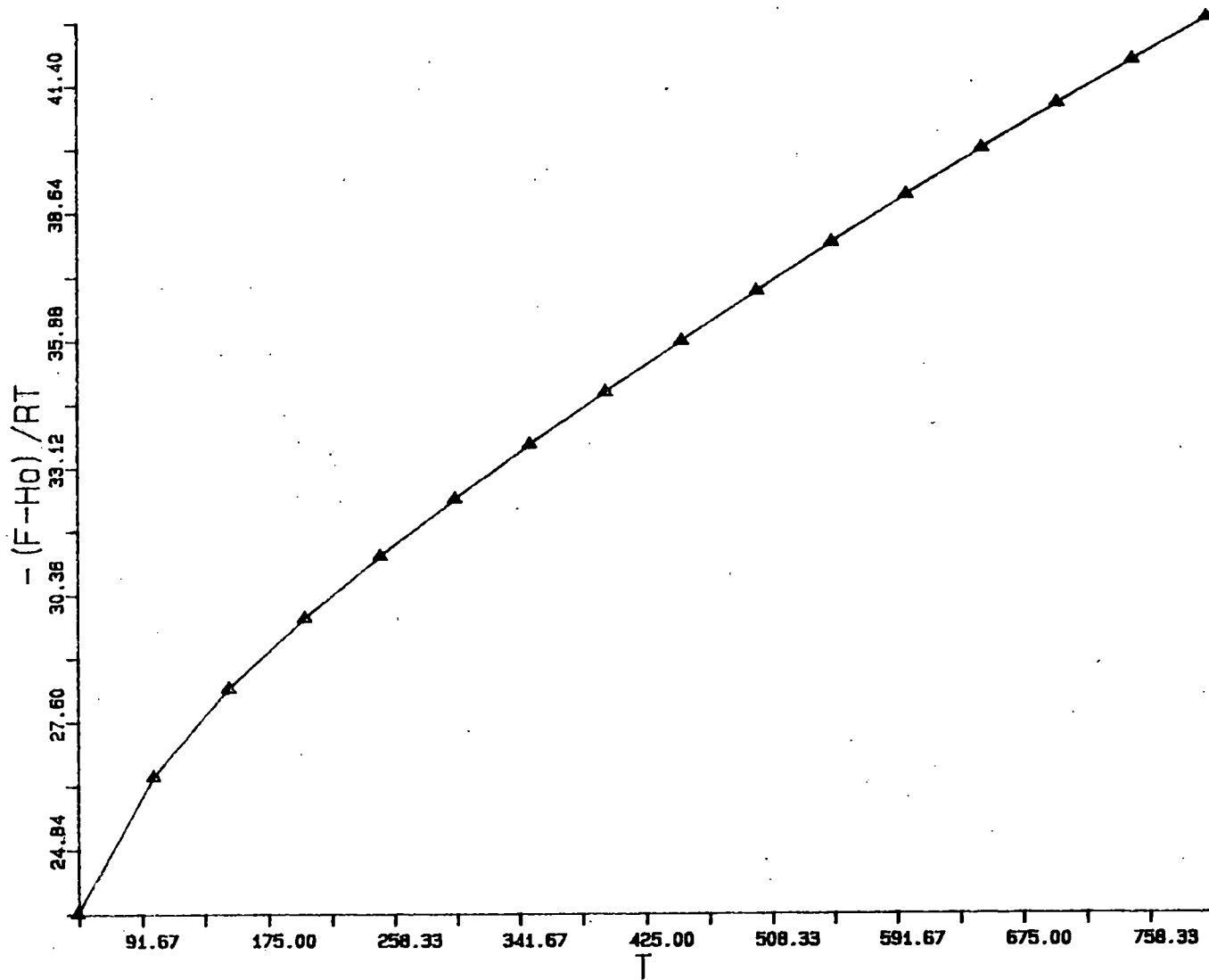


Fig. 36.- Variación de la energía libre con la temperatura en el 2-carboxitiazol.

Tabla 20.- Funciones termodinámicas del tiazol-2-carboxilato a diferentes temperaturas.

=====
 TIAZOL-2-CARBOXILATO
 =====

LA MOLECULA ES ASIMETRICA	CONSTANTES ROTACIONALES	FUNDAMENTALES Y DEGENERACION
SIGMA = 1 PESO MOLECULAR = 127.980614	A = 0.038324 B = 0.054551 C = 0.124469	NO. FRECUENCIA DEGENERACION
		1 3120.0000 1
		2 3082.8000 1
		3 1645.5000 1
		4 1495.1000 1
		5 1416.3000 1
		6 1362.1000 1
		7 1314.6000 1
		8 1159.8000 1
		9 1096.7000 1
		10 1050.5000 1
		11 890.2000 1
		12 884.0000 1
		13 797.2000 1
		14 792.2000 1
		15 772.0000 1
		16 721.3000 1
		17 655.8000 1
		18 655.0000 1
		19 602.1000 1
		20 490.9000 1
		21 464.2000 1
		22 390.1000 1
		23 247.0000 1
		24 145.0000 1

ESTE CALCULO USA LAS CONSTANTES FUNDAMENTALES

N = 0.60221691E+24, K = 0.13806220E-15, H = 0.66261959E-26, C = 0.29979251E+11

T	Cp/R	(H-Ho)/RT	-(F-Ho)/RT	S/R	
50.00	4.320348	4.070952	23.431286	27.502239	
	2.500000	2.500000	13.392893	15.892893	TRASLACION
	0.320348	0.071320	0.016367	0.087687	VIBRACION
	1.500000	1.499632	10.022025	11.521658	ROTACION
100.00	5.338567	4.439065	26.355082	30.794146	
	2.500000	2.500000	15.125761	17.625761	TRASLACION
	1.338567	0.439248	0.167763	0.607011	VIBRACION
	1.500000	1.499816	11.061557	12.561373	ROTACION
150.00	6.709692	4.956013	28.248165	33.204178	
	2.500000	2.500000	16.139423	18.639423	TRASLACION
	2.709692	0.956136	0.439048	1.395184	VIBRACION
	1.500000	1.499877	11.669692	13.169570	ROTACION
200.00	8.414352	5.602724	29.759644	35.362370	
	2.500000	2.500000	16.858627	19.358627	TRASLACION
	4.414352	1.602816	0.799831	2.402647	VIBRACION
	1.500000	1.499908	12.101184	13.601092	ROTACION
250.00	10.237317	6.347059	31.088417	37.435474	
	2.500000	2.500000	17.416487	19.916487	TRASLACION
	6.237317	2.347132	1.236050	3.583182	VIBRACION
	1.500000	1.499926	12.435881	13.935807	ROTACION
300.00	12.010538	7.144667	32.315628	39.460297	
	2.500000	2.500000	17.872292	20.372292	TRASLACION
	8.010538	3.144728	1.733986	4.878714	VIBRACION
	1.500000	1.499939	12.709351	14.209290	ROTACION
350.00	13.647686	7.958634	33.478088	41.436722	
	2.500000	2.500000	18.257668	20.757668	TRASLACION
	9.647686	3.958687	2.279852	6.238539	VIBRACION
	1.500000	1.499948	12.940568	14.440516	ROTACION

Tabla 20.- (Continuación).

400.00	15.115245	8.763316	34.593555	43.356873	TRASLACION VIBRACION ROTACION
	2.500000	2.500000	18.591496	21.091496	
	11.115245	4.763362	2.861200	7.624562	
	1.500000	1.499954	13.140859	14.640813	
450.00	16.409086	9.542541	35.671021	45.213562	TRASLACION VIBRACION ROTACION
	2.500000	2.500000	18.885954	21.385954	
	12.409086	5.542581	3.467537	9.010118	
	1.500000	1.499959	13.317529	14.817488	
500.00	17.540224	10.287041	36.715290	47.002331	TRASLACION VIBRACION ROTACION
	2.500000	2.500000	19.149355	21.649355	
	13.540223	6.287076	4.090368	10.377445	
	1.500000	1.499963	13.475566	14.975530	
550.00	18.526258	10.992267	37.729145	48.721413	TRASLACION VIBRACION ROTACION
	2.500000	2.500000	19.387630	21.887630	
	14.526258	6.992300	4.722986	11.715285	
	1.500000	1.499967	13.618527	15.118494	
600.00	19.386431	11.656748	38.714382	50.371132	TRASLACION VIBRACION ROTACION
	2.500000	2.500000	19.605160	22.105160	
	15.386431	7.656778	5.360180	13.016958	
	1.500000	1.499969	13.749042	15.249011	
650.00	20.139042	12.280919	39.672333	51.953251	TRASLACION VIBRACION ROTACION
	2.500000	2.500000	19.805267	22.305267	
	16.139042	8.280948	5.997961	14.278909	
	1.500000	1.499972	13.869103	15.369075	
700.00	20.800312	12.866331	40.604103	53.470436	TRASLACION VIBRACION ROTACION
	2.500000	2.500000	19.990536	22.490536	
	16.800312	8.866357	6.633303	15.499660	
	1.500000	1.499974	13.980263	15.480237	
750.00	21.384089	13.415119	41.510704	54.925823	TRASLACION VIBRACION ROTACION
	2.500000	2.500000	20.163019	22.663019	
	17.384089	9.415144	7.263935	16.679079	
	1.500000	1.499975	14.083751	15.583726	
800.00	21.901949	13.929680	42.393097	56.322777	TRASLACION VIBRACION ROTACION
	2.500000	2.500000	20.324364	22.824364	
	17.901949	9.929703	7.888178	17.817881	
	1.500000	1.499977	14.180556	15.680533	

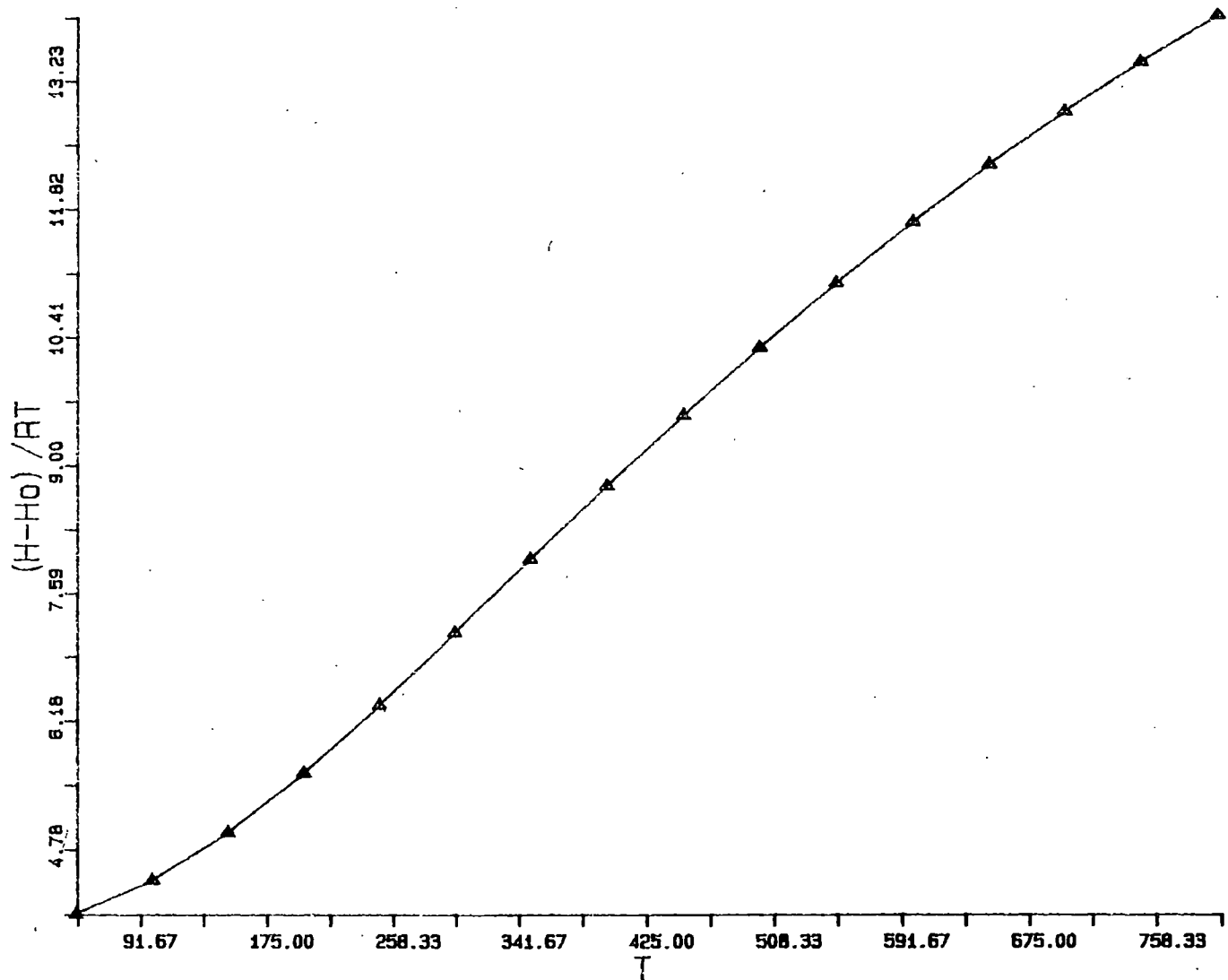


Fig. 37.- Variación de la entalpía con la temperatura en el tiazol-2-carboxilato

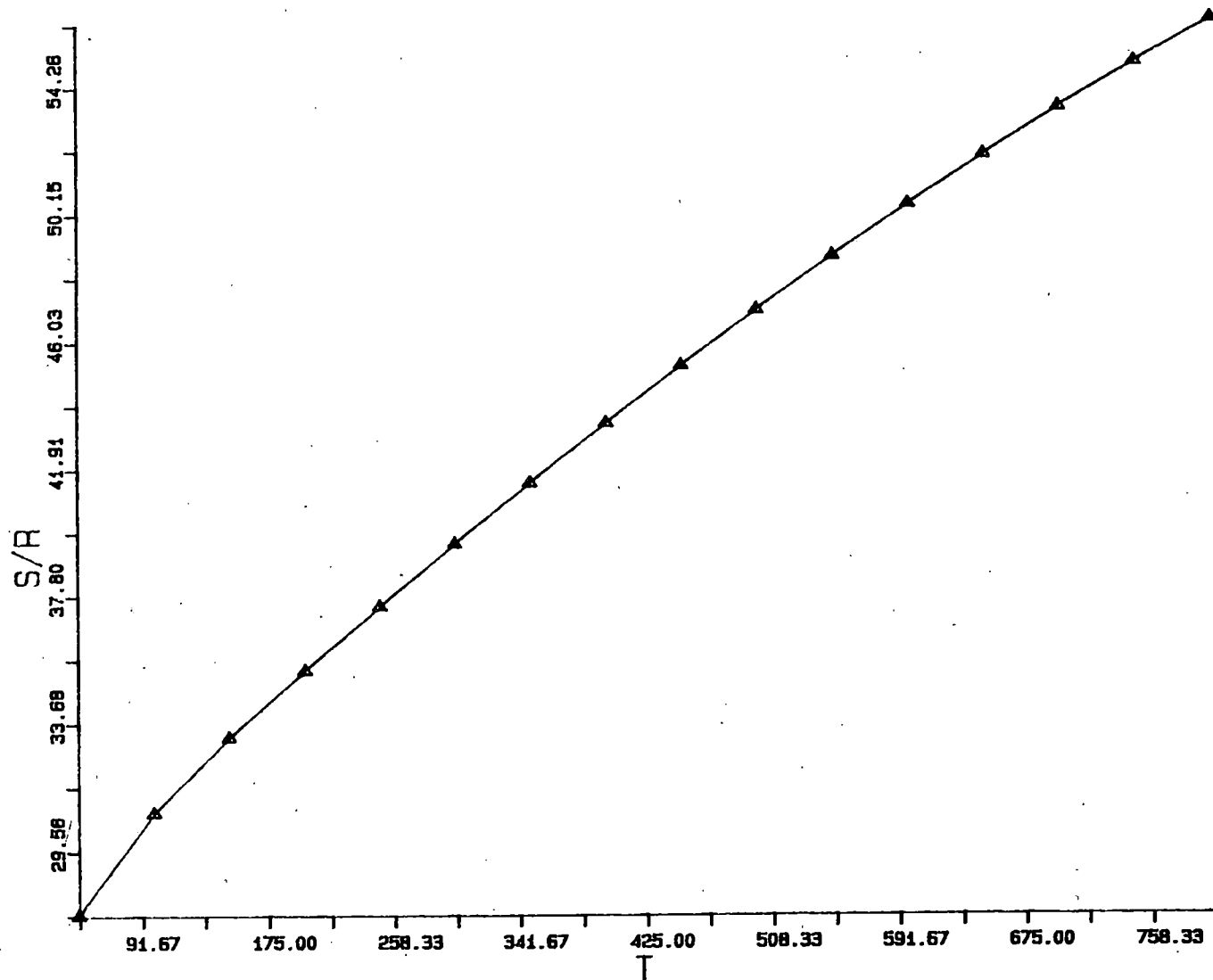


Fig. 38.- Variación de la entropía con la temperatura en el tiazol-2-carboxilato.

TABLA 21.- Momentos de inercia de las moléculas estudiadas calculados a partir de valores geométricos de las mismas (49,68). (valores en u.a.m.Å²)

TIAZOL	$I_c = 150.3167$
	$I_b = 91.3990$
	$I_a = 58.9177$
2-AMINOTIAZOL	$I_c = 239.7713$
	$I_b = 147.2727$
	$I_a = 92.4987$
2-AMINO-D ₂ -TIAZOL	$I_c = 254.6359$
	$I_b = 160.8844$
	$I_a = 93.7515$
2-CARBOXITIAZOL	$I_c = 447.0102$
	$I_b = 311.5313$
	$I_a = 135.4760$
TIAZOL-2-CARBOXILATO	$I_c = 440.0001$
	$I_b = 309.1156$
	$I_a = 139.4759$

V.- C O N C L U S I O N E S.

La realización de este trabajo ha conducido a un cierto número de resultados que pueden resumirse en las siguientes conclusiones:

1.- Se ha registrado el espectro infrarrojo y Raman en diferentes estados físicos del tiazol, 2-aminotiazol, 2-amino-D₂-tiazol, 2-carboxitiazol y del tiazol-2-carboxilato.

2.- La simetría que se ha mantenido relevante en el espectro vibracional para todos los compuestos estudiados ha sido C_s, que se corresponde con una estructura plana de las moléculas, existiendo vibraciones de especie de simetría A' y A'', ambas activas tanto en el infrarrojo como en el Raman.

3.- Se ha obtenido el espectro infrarrojo y Raman del tiazol, con asignación de todos los fundamentales de la molécula así como de las bandas correspondientes a combinaciones, sobretonos, bandas diferencia y bandas calientes de ellas, confirmándose las asignaciones existentes para la misma al tiempo que se dan nuevas asignaciones a bandas en las que no se poseía un criterio totalmente aceptado.

4.- Como consecuencia del estudio en diferentes disolventes, tanto neutros como donadores o aceptores de protones, y a diferentes concentraciones, se ha establecido para la molécula de 2-aminotiazol la formación de una autoasocia-

ción molecular entre el grupo amino de una molécula y el nitrógeno tiazolínico de otra, autoasociación que persiste aún en disoluciones diluídas. En el caso de disolventes donadores de protones, es posible la formación de un complejo amino-disolvente que modifica aún más las vibraciones implicadas en tales uniones explicando los ensanchamientos y la poca concentración de especies libres presentes en disoluciones de este tipo de disolventes.

5.- Se ha obtenido una asignación completa de la molécula de 2-aminotiazol tanto en estado sólido como en disolución, así como para la molécula isotópica 2-amino-D₂-tiazol, determinándose además, los desplazamientos isotópicos de las bandas registradas en los espectros del compuesto normal, monodeuterado y dideuterado, observándose, dentro de los errores propios de medida, que:

- Se produce un desplazamiento isotópico importante en las bandas asignables a vibraciones del grupo NH₂, al tiempo que para las que implican a los correspondientes enlaces C-N, los desplazamientos son menores, mientras que para el resto de las vibraciones del 2-aminotiazol, no se producen desplazamientos isotópicos apreciables, por lo que se mantiene válido el concepto de frecuencias características de grupo.

- Los desplazamientos de las bandas asignadas a vibraciones que implican al grupo NH₂ son menores al producirse una primera sustitución isotópica que al producirse la segunda sustitución.

6.- Hemos aplicado la regla isotópica del producto de Teller y Redlich para las moléculas isotópómeras tiazol-NH₂, tiazol-NHD y tiazol-ND₂ para las vibraciones de especie de simetría A' y A''. La concordancia entre los valores teóricos y los experimentales es satisfactoria, especialmente para las vibraciones de simetría A''. La aplicación de esta regla a la pareja de compuestos tiazol-NHD y tiazol-ND₂ para las vibraciones de especie A' en disolución ha permitido el cálculo aproximado de la frecuencia de vibración δ (NHD) en disolución.

7.- Se ha establecido para la molécula de 2-carboxitiazol una asociación intermolecular fuerte por puente de hidrógeno entre el grupo ácido y el átomo de nitrógeno básico del anillo tiazolínico, con la aparición de las bandas típicas, tipos A, B y C para el fundamental ν (OH), aceptándose dicha estructura y descartándose una estructura monómera o dímera de la misma. Al mismo tiempo se ha realizado una total asignación por primera vez de los espectros infrarrojos del ácido 2-carboxitiazol y de su anión tiazol-2-carboxilato.

8.- Las vibraciones de anillo y del grupo CH se alteran muy poco al pasar del tiazol a cada uno de los compuestos o viceversa, aún cuando si bien los sustituyentes -COO⁻ y -COOH son muy parecidos, no lo son tanto respecto a los sustituyentes -NH₂ o -ND₂; pero en algún caso se pone de manifiesto que el sistema π no es exactamente el mismo. El caso más significativo es el de las vibraciones del anillo W₂ y W₇, que mientras para la vibración W₇ es sensiblemente de mayor frecuencia en todos los compuestos respecto a la que posee en el caso del tiazol, para el fundamental W₂, en el caso del 2-aminotiazol y su derivado deuterado y para el tiazol-2-carboxilato se desplaza a frecuencias más bajas.

9.- Las vibraciones $\delta(\text{OCO})$, $r(\text{OCO})$, $\gamma(\text{OCO})$ y $t(\text{OCO})$, no varían apenas de frecuencia al pasar del ácido al anión y viceversa lo que viene a sugerir que las constantes de fuerza dependen fundamentalmente del sistema y no del sistema . De igual manera, las vibraciones correspondientes al enlace C-X son relativamente estables, al serlos sustituyentes $-\text{COO}^-$ y $-\text{COOH}$ muy parecidos.

Asímismo, de las asignaciones efectuadas para los sobretonos tanto para el ácido como para el anión, ha sido posible predecir el rango de frecuencia en el que debería aparecer la vibración fundamental $t(\text{OCO})$.

10.- A partir de los datos espectroscópicos relativos a las asignaciones vibracionales de los fundamentales de las moléculas estudiadas y de los datos geométricos de las mismas, se ha obtenido los valores de las funciones termodinámicas C_p , $(H-H_0)$, $-(F-H_0)$ y S como una función de la temperatura con cálculo de las diferentes contribuciones rotacionales, vibracionales y traslacionales a los valores totales, poniéndose de manifiesto la poca contribución vibracional a la entropía comparada a las otras contribuciones para temperaturas muy altas. Esto mismo es aplicable al cálculo de la energía libre o a la entalpía del compuesto.

VI.- B I B L I O G R A F I A

- (1) JACQUES V. METZGER: "*Thiazole and its derivatives. Part I and II*". John Wiley & Sons. 1979.
- (2) M.N. HUGHES, K.J. RUTT: *Spectrochim. Acta*, 27 A, 924 (1979)
- (3) E.J. DUFF, M.N. HUGHES y K.J. RUTT: *J. Chem. Soc. (A)*, 2101 (1969)
- (4) A. GIUSTI y G. PEYRONEL: *Spectrochim. Acta* 38 A, 975 (1982)
- (5) M.J.M. CAMPBELL, R.GRZESKOWIAK y G.S. JUNEJA: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 40, 1247 (1978)
- (6) M. OHSAWA y W. SUETAKA: *Corrosión Science* 19, 709 (1979)
- (7) H.A. KIRST, E.F. SZYMANSKI, D.E. DORMAN, J.C. OCCOLOWITZ N.D. JONES, M.O. CHANEY, R.L. HAMIL y M.M. HOEHN: *J. Antibiot.*, 28, 286 (1975)
- (8) P. BROOKES, A.T. FULLER y J. WALKER: *J. Chem. Soc.* 686 (1975)
- (9) M.N.G. JAMES y K.J. WATSON: *J. Chem. Soc. C*, 1361 (1966)
- (10) J. JADOT, J. CASIMIR y R. WARIN: *Bull. Soc. Chim. Belges*, 78, 299 (1969)
- (11) Y. YAMADA, N. SEKI, T. KITAHARI, M. TAKAHASHI y M.MATSUI: *Agric. Biol. Chem. Japan*, 35, 780 (1970)
- (12) R. VIANA, J. BRICOUT, J.P. MARION, F. MUEGGLER-CHAVAN, D. REYMOND y R.H. EGLI: *Helv. Chim. Acta*, 52, 887 (1969)
- (13) O.G. VITZTHUM y P.WERKHOLF: *J. Food Sci.*, 39, 1210 (1974)

- (14) O.G. VITZTHUM y P. WERKHOLR:
Z. Lebensm. Forsch., 156, 300 (1974)
- (15) J.P. WALRADT, A.O. PITTET, T.E. KINLIN, R. MURALIDHARA
y A. SANDERSON:
J. Agric. Food Chem., 19, 972 (1971)
- (16) H.J. WOBLEN, R. TIMMER, R. TER HEIDE y P.J. De VALOIS:
J. Food Sci., 36, 464 (1971)
- (17) S.L. GUSINSKAYA. V.Y. TELLY y A. AIDOGDLEV:
Uzbek. Khim. Zhur., 11, 21 (1967)
- (18) GERMAN PATENT N° 2128699:
Chem. Abst. 78, 97634
- (19) M. PORTELLI y G. BATOLINI:
Am. Chim. Italy 53, 1180 (1963)
- (20) M. SAMPEI:
Bull. Nat. Inst. Agr. Sci. Japan 23, 79 (1972)
- (21) E. KUFFER, H. MACHLEIDT, W. RENTER, R. SANTER
y A. WILOFEUR:
Adv. Chem. Ser. 114, 98 (1972)
- (22) I. NABIH y M. ABBASI:
J. Pharm. Sci. 60, 1251 (1971)
- (23) E.F. ESLAGER:
Am. Reperts Medicin. Chem. 1966 (1965)
- (24) S.N. SAWHNEY y J. SINGH:
Indian J. Chem. 8, 882 (1970)
- (25) J.G. LOMBARDINO y E. WISEMAN:
J. Med. Chem. 15, 848 (1972)
- (26) M. BRUNAUD, E. VALLEE y H. LABORIT:
Agressologie 12, 113 (1971)
- (28) Y.N. SHEINKER, V.V. KUSHKIN y I.Y. POSTOVSKII:
Zh. Fiz. Khim. 31, 214 (1957)

- (29) J. CHOUTEAU, G. DAVIDOVICS, J. METZGER, M. AZZARD
y M. POITE:
Bull. Soc. Chim. France, 1794 (1962)
- (30) G. SBRANA, E. CASTELLUCCI y M. GINANNESCHI:
Spectrochim. Acta A 23, 751 (1967)
- (31) G. DAVIDOVICS, C. GARRIGOU-LAGRANGE, J. CHOUTEAU
y J. METZGER:
Spectrochim. Acta A 23, 1477 (1967)
- (32) G. DAVIDOVICS:
"Thesis", University of Marseille, France, (1969)
- (33) D.Y. MOUSHOVICH, V.N. SHEINKER, A.D. GARNOVSKII
y O.A. OSIPOV:
Zh. Org. Khim. 11, 1740 (1975)
- (34) G. MILLE, J. METZGER, C. POUCHAN y M. CHAILLET:
Spectrochim. Acta 31 A, 1115 (1975)
- (35) G. DAVIDOVICS y J. CHOUTEAU:
Spectrochim. Acta 22 A, 703 (1966)
- (36) J. CHOUTEAU; G. DAVIDOVICS, J. METZGER y A. BONZOM:
Spectrochim. Acta 22 A, 719 (1966)
- (37) J.C. EVANS:
Spectrochim. Acta 16 A, 428 (1960)
- (38) "IUPAC Tables of wavenumbers for the calibration of In-
frared Spectrometers". Butterworths, London, 1961.
- (39) J. METZGER:
Z. Chem. 9, 99 (1969)
- (40) J.A. BRAUN y J. METZGER:
Bull. Soc. Chim. France, 503 (1967)
- (41) L. NYGGARD, E. ASMUSSEN, J.H. HOEG, R.C. MAHESHWARI,
C.H. NIELSEN, I.B. PETERSEN, J. RASTRUP-ANDERSEN
y C.O. SOERENSEN:
J. Mol. Structure 8, 225 (1971)

- (42) B. BAK, D. CHRISTENSEN, L. HANSEN-NYGAARD
Y RASTRUP-ANDERSEN:
J. Mol. Spectry 9, 922 (1962)
- (43) N.B. COLTHUP, L.H. DALY, S.E. WIBERLEY:
"Introducción to Infrared and Raman Spectroscopy"
Academic Press, N.Y., 1975
- (44) K. ITO Y H.J. BERNSTEIN:
Can. J. Chem. 34, 170 (1956)
- (45) J.F. ARENAS, S. MONTERO, J. MORCILLO Y J.L. NUÑEZ:
Anales de Química 69, 311 (1973)
- (46) S. BRATOZ, D. HADZI Y N. SHEPPARD:
Spectrochim. Acta 8, 249 (1956)
- (47) J.F. ARENAS, J.I. MARCOS:
Spectrochim. Acta 36 A, 1075 (1980)
- (48) K.W.F. KOHLRAUSCH:
Ramanspektren. Akademische Verlag, Leipzig (1943)
- (49) JOINT COMMISSION FOR SPECTROSCOPY:
J. Chem. Phys. 23, 1997 (1955)
- (50) A. TAURINS, J.G.E. FENYES Y R. NORMAN JONES:
Can. J. Chem. 35, 423 (1957)
- (51) G. DAVIDOVICS, P. ROEPSTORFF, J. CHOUTEAU Y C. G. LAGRANGE:
Spectrochim. Acta 23 A, 2669 (1967)
- (52) M. RICO, J.M. ORZA Y J. MORCILLO:
Spectrochim. Acta 21, 689 (1965)
- (53) S. CALIFANO, F. PIACENTI Y G. SBRANA:
Spectrochim. Acta 20, 339 (1964)
- (54) E. BORELLO, A. ZECCHINA Y ANNA APPIANO:
Spectrochim. Acta 22 A, 977 (1966)
- (55) E. BORELLO:
Gazz. Chim. Ital. 89, 1437 (1959)

- (56) R.M. BADGER y L.R. ZUMWALT:
J. Chem. Phys. 6, 711 (1938)
- (57) L.J. BELLAMY:
" *The IR spectra of complex molecules*". Chapman and Hall. London, 1975.
- (58) C.N.R. RAO:
" *Chemical Applications of Infrared Spectroscopy*". Academic Press, London, 1963.
- (59) N. FUSON, M.L. JOSIEN, R.L. POWELL y E. UTTERBACH:
J. Chem. Phys. 20, 145 (1952)
- (60) A. ALLERHAND y P.V.R. SCHELEYER:
J. Am. Chem. Soc. 85, 1715 (1963)
- (61) P.G. PURANIK y K.V. RAMIAH
Proc. Ind. Acad. Sci. LIV-3A, 121 (1961)
- (62) A. P. GRAY y R.C. LORD:
J. Chem. Phys. 26, 690 (1957)
- (63) O. REDLICH:
Z. Physik. Chem 28 B, 371 (1935)
- (64) E. TELLER, citado por W.R.ANGUS y col. en
J. Chem. Soc. 966 (1936)
- (65) J.C. DECIUS y E.B. WILSON:
J. Chem. Phys. 19, 1409 (1951)
- (66) L.M. SVERDLOV DOKLADY:
Akad. Nauk. SSSR 78, 1115 (1951)
- (67) G. HERZBERG:
" *Molecular Spectra and Molecular Structure, II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*". V.N.R. , N.Y., 1945.
- (68) P. PRUSINER, M. SUNDARALINGAM, T. ITO y T. SAKURAI:
Acta Cryst. 32 B, 853 (1976)

- (69) D. HADZI:
Pure Appl. Chem. 11, 435 (1965)
- (70) G.C. PIMENTEL y A.L. MCCLELLAN:
"The Hidrogen bond". Freeman, London 1960
- (71) Y.I. RYSKIN:
Optics and Spectroscopy 12, 287 (1962)
- (72) D. HADZI y N. KOLILAROV:
J. Chem. Soc. (A) 16, 352 (1960)
- (73) M.F. CLAYDON y N. SHEPPARD:
Chem. Commun. 1431 (1969)
- (74) J.C. EVANS y N. WRIGHT:
Spectrochim. Acta 16, 352 (1960)
- (75) E.J. BROWNE y J.B. POLYA:
J. Chem. Soc. C, 1056 (1969)
- (76) J. BELLANATO, C. AVENDAÑO, P. BALLESTEROS y M. MARTINEZ:
Spectrochim. Acta, 35 A, 807 (1979)
- (77) A.S. MCDOWELL:
J. Chem. Phys. 39, 526 (1963)
- (78) C.F. WOOLLEY:
J. Res. NBS. 56, 105 (1956)
- (79) M. WILSON:
J. Chem. Phys. 4, 526 (1936)
- (80) C. F. WOOLLEY:
J. Res. NBS 54, 299 (1955)
- (81) *"Handbook of Chemistry and Physics"*. CRC Press 1985.