

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Estructura Atómico-Molecular y Espectroscopía



TESIS DOCTORAL

Análisis vibracional de o-, m- y p- derivados del ácido benzoico

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Emilia Sánchez de la Blanca Camacho

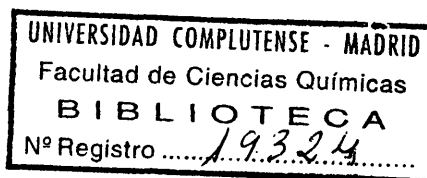
Madrid, 2015

EMILIA SANCHEZ DE LA BLANCA CAMACHO

ANALISIS VIBRACIONAL DE o-, m- y p- DERIVADOS
DEL ACIDO BENZOICO

Director: JOSE LUIS NUÑEZ BARRIOCANAL
Doctor en Ciencias Químicas.
Profesor Adjunto de Estructura Atómico-
Molecular y Espectroscopía.

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
Facultad de Ciencias Químicas.
Departamento de Estructura Atómico-Molecular y Espectroscopía
Año 1985



A LUIS Y PABLO

El presente trabajo ha sido realizado en el Departamento de Estructura Atómico-Molecular y Espectroscopía de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense, bajo la dirección del Dr. D. José Luis Núñez Barriocanal y la supervisión del Prof. Dr. D. Jesús Morcillo Rubio, a quienes deseo expresar mi más sincero agradecimiento, que hago extensivo a M^a del Pilar Martínez Brell por sus sugerencias y ayuda.

También deseo agradecer al personal del Instituto de Estructura de la Materia, del Laboratorio de Espectroscopía Raman del Instituto de Optica "Daza de Valdés" del C.S.I.C., así como del Departamento de Física del Estado Sólido de la Universidad de Valladolid, la ayuda prestada para la realización de los correspondientes espectros Raman, en particular a J. Martín Calleja, J. M. Castillo, M.L. López Gil y J.M. Saja.

Doy las gracias a J. Tortajada Pérez y a F. Acción Salas del Departamento de Estructura Atómico-Molecular y Espectroscopía, por haber puesto a punto el programa utilizado para la lectura de frecuencias, así como a todos los compañeros del Departamento quienes, de un modo u otro, me han ayudado durante estos años.

Asi mismo, agradezco a Luzdivina de Cabo López la mecanografía del trabajo, a M. Sánchez González y A. Sánchez de la Blanca Camacho la delineación y rotulación del trabajo.

Por último, una mención especial a mis padres gracias a los cuales he conseguido llevar a cabo este trabajo.

INDICE

I. INTRODUCCION.....	7
II. TEORIA DE LAS VIBRACIONES MOLECULARES.....	11
II.1. TRATAMIENTO CLASICO.....	13
II.1.1 Diferentes tipos de coordenadas utilizadas.....	13
II.1.2 Campos de fuerza utilizados.....	28
II.2. TRATAMIENTO CUANTICO.....	33
II.2.1 Ecuación de ondas vibracional.....	34
II.2.2 Niveles de vibración.....	35
II.3. REGLAS DE SELECCION; TEORIAS CLASICA Y CUANTICA... ..	38
II.3.1 Teoría clásica de absorción y emisión de radiación infrarroja.....	38
II.3.2 Teoría cuántica de absorción y emisión de radiación infrarroja.....	39
II.3.3 Teoría clásica de la dispersión Raman.....	42
II.3.4 Teoría cuántica de la dispersión Raman.....	44
II.4. VENTAJAS E INCONVENIENTES DE LOS TRATAMIENTOS CLASICO Y CUANTICO.....	46
III. SIMETRIA Y ESPECTROS DE VIBRACION.....	48
III.1. SIMETRIA MOLECULAR.....	49
III.2. SIMETRIA DE LAS VIBRACIONES.....	50
III.3. SIMETRIA Y ACTIVIDAD.....	52
III.4. ANALISIS VIBRACIONAL Y FRECUENCIAS DE GRUPO.....	57
IV. ANALISIS VIBRACIONAL DEL BENCENO Y SUS DERIVADOS.....	58
IV.1. ANALISIS VIBRACIONAL DEL BENCENO.....	59
IV.2. ANALISIS VIBRACIONAL DE DERIVADOS MONOSUSTITUIDOS DEL BENCENO.....	67

IV.2.1 Nitrobenzeno e ión benzoato.....	67
IV.2.2 Acido benzoico.....	81
IV.3. ANALISIS VIBRACIONAL DE DERIVADOS DISUSTITUIDOS DEL BENCENO.....	88
IV.3.1 Vibraciones del anillo.....	88
A.- Vibraciones del anillo en benceno p-disus- tituido.....	96
B.- Vibraciones del anillo en benceno m-disus- tituido.....	97
C.- Vibraciones del anillo en benceno o-disus- tituido.....	101
IV.3.2 Vibraciones de los sustituyentes.....	107
V. PARTE EXPERIMENTAL.....	110
V.1. ORIGEN Y PREPARACION DE LAS MUESTRAS.....	111
V.2. ESPECTROS.....	111
VI. ANALISIS VIBRACIONAL DE LOS p-, m- y o- -NH ₂ , -OCH ₃ , -CH ₃ , -Cl, -COOH Y -OH DERIVADOS DEL ACIDO BENZOICO.....	113
VI.1. VIBRACIONES DEL ANILLO.....	114
VI.1.1 Derivados p-sustituidos.....	114
VI.1.2 Derivados m-sustituidos.....	120
VI.1.3 Derivados o-sustituidos.....	124
VI.2. VIBRACIONES DE LOS SUSTITUYENTES.....	130
VI.2.1 Vibraciones normales del grupo -COOH asocia- do.....	130
VI.2.1.a) Derivados p-sustituidos.....	130
VI.2.1.b) Derivados m-sustituidos.....	133
VI.2.1.c) Derivados o-sustituidos.....	135
VI.2.2 Vibraciones normales del grupo -NH ₂	140
VI.2.3 Vibraciones normales del grupo -OCH ₃	142
VI.2.4 Vibraciones normales del grupo -CH ₃	144
VI.2.5 Vibraciones normales del grupo -OH.....	144
VI.3. ESPECTROS Y ASIGNACION.....	147

VII. RESUMEN Y CONCLUSIONES..... 183

VIII. BIBLIOGRAFIA..... 187

I. INTRODUCCION

Los espectros moleculares de vibración de una sustancia, cuando se analizan detalladamente, proporcionan gran cantidad de información acerca de su estructura molecular y de la naturaleza de las fuerzas interatómicas. Ahora bien, dicho análisis sólo es posible para moléculas muy sencillas o de elevada simetría, por lo que, en la mayoría de los casos, es necesario recurrir a un estudio semiempírico, que permite deducir ciertas conclusiones de tipo cualitativo y semicuantitativo.

En el presente trabajo, se ha utilizado un método de tipo semiempírico basado en la aplicación de la Teoría de Grupos sobre modelos geométricos, previamente establecidos, adecuados a la estructura molecular. La aplicación de dicho método permite obtener una información aproximada acerca del número, frecuencia e intensidad relativa de las bandas que aparecen en el espectro, que, junto con el estudio comparativo de los correspondientes a una serie de compuestos relacionados, permite la asignación de los modos normales de vibración de todos y cada uno de ellos.

En esta memoria se muestran los resultados obtenidos para una serie de derivados monosustituídos del ácido benzoico, en la que se incluyen sustituyentes que interaccionan de distinta forma con el anillo aromático.

El texto se ha dividido en cinco partes:

En la primera de ellas se resumen las bases del tratamiento teórico de las vibraciones moleculares, tanto desde el punto de vista clásico como cuántico.

Partiendo de la consideración de los diversos tipos de coordenadas utilizadas para describir las vibraciones moleculares, se

formulan las ecuaciones clásicas del movimiento de los átomos, que permite obtener la denominada ecuación secular, cuya resolución proporciona las frecuencias de los modos normales de vibración del sistema, así como las amplitudes del movimiento de los átomos en dichos modos normales. Dentro del tratamiento clásico de las vibraciones moleculares, se dedica especial atención al problema de la obtención del campo de fuerzas intermolecular, re cogiéndose brevemente las aproximaciones más utilizadas.

El tratamiento cuántico de las vibraciones moleculares, que se lleva a cabo en la aproximación de Born-Oppenheimer, permite formular la ecuación de onda correspondiente, cuya resolución proporciona las funciones de onda de los estados vibracionales y sus valores propios.

A continuación, se exponen las ideas fundamentales acerca de la interacción materia-radiación, tanto desde el punto de vis ta clásico como cuántico.

Por último, dentro de esta primera parte, se indican las ventajas e inconvenientes de ambos tipos de tratamiento.

En la segunda parte se hacen algunas consideraciones acerca de las simplificaciones, que el estudio de la simetría molecular, introduce en el tratamiento de las vibraciones moleculares. Así mismo, se resumen las ideas básicas acerca de la relación existen te entre simetría y actividad.

En la tercera parte se aplica el método semiempírico propuesto, al estudio de los modos normales de vibración de la molé cula de benceno, nitrobenceno e ión benzoato. Las conclusiones obtenidas, que indican una relativa independencia entre las vi-

braciones del anillo y las del sustituyente, permiten, a su vez, la asignación de los modos normales de vibración del ácido benzoico y de sus derivados. Se ha dedicado especial atención, dentro de este apartado, a la forma en que se deducen las vibraciones del anillo, para los diferentes derivados, de las correspondientes para el benceno.

El siguiente capítulo detalla la parte experimental del trabajo, tanto en lo que se refiere a la preparación de las muestras como a la obtención de los espectros.

En la quinta parte se resume el análisis vibracional, así como la asignación llevada a cabo para los derivados monosustituidos del ácido benzoico estudiados.

Finalmente, se exponen las conclusiones más importantes obtenidas del presente trabajo, así como la bibliografía utilizada.

II. TEORIA DE LAS VIBRACIONES MOLECULARES.

Cuando se hace incidir sobre una sustancia radiación continua, correspondiente a la región infrarroja del espectro electromagnético, las moléculas, con algunas excepciones (moléculas diatómicas homonucleares), absorben parte de la radiación incidente, siendo dicha absorción un fenómeno altamente selectivo, puesto que está localizada en determinados intervalos de frecuencia (bandas de absorción), que son específicos del compuesto irradiado.

Además, si la irradiación tiene lugar con radiación monocromática de una frecuencia, que no puede ser absorbida directamente por las moléculas, la radiación difundida por la muestra contendrá, junto con la frecuencia excitatriz, generalmente correspondiente a la zona visible del espectro electromagnético, frecuencias que se diferencian de aquella en cantidades iguales a las frecuencias vibracionales de la molécula, lo que constituye el denominado efecto Raman.

La especificidad de ambos tipos de espectros: infrarrojo y Raman, permite correlacionar las frecuencias de vibración con algunas características estructurales de las moléculas. En los últimos años se ha acumulado gran cantidad de trabajo, tanto teórico como experimental, acerca de los espectros moleculares de vibración de moléculas cada vez más complejas.

En el presente capítulo se presenta de forma resumida la teoría básica, tanto desde el punto de vista clásico como del mecanocuántico, de las vibraciones moleculares.

II.1. TRATAMIENTO CLASICO

Clásicamente, las vibraciones moleculares se pueden tratar separadamente de los movimientos de traslación y rotación de la molécula, eligiendo un sistema de ejes ligado a ella que satisfaga las condiciones de Sayvetz: que no exista traslación del centro de masas y que sea nulo el momento angular de rotación de la molécula en la vibración (1 , 2).

La molécula se considera como un conjunto de masas (átomos) que se mantienen en una determinada disposición espacial, consecuencia de la existencia de un potencial intramolecular, debido a las interacciones de tipo eléctrico entre las cargas de que son portadoras dichas masas, y que pueden realizar pequeñas oscilaciones en torno a sus posiciones de equilibrio.

II.1.1. DIFERENTES TIPOS DE COORDENADAS UTILIZADAS

II.1.1.a) Coordenadas cartesianas de desplazamiento

Estas coordenadas dan los desplazamientos atómicos, medidos desde sus respectivas posiciones de equilibrio, en la vibración. Se suelen designar por ξ_i ; para una molécula de n átomos su número es 3n.

En función de estas coordenadas la energía cinética vibracional tiene la forma:

$$2T = \sum_i^{3n} m_i \dot{\xi}_i^2 \quad |1|$$

siendo $m_i = m_1$ para $i=1,2,3$; $m_i = m_2$ para $i=4,5,6$, y así sucesivamente.

La energía potencial del sistema, calculada respecto de su valor para la configuración de equilibrio, que se toma como cero, es debida a la modificación de los parámetros internos de la molécula (longitudes y ángulos de enlace) como consecuencia de la vibración.

Si se supone que las fuerzas que tienden a volver los átomos a sus posiciones de equilibrio son proporcionales a la magnitud de la variación de los parámetros internos, para pequeños desplazamientos de los átomos, el potencial puede desarrollarse en serie de Taylor de la forma:

$$V = V_0 + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial R_i} \right)_0 R_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R_i \partial R_j} \right)_0 R_i R_j + \dots \quad |2|$$

donde R_i, R_j, \dots representan las variaciones de las distancias interatómicas en la vibración.

Para vibraciones armónicas dicho potencial se reduce a:

$$V = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R_i \partial R_j} \right)_0 R_i R_j \quad |3|$$

que se puede escribir en la forma:

$$V = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j F_{ij} R_i R_j \quad |4|$$

siendo

$$F_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R_i \partial R_j} \right)_0 = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R_j \partial R_i} \right)_0 = F_{ji} \quad |5|$$

las denominadas "constantes de fuerza" armónicas.

Dado que R_i, R_j se pueden expresar como combinaciones lineales de coordenadas cartesianas de desplazamiento, la energía potencial puede escribirse en función de dichas coordenadas como:

$$V = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j f_{ij} \xi_i \xi_j \quad |6|$$

La ecuación clásica del movimiento, para la masa i , tiene la forma general:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{x}} + \frac{\partial V}{\partial x} = 0 \quad |7|$$

donde x representa las coordenadas empleadas para definir el movimiento, cuyas soluciones son del tipo:

$$x_i = A_i^{(x)} \cos (\lambda^{1/2} t + \epsilon) \quad |8|$$

siendo:

$A_i^{(x)}$ = amplitud del movimiento, en que el superíndice indica el tipo de coordenada que se emplea para definir el movimiento

ϵ = constante de fase

$\lambda = 4\pi^2 \nu^2$, siendo ν la frecuencia clásica de vibración en s^{-1} .

La resolución de las ecuaciones del movimiento, conduce a un sistema de $3n$ ecuaciones lineales homogéneas en $A_i^{(x)}$, para el que las posibles soluciones no triviales se obtienen para valores de λ que hacen cero el denominado determinante secular:

$$\begin{vmatrix} f_{11}^{-\lambda} & f_{1,2} & \dots & f_{1,3n} \\ f_{21} & f_{2,2}^{-\lambda} & \dots & f_{2,3n} \\ \cdot & & & \\ \cdot & & & \\ \cdot & & & \\ \cdot & & & \\ f_{3n,1} & f_{3n,2} & \dots & f_{3n,3n}^{-\lambda} \end{vmatrix} = 0 \quad |9|$$

El desarrollo del determinante conduce a una ecuación de grado $3n$ cuya resolución proporciona los valores de λ , a partir

de los cuales se pueden obtener las frecuencias de vibración. De ellas seis (cinco para moléculas lineales) son nulas: corresponden a las denominadas vibraciones no genuinas.

Una vez obtenidos los valores de λ , su sustitución sucesiva en el sistema lineal de ecuaciones |9|, permite determinar los valores de las amplitudes $A_i^{(x)}$ de cada uno de los átomos en el modo de frecuencia $\lambda_i = 4\pi^2\nu_i^2$, valores que, en cualquier caso, son relativos.

En cada uno de estos modos todos los átomos que constituyen la molécula vibran con la misma frecuencia y fase, pero no con la misma amplitud.

II.1.1.b) Coordenadas ponderadas de desplazamiento

A veces las coordenadas cartesianas de desplazamiento son reemplazadas por coordenadas de desplazamiento de masa ajustada o ponderadas, q_i , definidas como:

$$q_i = m_i^{1/2} \xi_i \quad |10|$$

En estas coordenadas la energía cinética vibracional tiene la forma:

$$2T = \sum_i^{3n} \dot{q}_i^2 \quad |11|$$

en tanto que la energía potencial, supuestas, de nuevo, pequeñas oscilaciones de tipo armónico, resulta:

$$2V = \sum_{ij} f'_{ij} q_i q_j \quad |12|$$

análoga a |4|, siendo f'_{ij} constantes de fuerza que incluyen funciones de las masas atómicas.

Una vez obtenidas las expresiones para la energía cinética y potencial, T y V, pueden resolverse las 3n ecuaciones de movimiento, resultando un conjunto de 3n ecuaciones diferenciales de segundo grado del tipo:

$$\ddot{q}_i + \sum_j f'_{ij} q_j = 0 \quad |13|$$

cuyas soluciones son, como ya se ha indicado anteriormente, del tipo:

$$q_i = A_i^{(q)} \cos (\lambda^{1/2} t + \varepsilon) \quad |14|$$

La expresión abreviada del sistema de ecuaciones resultante sería:

$$\sum_j (f_{ij} - \lambda \delta_{ij}) A_j^{(q)} = 0 \quad i = 1, 2, \dots, 3n \quad |15|$$

Su resolución proporciona, nuevamente, las frecuencias clásicas de vibración de la molécula, a partir de las cuales se pueden obtener las amplitudes del movimiento de los átomos.

II.1.1.c) Coordenadas normales

Como ya se ha indicado, puede demostrarse (3) que seis de las raíces de la ecuación secular son iguales a cero (cinco si la molécula es lineal) quedando 3n-6 distintas de cero (3n-5 para moléculas lineales). A cada una de estas raíces λ_k le corresponde un conjunto de amplitudes A_{ik} , de las que la resolución del sistema |15| permite sólo determinar sus relaciones, aunque no sus valores absolutos. Es conveniente introducir ciertos números que estén en la misma relación que las amplitudes, pero cuyos valores sean independientes de las magnitudes de éstas. Este conjunto de números viene definido por:

$$l_{ik} = \frac{A_{ik}}{(\sum_i A_{ik}^2)^{1/2}} \quad |16|$$

que, como puede comprobarse, no dependen de los del conjunto arbitrario A_{ik} utilizado y que están normalizados.

Para cada solución λ_k de |15|, la ecuación |14| indica que los átomos realizan oscilaciones armónicas simples alrededor de sus posiciones de equilibrio, con la misma frecuencia, $\lambda_k^{1/2}/2\pi$ y fase, ϵ_k , pero con amplitudes, en general, diferentes, $A_{ik} = C_k l_{ik}$ (siendo C_k una constante que depende de las condiciones iniciales). En dichas oscilaciones, todos los átomos pasan al mismo tiempo por sus posiciones de equilibrio y de máxima elongación. Esto es lo que se llama modo normal de vibración o vibración normal y la frecuencia correspondiente se denomina frecuencia normal de vibración.

Las coordenadas q_i , mediante una transformación lineal adecuada, se convierten en un conjunto de coordenadas Q_k , llamadas coordenadas normales:

$$Q_k = \sum_i l_{ik} q_i \quad |17|$$

Esto significa que cada coordenada normal es una combinación lineal de las $3n$ coordenadas ponderadas. Al ser la transformación anterior ortogonal, los mismos coeficientes l_{ik} pueden realizar la transformación inversa:

$$q_i = \sum_k l_{ik} Q_k \quad |18|$$

En función de las coordenadas normales, la expresión de la energía cinética queda:

$$2T = \sum_i \dot{Q}_i^2 \quad |19|$$

La expresión de la energía potencial, en cambio, se simplifica bastante, puesto que se suprimen los términos cruzados.

$$2V = \sum_i \lambda_i Q_i^2 \quad |20|$$

En estas coordenadas, las ecuaciones del movimiento se reducen a:

$$\ddot{Q}_k + \lambda_k Q_k = 0 \quad |21|$$

cuyas soluciones son de la forma:

$$Q_k = A_k^{(Q)} \cos(\lambda_k^{1/2} t + \epsilon_k) \quad |22|$$

Puede demostrarse (4) que los coeficientes l_{ik} son precisamente los que dan las amplitudes $A_k^{(Q)}$ de los modos normales de vibración. Asimismo, los valores de λ_k , son las raíces de la ecuación secular. Por lo tanto, cualquier movimiento vibracional de una molécula puede considerarse como una superposición de movimientos armónicos simples independientes, representados cada uno de ellos por una coordenada normal.

Las coordenadas normales son muy importantes, porque forman la base de una representación completamente reducida del grupo de simetría al que pertenece la molécula. Esto permite determinar fácilmente el número de coordenadas normales que pertenecen a cada especie de simetría.

En particular, las coordenadas normales correspondientes a modos normales no degenerados, forman la base de las representaciones unidimensionales del grupo, mientras que las d coordenadas corresponden a d modos degenerados entre sí forman la base de

una representación d-dimENSIONAL.

II.1.d) Coordenadas internas

En el tratamiento del movimiento puramente vibracional es útil introducir un conjunto de coordenadas que describan las posiciones relativas de los núcleos, sin tener en cuenta la posición de la molécula como un todo, o su orientación en el espacio; dichas coordenadas se denominan "internas". Para una molécula no lineal, el número de éstas, independientes entre sí, será de $3n-6$, igual al de coordenadas de desplazamiento menos las tres que definen la posición del centro de masas del sistema y las tres que dan su orientación en el espacio.

Las coordenadas internas se representan, generalmente, por R_i y se definen como combinaciones lineales de coordenadas de desplazamiento o de coordenadas ponderadas:

$$R_i = \sum_j b_{ij} \xi_j \quad \delta \quad R_i = \sum_j d_{ij} q_j \quad |23|$$

o bien empleando notación matricial:

$$R = BX \quad \delta \quad R = Dq \quad |23'|$$

siendo R una matriz columna de $3n-6$ elementos, X y q son matrices columna de $3n$ elementos y las matrices de transformación B y D son matrices rectangulares de dimensiones $3n-6 \times 3n$.

Sea B la matriz que genera las coordenadas internas R a partir de las coordenadas de desplazamiento cartesianas X. Añadiendo seis filas más, podemos construir una matriz cuadrada. Las filas añadidas forman una matriz B_0 de dimensiones $6 \times 3n$. La matriz cuadrada así construida estará partida. Cuando premultiplique a X, dará una matriz columna que estará, a su vez, partida.

$$\begin{matrix} 3n-6 \\ 6 \end{matrix} \begin{bmatrix} R \\ \hline R_o \end{bmatrix} = \begin{matrix} 3n-6 \\ 6 \end{matrix} \begin{bmatrix} B \\ \hline B_o \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \end{bmatrix} \quad |24|$$

La parte superior de la matriz producto (R), vendrá dada por:

$$R = B X \quad |25|$$

siendo sus elementos las 3n-6 coordenadas internas. La parte inferior R_o , por analogía con B_o , contiene las seis coordenadas restantes, que están relacionadas con los movimientos traslacional y rotacional de la molécula. Estas coordenadas pueden llamarse coordenadas externas, correspondiendo a las denominadas vibraciones no genuinas.

La matriz cuadrada formada por B y B_o , tendrá matriz inversa, formada por A y A_o , cuyo uso permite expresar las coordenadas de desplazamiento cartesianas en términos de las coordenadas internas y externas; esto es:

$$\begin{bmatrix} X \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A & | & A_o \end{bmatrix} \begin{bmatrix} R \\ \hline R_o \end{bmatrix} \quad |26|$$

Sustituyendo la expresión resultante para X en la expresión que da la energía cinética total: $2\bar{T} = \dot{\tilde{X}} M \dot{\tilde{X}}$, se obtiene:

$$2\bar{T} = \begin{bmatrix} \dot{\tilde{R}} & | & \dot{\tilde{R}}_o \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \tilde{A} \\ \hline \tilde{A}_o \end{bmatrix} \begin{bmatrix} M \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A & | & A_o \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \dot{R} \\ \hline \dot{R}_o \end{bmatrix} \quad |27|$$

Realizando el producto matricial indicado, resulta:

$$2\bar{T} = \dot{\tilde{R}} \tilde{A} M A \dot{R} + \dot{\tilde{R}} \tilde{A} M A \dot{R}_O + \dot{\tilde{R}}_O \tilde{A}_O M A \dot{R} + \dot{\tilde{R}}_O \tilde{A}_O M A \dot{R}_O \quad | 28 |$$

La energía cinética total es la suma de cuatro términos. El primero representa la energía cinética vibracional de la molécula, mientras que el cuarto da la energía cinética de traslación y rotación. Las dos restantes incluyen simultáneamente coordenadas internas y externas; representan la contribución a la energía cinética total de la interacción entre el movimiento vibracional y otros tipos de movimientos, en particular, el rotacional.

Para tratar el problema vibracional puro, sólo se hará uso del primer término:

$$2T = \dot{\tilde{R}} \tilde{A} M A \dot{R} \quad | 29 |$$

Esta aproximación supone que los términos segundo y tercero son pequeños y pueden hacerse igual a cero:

$$\begin{aligned} \tilde{A} M A_O &= 0 \\ \tilde{A}_O M A &= 0 \end{aligned} \quad | 30 |$$

Una forma adecuada de expresar la energía cinética puramente vibracional, es mediante el uso de la matriz G, introducida por E. Bright Wilson Jr, definida como:

$$G = B M^{-1} \tilde{B} \quad | 31 |$$

siendo B la matriz que genera las coordenadas internas a partir de las coordenadas de desplazamiento cartesianas anteriormente definidas |25|, y M^{-1} la inversa de la matriz M de las masas atómicas.

Para entender el significado de G se ha de tener en cuenta el hecho de que la matriz formada por A y A₀ es la inversa de la formada por B y B₀. El producto de ambas es la matriz unidad.

Teniendo en cuenta el producto siguiente:

$$\left[\begin{array}{c} B \\ \hline B_0 \end{array} \right] \left[\begin{array}{c|c} A & A_0 \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c|c} BA & BA_0 \\ \hline B_0A & B_0A_0 \end{array} \right] = E_{3n} \quad |32|$$

se cumple que:

$$\begin{aligned} B A &= E_{3n-6} \\ B_0 A_0 &= E_6 \\ B A_0 &= 0 \\ B_0 A &= 0 \end{aligned} \quad |33|$$

Es interesante destacar que, aunque $BA \neq E$, es impropio decir que B y A son inversas una de otra, ya que sólo está definida la matriz inversa para matrices cuadradas y A y B no lo son. Lo mismo cabría decir para B₀ y A₀.

Considerando ahora el producto inverso:

$$\left[\begin{array}{c|c} A & A_0 \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} B \\ \hline B_0 \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} AB \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} A_0 B_0 \end{array} \right] \quad |34|$$

se puede poner que:

$$A B + A_0 B_0 = E_{3n} \quad |35|$$

y, por tanto:

$$\tilde{B} \tilde{A} = \left[\begin{array}{c} B \\ \hline B_0 \end{array} \right] \left[\begin{array}{c|c} A & A_0 \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c|c} E_{3n} & -A_0 B_0 \end{array} \right] = E_{3n} - \tilde{B}_0 \tilde{A}_0 \quad |35|$$

Al posmultiplicar la matriz G, anteriormente definida, por $\tilde{A} M A$:

$$G \tilde{A} M A = B M^{-1} \tilde{B} \tilde{A} M A \quad |37|$$

teniendo en cuenta el valor de $\tilde{B} \tilde{A}$, resulta:

$$G \tilde{A} M A = B M^{-1} (E_{3n} - \tilde{B}_O \tilde{A}_O) M A = B M^{-1} M A - B M^{-1} \tilde{B}_O \tilde{A}_O M A \quad |38|$$

habida cuenta que la aproximación usada implica: $\tilde{A}_O M A = 0$, el segundo término de |38| se anula y:

$$G \tilde{A} M A = B M^{-1} M A = B A = E_{3n-6} \quad |39|$$

es decir:

$$G^{-1} = \tilde{A} M A \quad |40|$$

y puesto que : $2T = \tilde{R} \tilde{A} M A \dot{R}$, se puede escribir:

$$2T = \tilde{R} G^{-1} \dot{R} \quad |41|$$

siendo G una matriz cuadrada simétrica de orden $3n-6$.

Al ser la energía potencial V sólo función de las coordenadas internas R_i , suponiendo que los desplazamientos nucleares son de pequeña amplitud, toma la forma:

$$V = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R_i \partial R_j} \right)_0 R_i R_j + \dots \quad |42|$$

y si se desprecian los términos cúbicos y superiores en el desarrollo (aproximación armónica), la energía potencial se reduce a:

$$2V = \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R_i \partial R_j} \right)_0 R_i R_j \quad |43|$$

llamando:

$$F_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial R_i \partial R_j} = F_{ji} \quad |44|$$

resulta:

$$2V = \sum_i \sum_j F_{ij} R_i R_j \quad |45|$$

expresable en forma matricial como:

$$2V = \tilde{R} F R \quad |46|$$

siendo F una matriz cuadrada y simétrica, cuyos elementos son las constantes de fuerza F_{ij} .

Una vez obtenidas las expresiones de las energías cinética y potencial en función de las matrices G y F respectivamente, la resolución de las ecuaciones del movimiento en coordenadas internas conduce a la ecuación secular:

$$|F - \lambda G^{-1}| = 0 \quad |47|$$

cuya resolución permite obtener las $3n-6$ frecuencias normales de vibración de la molécula.

Esta ecuación se puede convertir en otra más cómoda de utilizar sin más que multiplicarla por la derecha por G.

$$|F G - \lambda G^{-1} G| = 0 \quad |48|$$

$$|F G - \lambda E| = 0 \quad |49|$$

II.1.1.e) Coordenadas de simetría

Para deducir la complejidad del tratamiento matemático, conviene aprovechar al máximo las propiedades de simetría de la molécula, siendo conveniente utilizar las llamadas coordenadas internas de simetría S_i , que se definen como combinaciones lineales de las coordenadas internas R_j . A partir de éstas, se puede

generar un grupo de coordenadas internas de simetría, o abreviadamente coordenadas de simetría, mediante la transformación:

$$S = U R \quad |50|$$

Se puede demostrar (5) que la matriz U de transformación es una matriz ortogonal; por lo que:

$$S = U R \quad R = \tilde{U} S \quad |51|$$

y transformaciones análogas para las matrices derivadas. Teniendo esto en cuenta, la energía cinética vibracional vendrá dada por:

$$2T = \dot{\tilde{R}} G^{-1} \dot{R} = \dot{\tilde{S}} U G^{-1} \tilde{U} \dot{S} = \dot{\tilde{S}} \underline{G}^{-1} \dot{S} \quad |52|$$

donde se ha representado nuevamente por \underline{G} la matriz G de Wilson para coordenadas de simetría, que viene dada por:

$$\underline{G}^{-1} = U G^{-1} \tilde{U} \quad \underline{G} = U G \tilde{U} \quad |53|$$

De forma análoga, la energía potencial en coordenadas de simetría viene dada por:

$$2V = \tilde{R} F R = \tilde{S} U F \tilde{U} S = \tilde{S} \underline{F} S \quad |54|$$

siendo:

$$\underline{F} = U F \tilde{U} \quad |55|$$

Puesto que, tanto la energía cinética como la potencial, han de ser invariantes frente a cualquier operación de simetría del grupo al que pertenece la molécula, se deben cumplir las siguientes condiciones:

a) No pueden aparecer productos cruzados entre coordenadas de distintas especies de simetría.

b) En caso de pares degenerados S_a, S_b , no pueden aparecer

productos cruzados $S_a S_b$, sino sólo términos S_a^2 y S_b^2 , con iguales coeficientes.

c) Cuando hay dos pares degenerados de la misma especie, S_{ia} , S_{ib} y S_{ja} , S_{jb} , no puede haber productos cruzados con subíndices ab ó ba, sino sólo términos del tipo $S_{ia} S_{ja}$ y $S_{ib} S_{jb}$, con iguales coeficientes.

Debido a las restricciones anteriores, no aparecen determinados productos de coordenadas, por lo que los correspondientes elementos de las matrices \underline{F} y \underline{G} deben ser cero, o dicho de otra forma: "el empleo de coordenadas internas de simetría, factoriza las matrices \underline{F} y \underline{G} por bloques, dispuestos a lo largo de la diagonal principal". En ambas matrices los bloques serán análogos en posición, dimensión y número. Es decir, las coordenadas internas de simetría factorizan el determinante secular en un cierto número de bloques independientes, tantos como especies de simetría correspondan a las distintas coordenadas. Si alguna de éstas es d veces degenerada, aparecerán d bloques iguales. El orden de cada bloque es igual al número de coordenadas internas de simetría de la respectiva especie.

Al multiplicar ambas matrices, igualmente factorizadas, el producto \underline{FG} será, a su vez, una matriz diagonalizada de idéntica forma. Lo mismo ocurrirá con el determinante secular:

$$|\underline{FG} - \lambda \underline{E}| = 0 \quad |56|$$

Para que este determinante se anule, es evidente que cada uno de los bloques, por separado, debe ser igual a cero.

Las coordenadas internas de simetría pertenecen, pues, a algunas de las especies de simetría del grupo puntual de la molécula, es decir, se transforman bajo las operaciones de simetría de la misma forma que alguna de las representaciones irreducibles del grupo, pudiendo realizarse una transformación desde el grupo de las coordenadas de simetría al de las coordenadas normales, donde cada una de éstas esté representada como una combinación lineal de coordenadas internas de simetría, cumpliéndose que: "las coordenadas internas de simetría que entran a formar parte de la combinación lineal pertenecen a una misma especie de simetría".

II.1.2. CAMPOS DE FUERZA UTILIZADOS

Tanto la frecuencia como la forma de las vibraciones moleculares dependen de su geometría, de las masas de los átomos que la constituyen y del campo de fuerzas que tiende a restaurar la configuración de equilibrio de la molécula cuando ésta sufre una distorsión. La estructura geométrica de la molécula puede conocerse por aplicación de las técnicas de difracción y los diversos tipos de espectroscopías, por lo que sólo es necesario conocer el campo de fuerzas intramolecular para poder calcular las frecuencias de vibración. En la práctica, únicamente para moléculas muy sencillas, se ha podido determinar por métodos mecánico-cuánticos el campo de fuerzas molecular. Por lo tanto, el primer problema que se plantea es el de elegir el modelo de campo de fuerzas o función de energía potencial adecuado. Para ello, se han propuesto numerosos modelos (5, 6), de los que comentaremos brevemente los más generales y, por ello los más empleados en la

práctica.

A parte de su interés teórico, la obtención del campo de fuerzas tiene gran importancia pues permite predecir y analizar los espectros de moléculas complejas.

Como es bien sabido, la energía potencial de una molécula puede expresarse como un desarrollo en serie de Taylor en función de las coordenadas internas, R_i (pág. 14). Si de este desarrollo sólo se retienen los términos cuadráticos, la función potencial se llama armónica, siendo los coeficientes de dichos términos cuadráticos

$$F_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial R_i \partial R_j} = \frac{\partial^2 V}{\partial R_j \partial R_i} = F_{ji} \quad |57|$$

las denominadas constantes de fuerza armónicas, cuyo conjunto constituye la llamada función potencial cuadrática general.

En general, el número de constantes de fuerza es mucho mayor que el número de datos disponibles para su cálculo, por lo que el problema está indeterminado. Si la molécula posee una cierta simetría, el número de constantes de fuerza diferentes se reduce bastante, ya que existen algunas que son iguales entre sí. Puesto que las coordenadas de simetría factorizan en bloques la ecuación secular, si n es el orden de cada bloque (igual al número de vibraciones de distinta frecuencia de la especie de simetría Γ_i), el número total de constantes de fuerza necesario para calcular dichas frecuencias será:

$$\sum_Y \frac{1}{2} n_Y (n_Y + 1) \quad |58|$$

Aún con esta reducción, solamente en el caso de moléculas muy sencillas o de elevada simetría, el número de constantes de fuerza es suficientemente pequeño para poder calcular las frecuencias de vibración. Pero, en general, este no es el caso, por lo que para su cálculo, es necesario disponer de datos adicionales sobre especies isotópicas o moléculas relacionadas.

No obstante, el procedimiento habitual es simplificar el campo de fuerzas, haciendo nulos algunos de los elementos de la matriz F .

A continuación se relacionan algunos de los campos de fuerza aproximados más utilizados.

II.1.2.a) Campo de fuerzas centrales

En esta hipótesis, se supone que las fuerzas que mantienen a los átomos en sus posiciones de equilibrio actúan únicamente en la dirección de las líneas de unión de cada pareja de átomos. Este campo de fuerzas apenas se usa en la actualidad. En (5) pueden verse algunos de los resultados obtenidos para el caso de moléculas sencillas.

II.1.2.b) Campo de fuerzas de valencia

La simplificación que entraña el empleo de campos de fuerza centrales es demasiado drástica, por ello se recurre a campos del tipo de valencia, que pueden ser a su vez: de valencia generalizado (G.V.F.F.), o de valencia simplificado (S.V.F.F.). Ambos suponen la existencia de fuerzas que se oponen a las modificaciones de las longitudes y ángulos de enlace, lo que equivale a hacer algunas de las constantes de fuerza de interacción igua-

les a cero, por ej.: algunos de los elementos fuera de la diagonal principal de la matriz \underline{F} (la experiencia demuestra que las constantes de interacción del tipo de valencia suelen ser considerablemente más pequeñas que las constantes principales correspondientes a tensiones y flexiones de enlaces que aparecen sobre la diagonal principal). Así, el número de parámetros se puede reducir de tal forma, que las frecuencias observadas sean suficientes para determinarlos. El hecho de que los parámetros del campo simplificado reproduzcan los datos experimentales, no significa que este campo dé una buena aproximación a la realidad.

Algunas veces, para un campo de valencia, todos los elementos fuera de la diagonal principal de la matriz \underline{F} se hacen cero. En este caso el campo se denomina campo de fuerzas de valencia simplificado (S.V.F.F.). Al reducir drásticamente el número de parámetros hasta hacerle menor que el número de frecuencias observadas, se pueden determinar aquéllos sin usar todos los datos experimentales. La fiabilidad del campo empleado se puede examinar usando los parámetros obtenidos para calcular la frecuencia o frecuencias que no se utilizaron.

A pesar de sus limitaciones, los campos de fuerza de valencia tienen gran interés para realizar cálculos aproximados de las frecuencias de vibración asociadas a determinados enlaces o grupos atómicos de moléculas complejas.

II.1.2.c) Campo de fuerza de Urey-Bradley

La función potencial de Urey-Bradley (U.B.F.F.) propuesta por estos autores en 1931, y que se conoce también como campo de

fuerzas de Urey-Bradley-Simanouchi (S.B.U.F.F.), por haber sido este investigador japonés el que más lo ha aplicado, es del tipo de fuerzas de valencia para las constantes de fuerza principales, pero incluye además algunos términos del tipo de fuerzas centrales, que dan cuenta de la repulsión entre átomos no enlazados.

En (7) se discute en detalle el campo de fuerzas U.B.F.F. para la molécula de benceno.

II.2. TRATAMIENTO CUANTICO

El objeto de este apartado es exponer brevemente las ideas básicas acerca de los estados de vibración moleculares, así como de las frecuencias de vibración del sistema, que pueden obtenerse mediante los métodos de la mecánica cuántica, en particular de la mecánica ondulatoria de Schrodinger.

La resolución del problema del movimiento nuclear se lleva a cabo en la aproximación de Born-Oppenheimer, que separa los movimientos electrónicos y nucleares de la molécula (4 , 5).

La solución aproximada de la ecuación de ondas vibracional puede obtenerse resolviendo primero la ecuación electrónica, para una configuración fija de los núcleos; después, se resuelve la ecuación para los núcleos, en la que los valores propios de la energía electrónica, considerados como una función de las distancias internucleares, se introducen en la expresión que da la energía potencial. Puede demostrarse (3 , 5) que en una aproximación, no tan buena como la anterior, los movimientos de rotación y de vibración pueden tratarse por separado. En este caso, la función de ondas de vibración, es sólo función de las coordenadas internas.

Cuando se utilizan, para definir el movimiento vibracional, coordenadas normales, Q_i , la ecuación de ondas de vibración tiene la forma:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2} \sum_i \frac{\partial^2 \psi_v}{\partial Q_i^2} + \frac{1}{2} \sum_i \lambda_i Q_i^2 \psi_v = E_v \psi_v \quad |59|$$

en donde la suma se extiende sobre las $3n-6$ coordenadas normales, siendo λ_i las raíces de la ecuación secular, relacionadas con las frecuencias clásicas de vibración por: $\lambda_i = 4 \pi^2 \nu_i^2$

La enorme ventaja de utilizar coordenadas normales es que la ecuación |59| puede separarse en $3n-6$ ecuaciones independientes, una para cada coordenada normal. En efecto, haciendo:

$$\Psi_v = \Psi_1(Q_1) \Psi_2(Q_2) \dots \Psi_{3n-6}(Q_{3n-6}) = \prod_i \Psi_i(Q_i) \quad |60|$$

se obtiene fácilmente:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \frac{d^2 \Psi_i}{dQ_i^2} + \frac{1}{2} \lambda_i Q_i^2 \Psi_i = E_i \Psi_i \quad |61|$$

siendo la energía total de vibración:

$$E_v = E_1 + E_2 + \dots + E_{3n-6} = \sum_i E_i \quad |62|$$

La ecuación |59| es la conocida ecuación de ondas de un oscilador lineal armónico de masa unidad y energía potencial $1/2 \lambda_i Q_i^2$. Es decir, que en mecánica cuántica, como en mecánica clásica, las vibraciones de una molécula pueden considerarse (en una aproximación satisfactoria) como una superposición de $3n-6$ vibraciones armónicas simples según las respectivas coordenadas normales. En esta aproximación, la función de ondas total de vibración se puede expresar como producto de $3n-6$ funciones de onda del oscilador lineal armónico, siendo la energía total de vibración la suma de las correspondientes a dichos osciladores armónicos.

II.2.1. ECUACION DE ONDAS VIBRACIONAL

En el tratamiento mecanocuántico, cada una de las ecuaciones de ondas individuales |61| se puede resolver por separado para

dar la función propia ψ_k y el correspondiente valor propio E_k .

Se puede demostrar (5), que las funciones propias son ortogonales, con independencia de que las vibraciones sean armónicas o no.

Las funciones de onda correspondientes a coordenadas normales $Q^{(a)}$, $Q^{(b)}$ degeneradas son, a su vez, degeneradas $\psi^{(a)}$, $\psi^{(b)}$

Es fácil comprobar que cualquier combinación lineal de funciones propias degeneradas es también una función propia, con el mismo valor propio. Ahora bien, puesto que $E^{(a)} = E^{(b)} = \dots$, las funciones $\psi^{(a)}$, $\psi^{(b)}$..., correspondientes a vibraciones degeneradas, no son necesariamente ortogonales, pero siempre es posible construir combinaciones lineales que cumplan esa condición.

Las soluciones de [62] son del tipo:

$$\psi_v = N_v \exp\left(-\frac{1}{2} \gamma_k Q_k^2\right) H_v(\gamma_k^{1/2} Q_k) \quad |63|$$

donde N_v es una constante de normalización, $\gamma_k = \frac{4\pi^2}{h} v_k$, y H_v son los llamados polinomios de Hermite.

II.2.2. NIVELES DE VIBRACIÓN

La energía vibracional de una molécula poliatómica, supuestas armónicas las vibraciones, viene dada por:

$$E_v = \sum_i \left(v_i + \frac{1}{2}\right) h c \bar{\nu}_i \quad v_i = 0, 1, 2, \dots \quad |64|$$

donde $\bar{\nu}_i$ es la frecuencia clásica de vibración en cm^{-1} , asociada con la coordenada normal Q_i y v_i es el número cuántico correspondiente.

Al nivel vibracional más bajo de la molécula se le denomina nivel base y corresponde a una situación vibracional en la que el

número cuántico vibracional para todos los modos normales es cero. La energía de este nivel será:

$$E_0 = \frac{1}{2} h c \sum_{i=1}^{3n-6} \bar{\nu}_i \quad |65|$$

E_0 se denomina energía residual de vibración, y para moléculas poliatómicas puede ser relativamente alta.

Si todos los números cuánticos vibracionales son cero excepto uno, que es la unidad, los niveles de energía correspondientes reciben el nombre de fundamentales. El número de estos niveles es $3n-6$.

Los niveles sobretono corresponden a aquellos estados para los que todos los números cuánticos de vibración son cero excepto uno, cuyo valor es mayor que la unidad. Si el número cuántico ν_k vale 2, se habla del primer sobretono, si toma el valor 3, se habla del segundo, y así sucesivamente.

Por último, se denominan niveles de combinación, aquellos para los cuales dos o más números cuánticos son distintos de cero. El número de niveles de combinación puede llegar a ser muy grande, formando casi un continuo por encima de un límite dado. Afortunadamente, estos niveles muy excitados son de poco interés en espectroscopía vibracional.

En la denominada espectroscopía de absorción, las transiciones más importantes son las que tienen lugar entre el nivel base y los correspondientes fundamentales. Las frecuencias asociadas con estas transiciones son las frecuencias fundamentales de vibración, que se corresponden con las clásicas.

El nombre de fundamental se utiliza, tanto para la frecuencia correspondiente ν_k , como para el nivel con $\nu_k=1$. De igual

forma, se llama sobretonos a las transiciones desde el nivel más bajo a los niveles de sobretono, y combinaciones, a las transiciones a los niveles de combinación.

Las transiciones entre dos niveles excitados correspondientes al mismo modo normal, se llaman transiciones calientes, siendo poco importantes a temperatura ambiente.

También pueden ocurrir transiciones entre dos niveles excitados correspondientes a modos normales diferentes; las frecuencias asociadas a estas transiciones reciben el nombre de frecuencias de diferencia.

II.3. REGLAS DE SELECCION; TEORIAS CLASICA Y CUANTICA

II.3.1. TEORIA CLASICA DE LA ABSORCION Y EMISION DE RADIACION INFRARROJA

De acuerdo con la electrodinámica, un sistema emite radiación electromagnética en virtud de cambios periódicos en su momento dipolar eléctrico, siendo la frecuencia de la radiación emitida la misma que la de las oscilaciones dipolares.

El momento dipolar eléctrico de la molécula ($\vec{\mu}$) es un vector, que tendrá tres componentes μ_x , μ_y y μ_z , en el espacio tridimensional.

En la aproximación del oscilador armónico, las vibraciones moleculares se pueden considerar como superposición de un número limitado de modos normales, cada uno con su propia frecuencia normal ν_k . Esto implica que $\vec{\mu}$ sólo puede oscilar con estas frecuencias, y que el sistema sólo puede absorber o emitir radiación electromagnética correspondiente a dichas frecuencias normales.

La magnitud del momento dipolar molecular es función de las coordenadas vibracionales Q_k , pudiendo, para pequeñas oscilaciones de la molécula, desarrollarse en serie de Taylor de la forma:

$$\mu = \mu_o + \sum_k \frac{\partial \mu}{\partial Q_k} \bigg|_o Q_k + \dots \quad |66|$$

Los subíndices o indican valores para la configuración de equilibrio de la molécula. Las componentes cartesianas serán:

$$\begin{aligned} \mu_x &= (\mu_x)_o + \sum_k \left(\frac{\partial \mu_x}{\partial Q_k} \right)_o Q_k + \dots \\ \mu_y &= (\mu_y)_o + \sum_k \left(\frac{\partial \mu_y}{\partial Q_k} \right)_o Q_k + \dots \end{aligned} \quad |67|$$

$$\mu_z = (\mu_z)_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \mu_z}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \dots \quad |67|$$

Suponiendo que las amplitudes de oscilación son muy pequeñas, se pueden omitir en el desarrollo los términos de grado superior a 1, con lo que la ecuación |66| quedaría:

$$\mu = \mu_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \quad |68|$$

Evidentemente, la condición de que el momento dipolar molecular pueda oscilar con la frecuencia ν_k , es que:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial Q_k} \right)_0 \neq 0 \quad , , \quad i = x, y, z$$

para, al menos, una de sus componentes.

Esto constituye la regla de selección para la absorción infrarroja. Pertenece al grupo de reglas de selección denominadas restrictivas, para dar énfasis a que su deducción depende de dos aproximaciones de partida. La primera es que las vibraciones moleculares son armónicas, y la segunda es que el momento dipolar varía linealmente con la vibración. En el capítulo III se verá cómo las restricciones impuestas por estas dos aproximaciones, deben ser rebajadas, para llegar a lo que se llamará regla de selección general.

II.3.2. TEORIA CUANTICA DE ABSORCION Y EMISION DE LA RADIACION INFRARROJA.

Sea la transición entre dos estados vibracionales caracterizados por las funciones de onda ψ_n y ψ_m . El momento de transición correspondiente vendrá dado por:

$$\mu_{nm} = \int \Psi_n^* \mu \Psi_m d\tau \quad |69|$$

cuyas componentes cartesianas $(\mu_x)_{nm}$, $(\mu_y)_{nm}$ y $(\mu_z)_{nm}$ son:

$$(\mu_x)_{nm} = \int \Psi_n^* \mu_x \Psi_m d\tau$$

$$(\mu_y)_{nm} = \int \Psi_n^* \mu_y \Psi_m d\tau \quad |70|$$

$$(\mu_z)_{nm} = \int \Psi_n^* \mu_z \Psi_m d\tau$$

donde μ_x , μ_y y μ_z representan las componentes de $\vec{\mu}$; $d\tau$ es el elemento de volumen en el espacio configuracional, y las integrales han de estar extendidas sobre la totalidad de este espacio.

El momento de transición determina la intensidad de la absorción (o emisión) de radiación para la transición en cuestión. De hecho, la relación entre esta intensidad y la magnitud del momento de transición μ_{nm} , es similar a la que existe entre la intensidad de absorción (o emisión) clásica y la amplitud de oscilación de un momento dipolar ordinario. La intensidad total de una transición es proporcional al cuadrado de μ_{nm} ; por lo que una transición, si el mecanismo de interacción es del tipo de dipolo eléctrico, es prohibida cuando:

$$\mu_{nm} = 0$$

Sustituyendo |66| en |69| queda:

$$\mu_{nm} = \mu_0 \int \Psi_n^* \Psi_m d\tau + \sum_k \left[\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_k} \right)_0 \int \Psi_n^* Q_k \Psi_m d\tau \right] \quad |71|$$

A causa de la mutua ortogonalidad de las funciones de onda, el primer término del segundo miembro se anula, a menos que $n=m$,

en cuyo caso, obviamente no existe transición.

$$\text{Puesto que: } \psi_n = \sum_k \psi_{nk} \quad \text{y} \quad \psi_m = \sum_k \psi_{mk}$$

la integral del segundo sumando de la ecuación |71| se puede escribir:

$$\begin{aligned} \int \left(\sum_k \psi_{nk} \right)^* \sum_k \psi_{mk} d\tau &= \int \psi_{n1}^* \psi_{m1} dQ_1 \int \psi_{n2}^* \psi_{m2} dQ_2 \dots \\ &\dots \int \psi_{nk}^* \sum_k \psi_{mk} dQ_k \int \psi_{nk+1}^* \psi_{mk+1} dQ_{k+1} \dots \end{aligned} \quad |72|$$

Este término no desaparecerá si se cumple que: a) para todos los modos normales excepto para el k, ambos números cuánticos son idénticos, y b) para el modo normal k el número cuántico vibracional cambia sólo en una unidad. La condición a) es una consecuencia directa de la ortogonalidad mutua de las funciones de onda vibracionales. La condición b) es una consecuencia de las propiedades particulares de los polinomios de Hermite.

En general, se puede decir que para cualquier transición, todos los números cuánticos vibracionales, excepto uno, deben ser iguales, y el que cambia debe hacerlo en una unidad. El tratamiento mecanocuántico está de acuerdo con el clásico en que las únicas frecuencias observables en el espectro son las frecuencias normales individuales.

Esto no implica que todas éstas frecuencias sean activas: puesto que el término k del sumatorio en |71| no sólo contiene la integral que se ha considerado, sino también el factor $(\partial \mu / \partial Q_k)_0$, sólo si éste último factor no se anula para el menos una de las componentes de $\vec{\mu}$, el modo normal de frecuencia ν_k será activo. Esta es la misma regla de selección que se obtiene

mediante la teoría clásica.

II.3.3. TEORIA CLASICA DE LA DISPERSION RAMAN

El efecto Raman es un fenómeno de dispersión de la luz por las moléculas, en que tiene lugar un cambio de frecuencia (definido en pág 12). En este efecto está implicado el momento dipolar inducido en la molécula por el campo eléctrico de la radiación incidente.

El campo eléctrico aplicado \vec{E} inducirá en una molécula eléctricamente polarizable, un momento dipolar $\vec{\pi}$. Para las intensidades de radiación usadas en espectroscopía Raman, la relación entre $\vec{\pi}$ y \vec{E} es:

$$\vec{\pi} = \alpha \vec{E} \quad |73|$$

donde α es la polarizabilidad eléctrica de la molécula.

En general, $\vec{\pi}$ tendrá una dirección diferente de \vec{E} y, por tanto, α no es una magnitud escalar, sino un tensor.

Las componentes del momento dipolar inducido $\vec{\pi}$, están relacionadas con las componentes del campo eléctrico \vec{E} por las ecuaciones:

$$\pi_x = \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z$$

$$\pi_y = \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z \quad |74|$$

$$\pi_z = \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z$$

De las ecuaciones |74| se deduce que las tres componentes de \vec{E} contribuyen a cada una de las tres componentes de $\vec{\pi}$. Los nueve coeficientes α_{ij} son las componentes de la polarizabilidad

α , cumpliéndose que $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$. Por tanto, sólo seis de ellas son diferentes.

Las ecuaciones |74| se pueden representar en forma matricial:

$$\begin{bmatrix} \pi_x \\ \pi_y \\ \pi_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad |75|$$

Como el momento dipolar, la polarizabilidad eléctrica de una molécula es función de las coordenadas vibracionales normales, pudiéndose desarrollar en serie de Taylor con respecto a estas coordenadas; omitiendo los términos cuadráticos y superiores del desarrollo, se tiene:

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \quad |76|$$

En espectroscopía Raman, el campo eléctrico se aplica en forma de radiación monocromática de frecuencia ν_0 que, generalmente, corresponde a la zona visible. Usando la ecuación |76|, se puede escribir

$$\vec{\pi} = \alpha \vec{E} = \alpha_0 \vec{E} + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \vec{E} \quad |77|$$

Puesto que α_0 es, simplemente, una constante molecular y \vec{E} oscila con la frecuencia ν_0 , $\vec{\pi}$ debe oscilar con esta misma frecuencia, por lo que la muestra dispersa radiación de la misma frecuencia que la excitatriz (dispersión Rayleigh).

Consideremos la contribución de un modo vibracional particular, por ejemplo, el representado por la coordenada normal Q_k .

Los factores dependientes del tiempo son Q_k y E , que oscilan con la frecuencia normal ν_k , y la frecuencia incidente ν_0 , respectivamente. Esta dependencia con el tiempo implica que las componentes del momento dipolar inducido van a oscilar a frecuencias $\nu_0 + \nu_k$ y $\nu_0 - \nu_k$, dispersando radiación a esas mismas frecuencias (dispersión Raman).

Los desplazamientos de frecuencia se conocen como frecuencias Raman, y se corresponden con las frecuencias normales de la molécula.

La condición para que una frecuencia normal particular ν_k sea activa en el espectro Raman, es que al menos una de las componentes del tensor de polarizabilidad sea distinta de cero.

$$\left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 \neq 0 \quad i, j = x, y, z \quad |78|$$

II.3.4. TEORIA CUANTICA DE LA DISPERSION RAMAN

La traducción del tratamiento clásico al lenguaje mecánico cuántico, sigue las mismas líneas que las expuestas para el caso de la absorción infrarroja. El momento de transición debido al momento dipolar inducido π está dado por:

$$\pi_{nm} = \int \psi_n^* \pi \psi_m d\tau = E_0 \alpha_0 \int \psi_n^* \psi_m d\tau + E_0 \sum_k \left[\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right) \int \psi_n^* Q_k \psi_m d\tau \right] \quad |79|$$

A causa de la ortogonalidad de las funciones propias vibracionales, la integral del primer sumando de la ecuación |79| se anula, salvo cuando $\psi_n = \psi_m$. El primer término da cuenta de la dispersión Rayleigh, sin cambio de frecuencia; en el segundo término, el sumando k representa la contribución del modo normal k

al momento de transición.

Como en el tratamiento clásico, una frecuencia vibracional normal será permitida o prohibida en el espectro Raman, según el valor de $(\partial\alpha/\partial Q_k)_0$. Si este factor es distinto de cero, la frecuencia será permitida; si es cero, será prohibida. Sólo son activos en Raman los modos que satisfacen la condición $(\partial\alpha_{ij}/\partial Q_k)_0 \neq 0$ para al menos una de las componentes de la polarizabilidad molecular.

II.4. VENTAJAS E INCONVENIENTES DE LOS TRATAMIENTOS CLASICO Y CUANTICO

En el tratamiento clásico de las vibraciones moleculares, el problema fundamental es la obtención de una función potencial o campo de fuerzas intramolecular que tenga en cuenta todas las interacciones existentes entre los átomos que forman la molécula. Dicha función potencial sólo se puede obtener para el caso de moléculas sencillas, resultando prácticamente imposible cuando se trata de moléculas de tamaño moderado. Para éstas la función potencial ha de ser aproximada, existiendo, como ya se ha indicado, diferentes modelos de campos de fuerza que permiten aproximar dicha función potencial.

A pesar de ello, las dificultades para el cálculo de las constantes de fuerza son grandes, pues todo el tratamiento se basa en la asignación previa de las bandas que aparecen en los espectros infrarrojo y Raman, asignación que no siempre es factible.

Por otra parte, el tratamiento mecanocuántico, que permite obtener las funciones de onda de los estados moleculares, así como la frecuencia e intensidad de las bandas de vibración, es, a su vez, aproximado, pues aproximada es la función potencial de que se dispone.

El tratamiento llevado a cabo por nosotros, que puede calificarse de semiempírico, se basa en la aplicación de los métodos de la Teoría de Grupos sobre modelos geométricos adecuados (cuya elección se detalla en el capítulo III de la presente memoria),

lo que permite predecir para el modelo el número de vibraciones activas en infrarrojo y Raman, así como la intensidad relativa y el grado de polarización de las bandas a que dan lugar.

Por otra parte, el estudio de los espectros de vibración de series amplias de compuestos análogos, junto con los datos existentes en la bibliografía para otros más, permite establecer correlaciones entre la presencia de determinados agrupamientos funcionales en la molécula y la existencia de bandas de idénticas características en determinadas zonas del espectro.

La puesta en común de ambos tipos de información va a permitir la asignación de las bandas del espectro a los diferentes modos de vibración de la molécula, que es, como ya se ha indicado, el paso previo para la obtención de la función potencial molecular.

III. SIMETRIA Y ESPECTROS DE VIBRACION.

El estudio de la simetría molecular es de gran ayuda para la interpretación de los espectros moleculares de vibración, puesto que a partir de ella se puede deducir, de manera relativamente sencilla, la forma de los modos normales de vibración, así como su actividad en IR y Raman, a la vez que simplifica el tratamiento conducente a la obtención de las frecuencias fundamentales de vibración.

III.1. SIMETRÍA MOLECULAR

Por simetría molecular se entiende la simetría que presenta la disposición espacial de los átomos que constituyen la molécula. Dicha disposición espacial puede conocerse mediante métodos de difracción: de rayos X, de electrones, etc., así como a partir de algunos métodos espectroscópicos, especialmente por espectroscopía de microondas.

Una vez conocida la disposición espacial de los átomos, se elige el modelo estructural más adecuado sobre el que aplicar los métodos de la Teoría de Grupos, lo que permite predecir teóricamente los espectros de vibración IR y Raman: número de bandas, intensidad relativa, grado de despolarización en Raman, etc.

Si la disposición espacial de los átomos no es conocida previamente, se ensayan varios modelos, eligiéndose como más adecuado aquel que permite predecir de forma más ajustada los espectros IR y Raman. En aquellos supuestos en que sea posible la existencia de asociación, el modelo a considerar ha de tener en cuenta esta posibilidad.

La elección del modelo geométrico más adecuado es fundamental para llevar a cabo un tratamiento de tipo semiempírico como el propuesto, por lo que en (8) hemos realizado un estudio sobre el tema.

III.2. SIMETRÍA DE LAS VIBRACIONES

Como se ha dicho, la aplicación de los métodos de la Teoría de Grupos sobre el modelo geométrico adecuado permite predecir las principales características de los espectros IR y Raman de la molécula o agregado molecular.

Ahora bien, cuando una molécula vibra la conformación molecular se distorsiona, no conservándose, en general, la simetría existente en el equilibrio. Para poder hacer uso de la teoría de representaciones sobre la molécula vibrante, es conveniente redefinir las operaciones de simetría como operaciones virtuales que intercambian los desplazamientos entre átomos equivalentes sin cambiar los átomos mismos. Existe, pues, un isomorfismo entre las operaciones reales del grupo puntual molecular y las operaciones que actúan sobre las coordenadas de vibración (4), por lo que es suficiente, para estudiar las vibraciones moleculares, la consideración del grupo puntual al que pertenece la molécula en su estado de equilibrio.

Puede demostrarse (3) que las vibraciones normales forman la base para una representación totalmente reducida del grupo puntual al que pertenece la molécula y, puesto que la actividad espectral de un modo normal está determinada por su comportamiento bajo las operaciones de simetría del grupo puntual molecular,

es importante saber a que especies de simetría pertenecen los modos normales de vibración. Esto puede hacerse mediante la ecuación:

$$n(\Gamma) = \frac{1}{g} \sum_h g_h \chi_h(\Gamma) \chi_h \quad |80|$$

siendo: g : orden del grupo

g_h : número de operaciones de la clase h

$\chi_h(\Gamma)$: carácter de la representación irreducible para la clase h .

χ_h : carácter de la correspondiente representación reducible.

extendiéndose la suma a todas las clases del grupo.

La eliminación de las vibraciones no genuinas (rotaciones y traslaciones) puede hacerse por medio de las correspondientes Tablas de caracteres.

La aplicación del operador de proyección o proyector definido como:

$$P_\Gamma = \frac{1}{g} \sum_R \chi_R(\Gamma) R \quad |81|$$

siendo R cualquier operación de simetría del grupo, permite obtener las coordenadas de simetría a partir de las correspondientes coordenadas internas; las coordenadas normales son, simplemente, combinaciones lineales adecuadas de las coordenadas de simetría así obtenidas.

El empleo de las coordenadas de simetría en el tratamiento clásico de las vibraciones moleculares conduce, como ya se indicó en el capítulo II, a diagonalizar por cajas las matrices correspondientes y, por lo tanto, a simplificar el cálculo de las fre-

cuencias de vibración, en el supuesto de que se disponga de la función potencial (campo de fuerzas) adecuada.

Aún sin disponer de dicha función potencial es siempre posible obtener alguna información acerca del número, intensidad relativa y grado de polarización de las bandas que aparecen en los espectros IR y Raman, así como de su frecuencia aproximada; basta para ello con disponer de los espectros de vibración de una serie, lo más amplia posible, de compuestos relacionados, y aplicar los métodos de la Teoría de Grupos a toda la serie.

Gracias a la observación de las analogías existentes se puede llevar a cabo la asignación de los modos normales de vibración de los compuestos de la serie.

Cuando la molécula no posee ninguna simetría, es posible aplicar los métodos de la Teoría de Grupos a una parte de la misma, si se supone que la interacción vibracional con el resto de la molécula es pequeña o nula. Este es el procedimiento que se ha aplicado para el análisis vibracional de los compuestos estudiados, en el que se han considerado por una parte las vibraciones del anillo y por otra las de los sustituyentes.

III.3. SIMETRÍA Y ACTIVIDAD

Según se dijo en el capítulo II, clásicamente, un modo normal de vibración es activo si en el transcurso del movimiento vibracional tiene lugar una variación en el momento dipolar o en la polarizabilidad molecular, siendo la intensidad de la señal proporcional al cuadrado de la variación de la correspondiente

propiedad molecular. Dado que las vibraciones normales poseen propiedades de simetría relacionadas con la simetría molecular, es obvio que dicha simetría determinará si un modo de vibración es o no activo.

Así, por ejemplo, una vibración totalmente simétrica de una molécula con centro de simetría será inactiva en IR, en tanto que dará lugar a una línea Raman totalmente polarizada.

Por otra parte, el tratamiento mecanocuántico prevee que una transición será activa, si el correspondiente momento de transición es distinto de cero (pág.40), lo que requiere que el integrando sea una función par. Dicha paridad dependerá, a su vez, de la de las funciones de onda de los estados inicial y final de la transición.

Las funciones de onda muestran, al igual que las coordenadas normales, ciertas propiedades de simetría. Así, la función de onda para el estado vibracional más bajo de una molécula

$$\psi = N \exp \left[- \frac{\gamma_1 Q_1^2}{2} - \frac{\gamma_2 Q_2^2}{2} - \dots - \frac{\gamma_{3n-6} Q_{3n-6}^2}{2} \right] \quad |82|$$

donde $\gamma_k = \frac{4 \pi^2 \nu_k}{h}$, siendo ν_k la frecuencia clásica de vibración asociada con la coordenada normal Q_k , no varía al aplicarle cualquiera de las operaciones de simetría de la molécula, por las siguientes razones:

El argumento de la exponencial en |82|, depende del cuadrado de las coordenadas normales, Q_i^2 , y es siempre una función par, cualquiera que sea el tipo de coordenada de que se trate (4).

La función de onda que corresponde a los niveles fundamen-

tales, para los que se excita únicamente un modo normal Q_k es:

$$\psi = N' Q_k \exp \sum_{k=1}^{3n-6} -\frac{\gamma_k Q_k^2}{2} \quad |83|$$

Es evidente, que esta función tiene las mismas propiedades de simetría que Q_k , puesto que la exponencial es completamente simétrica.

Estos resultados son igualmente válidos para funciones de onda anarmónica, dado que siempre se pueden escribir como combinaciones lineales de funciones armónicas:

$$\psi_{\text{anar.}} = \sum_i a_i \psi_i \quad |84|$$

donde todas las ψ_i que entran a formar parte de una combinación dada, deben tener el mismo comportamiento bajo todas las operaciones de simetría del grupo puntual molecular.

La simetría de las funciones de onda correspondientes a los niveles de sobretono y de combinación se puede obtener de la forma que se indica en (4), para el caso de los niveles de sobretono, o bien, formando el producto directo, de los correspondientes fundamentales, para los niveles de combinación.

El momento de transición viene dado por:

$$|M|^{v'v''} = \int \psi_{v'}^* M \psi_{v''} d\tau \quad |85|$$

donde M representa el momento dipolar o la polarizabilidad molecular, según se trate del espectro IR o del Raman, respectivamente; $\psi_{v'}$ y $\psi_{v''}$ son funciones de onda vibracionales.

v' y v'' representan el grupo de números cuánticos de los estados superior e inferior, respectivamente.

Dicho momento se anula, para una transición dada, a menos que uno de los componentes del integrando $\psi_{v'}^* \mu \psi_{v''}$ permanezca invariante bajo cualquiera de las operaciones de simetría permitidas para la configuración de equilibrio de la molécula, o, en otras palabras, si al menos uno de los términos $\psi_{v'}^* \mu_x \psi_{v''}$, $\psi_{v'}^* \mu_y \psi_{v''}$ ó $\psi_{v'}^* \mu_z \psi_{v''}$ (para el espectro IR) o uno de los seis productos $\psi_{v'}^* \alpha_{xx} \psi_{v''}$, $\psi_{v'}^* \alpha_{xy} \psi_{v''}$, etc. (para el espectro Raman) es totalmente simétrico. Esta regla de selección es cierta, independientemente de que las vibraciones sean armónicas o anarmónicas, si se ignoran las interacciones con los movimientos rotacional y electrónico.

Esta regla de selección se puede formular de otra manera: "Una transición entre dos niveles vibracionales v' y v'' es permitida en IR si el producto $\psi_{v'}^* \psi_{v''}$ pertenece (incluye) a la misma especie de simetría que alguna de las tres componentes del momento dipolar", mientras que "una transición es permitida en Raman si dicho producto pertenece (incluye) a la misma especie que algunas de las seis componentes $\alpha_{xx}, \alpha_{xy}, \dots$ del tensor de polarizabilidad molecular".

Teniendo en cuenta que:

$$\mu = \sum_k e_k r_k \quad |86|$$

y, en coordenadas cartesianas:

$$\mu^2 = \mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2 \quad |87|$$

las componentes μ_x , μ_y y μ_z se comportarán bajo las operaciones de simetría de igual forma que las componentes T_x , T_y y T_z del movimiento traslacional.

Del mismo modo, se puede determinar fácilmente la forma de comportarse de las componentes del tensor de polarizabilidad α_{xx} , α_{xy} , ... bajo las operaciones de simetría del grupo puntual, resultando ser de la misma especie de simetría que los productos binarios xy , xz , yz , etc...

En consecuencia, la regla de selección se puede expresar: "Las frecuencias fundamentales observables en el espectro IR corresponderán a los modos de vibración que pertenezcan a la misma especie de simetría que, por lo menos, una de las componentes del momento dipolar μ , y las observables en Raman, a aquellos que lo sean a la misma que alguna de las componentes de la polarizabilidad".

Los sobretonos y bandas de combinación son el resultado de la anarmonicidad mecánica (términos cúbicos y superiores en la función potencial) o de la anarmonicidad electro-óptica (dependencia no lineal del momento dipolar y la polarizabilidad con las coordenadas vibracionales).

La actividad de los sobretonos y bandas de combinación viene determinada por la regla de selección general; "un sobretono o banda de combinación es activo en el espectro infrarrojo (o Raman) si al menos una de las componentes del momento dipolar (o de la polarizabilidad) pertenece (está incluida en) a la/s misma/s especie/s de simetría que el producto $\psi_v^* \cdot \psi_v$ ".

III.4. ANALISIS VIBRACIONAL Y FRECUENCIAS DE GRUPO

Cuando el tipo de compuestos que se investiga, por su complejidad estructural, no permite el uso de los métodos teóricos expuestos anteriormente (Cap. II), se puede recurrir al estudio de las denominadas frecuencias de grupo.

Como es bien sabido, las vibraciones asociadas con ciertas unidades o grupos estructurales, presentes en compuestos relacionados, dan lugar a bandas espectrales de aproximadamente igual frecuencia e intensidad. Son las denominadas "frecuencias de grupo", que proporcionan la base de la diagnosis estructural,

Dado que la frecuencia de las bandas espectrales viene determinada en gran medida por la masa de los átomos y la función potencial (campo de fuerzas) a que están sometidos, cabe esperar que se encontrará una frecuencia de grupo cuando estos factores permanezcan razonablemente constantes al pasar de unos compuestos a otros, circunstancia que se da para determinados grupos estructurales presentes en las moléculas cuya interacción vibracional con el resto de la molécula es débil o nula.

Puesto que la simetría condiciona, a su vez, el número e intensidad de las bandas que aparecen en el espectro, el estudio de los espectros de vibración de series de compuestos relacionados estructuralmente entre sí, junto con la aplicación de los métodos de la Teoría de Grupos sobre modelos geométricos adecuados a la estructura molecular, proporciona un método de tipo semiempírico sencillo en aquellos casos en que, dada la complejidad estructural, sean de difícil aplicación los métodos antes mencionados.

IV. ANALISIS VIBRACIONAL DEL BENCENO Y DE
SUS DERIVADOS.

IV.1. ANALISIS VIBRACIONAL DEL BENCENO

Como es bien sabido la estructura geométrica de la molécula de benceno es plana, ocupando los átomos de carbono e hidrógeno los vértices de dos hexágonos regulares concéntricos. Experimentos de difracción de electrones dan para las distancias CC y CH, 1,4000 y 1,0897 Å, respectivamente. La simetría que corresponde a esta estructura geométrica es la del grupo puntual D_{6h} .

Utilizando como base de la representación del grupo las denominadas coordenadas normales de vibración de la molécula puede demostrarse (9) que la representación es totalmente reducida. Dicha representación puede expresarse como suma de representaciones irreducibles, resultando:

$$\Gamma = 2A_{1g} + A_{2g} + 2B_{2g} + E_{1g} + 4E_{2g} + A_{2u} + 2B_{1u} + 2B_{2u} + 3E_{1u} + 2E_{2u}$$

lo que nos permite, a su vez, clasificar las coordenadas que forman la base de la representación en:

- coordenadas normales en el plano:

$$\Gamma = 2A_{1g} + A_{2g} + 4E_{2g} + 2B_{1u} + 2B_{2u} + 3E_{1u}$$

- coordenadas normales fuera del plano:

$$\Gamma = 2B_{2g} + E_{1g} + A_{2u} + 2E_{2u}$$

Si en lugar de emplear las coordenadas normales como base de la representación, utilizamos un conjunto de $3n-6$ coordenadas internas independientes, la representación obtenida es equivalente a la anterior, si bien ofrece algunas ventajas, pues, permite obtener una información básica acerca del carácter aproximado de

las vibraciones (de tensión, de flexión, mixtas, etc.), a la vez que se excluyen del tratamiento las traslaciones y rotaciones moleculares.

En el tratamiento habitual, se eligen conjuntos completos de coordenadas internas, sin tener en cuenta, a priori, si éstas son o no independientes, trabajando con ellas como si lo fueran. Al final del tratamiento se eliminan las coordenadas no independientes (redundantes), si las hay, lo que permite obtener la representación correcta.

Las coordenadas internas elegidas por nosotros para el estudio vibracional de la molécula de benceno son:

- coordenadas internas en el plano:
 - tensiones CH: 6
 - tensiones CC: 6
 - deformaciones \widehat{HCC} : 12
- coordenadas internas fuera del plano:
 - deformaciones \widehat{CH} : 6
 - deformaciones \widehat{CCC} : 6

La reducción de la representación que tiene como base dichas coordenadas internas, permite llevar a cabo una primera clasificación de las vibraciones del benceno:

- para las vibraciones en el plano:

	A_{1g}	A_{2g}	E_{2g}	B_{1u}	B_{2u}	E_{1u}	Vib. indep.
ν (CH)	1	0	1	1	0	1	6
ν (CC)	1	0	1	0	1	1	6
δ (HCC)	1*	1	2	1	1	1+1*	9

- para las vibraciones fuera del plano:

	B_{2g}	E_{1g}	A_{1u}	A_{2u}	E_{2u}	vib. indep.
γ (CH)	1	1	0	1	1	6
γ (CCC)	1	1*	1*	0	1	3

* coordenada redundante

En ambos casos se indican, además de las coordenadas internas empleadas y su distribución en especies de simetría, el número γ y carácter de las coordenadas internas redundantes, que resultan ser A_{1g} y E_{1u} para las vibraciones en el plano, y E_{1g} y A_{1u} para las de fuera del plano.

Empleando como base de la representación las denominadas coordenadas de simetría internas, definidas como combinaciones lineales adaptadas a la simetría de las anteriores, la representación que se obtiene es equivalente y su reducción idéntica.

Una manera de obtener dichas coordenadas de simetría internas es hacer uso del denominado operador de proyección, $P(\Gamma_i)$, definido como:

$$P(\Gamma_i) = \sum_R X_i(R) \Gamma_i^R \quad |88|$$

siendo R el operador correspondiente a la operación de simetría R, cuyo carácter en la representación irreducible Γ_i es $X_i(R)$, y estando el sumatorio extendido a todas las operaciones de simetría del grupo.

La aplicación del operador de proyección, $P(\Gamma_i)$, transforma cada una de las coordenadas internas, en una combinación li-

neal de la misma simetría que la especie Γ_i . Las combinaciones lineales resultantes, una vez normalizadas, constituyen las llamadas coordenadas de simetría internas.

En algunos casos, las coordenadas de simetría internas obtenidas no mantienen totalmente el carácter de las coordenadas internas de que derivan. Así, por ejemplo, si para obtener la coordenada de simetría interna de especie B_{1u} con carácter de deformación HCC en el plano, aplicamos el operador de proyección correspondiente, resulta un modo radial de esqueleto, si bien con un cierto carácter de deformación HCC en el plano.

Las coordenadas normales son combinación lineal de coordenadas de simetría internas, pudiendo hablarse, como para éstas, de vibraciones de tensión CC, de deformación CH fuera del plano, etc.

La actividad de los modos normales de vibración, tanto en infrarrojo como en Raman, puede determinarse sin más que conocer las representaciones irreducibles a que pertenecen las componentes del momento dipolar y de la polarizabilidad, respectivamente. Puesto que la representación reducida que tiene como base las componentes del momento dipolar resulta ser:

$$\Gamma_{\mu} = A_{2u} + E_{1u}$$

solamente las vibraciones normales de estas especies serán activas en IR.

De forma análoga, puesto que:

$$\Gamma_{(\alpha)} = 2A_{1g} + E_{1g} + E_{2g}$$

solo las vibraciones normales de estas especies serán activas en el espectro Raman.

Por tanto, las treinta vibraciones normales del benceno darán lugar a cuatro bandas de absorción en el espectro infrarrojo: $A_{2u} + 3E_{1u}$, y a siete líneas en el espectro Raman: $2A_{1g} + E_{1g} + 4E_{2g}$.

Las vibraciones normales para la molécula de benceno pueden verse en la figura IV.1. Para la denominación de las vibraciones normales del benceno hemos adoptado la notación de Wilson (10), que será la utilizada en el presente trabajo.

A la vista de la figura, es posible observar que, en la mayoría de las vibraciones normales, el movimiento de los átomos que constituyen la molécula es tangencial, radial o fuera del plano respecto del anillo, excepto en el par 19a, 29b, para el cual Scherer (11) da un 27% de carácter de tensión CC y 45% de flexión CH, y que nosotros consideramos un modo tangencial de esqueleto.

Las anteriores consideraciones permiten hacer la clasificación de las vibraciones normales que se exponen en la tabla IV.1.

Las frecuencias de las vibraciones activas se determinan a partir de los espectros de vibración, tanto en infrarrojo como Raman, de la molécula en estado vapor, y las de las vibraciones inactivas mediante algunos de los métodos siguientes:

- 1) Mediante el cálculo de coordenadas normales, empleando funciones de potencial adecuadas.
- 2) A partir de las combinaciones permitidas, tanto en IR como en

Raman, para dichas fundamentales.

- 3) Por identificación en el espectro de algún deuterio-benceno, re calculando las frecuencias para el benceno empleando la regla del producto.
- 4) A partir del espectro del benceno en fase condensada, en el que pueden aparecer como bandas débiles.
- 5) A partir de la estructura de vibración del espectro electrónico.

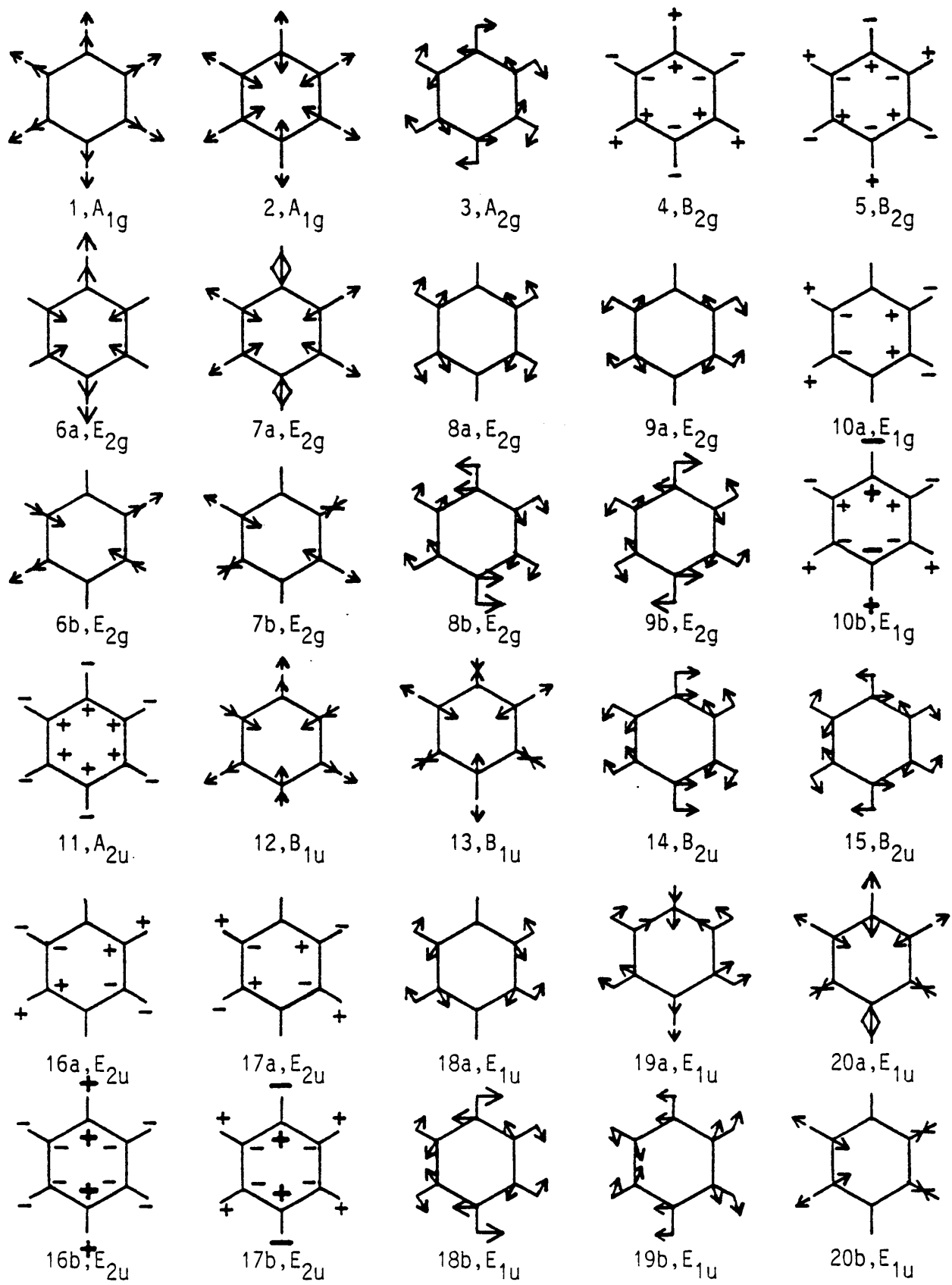


Figura IV.1: VIBRACIONES NORMALES DE LA MOLECULA DE BENCENO.

Tabla IV.1: CLASIFICACION DE LOS MODOS NORMALES DE VIBRACION DEL BENCENO.

		Carácter	Modo	Especie	ν (cm ⁻¹)	Actividad		
						IR	Raman	
EN EL PLANO	TANGENCIALES		8a,8b	E _{2g}	1599	-	a (dp)	
		DE ESQUELETO	14	B _{2u}	(1309)	-	-	
			19a,19b	E _{1u}	1482	a	-	
			3	A _{2g}	(1350)	-	-	
		DE FLEXION CH	9a,9b	E _{2g}	1178	-	a (dp)	
			15	B _{2u}	(1146)	-	-	
		18a,18b	E _{1u}	1037	a	-		
		RADIALES		1	A _{1g}	993	-	a (p)
	DE ESQUELETO		6a,6b	E _{2g}	606	-	a (dp)	
			12	B _{1u}	(1010)	-	-	
			2	A _{1g}	3073	-	a (p)	
	DE TENSION CH		7a,7b	E _{2g}	3056	-	a (dp)	
	13		B _{1u}	(3057) _c	-	-		
	20a,20b	E _{1u}	3064	a	-			
FUERA DEL PLANO		DE ESQUELETO	4	B _{2g}	(707)	-	-	
			16a,16b	E _{2u}	(398) _c	-	-	
			5	B _{2g}	(990)	-	-	
	DE FLEXION CH	10a,10b	E _{1g}	846	-	a (dp)		
		11	A _{2u}	673	a	-		
			17a,17b	E _{2u}	(967)	-	-	

à: activo; -: inactivo; p: polarizado; dp: despolarizado; (): cálculos teóricos; ()_c: medida en benceno cristalino. Datos tomados de VARSANYI, G.: "Assignments for Vibrational Spectra of 700 Benzene Derivatives". Adam Hilger. (1974).

IV.2. ANALISIS DE DERIVADOS MONOSUSTITUIDOS DEL BENCENO

Dado que el objetivo del trabajo que se expone es el análisis de los espectros de vibración de diversos o-, m- y p-derivados del ácido benzoico, hemos creído conveniente, como paso previo, llevar a cabo un estudio exhaustivo de los espectros de vibración de dicho ácido, que puede considerarse como compuesto cabeza de serie.

Con objeto, a su vez, de facilitar la interpretación de los espectros de vibración del ácido benzoico, se han estudiado también los espectros del ión benzoato, $C_6H_5COO^-$, y del nitrobenzeno, $C_6H_5NO_2$. Dado que los grupos carboxilato y nitro son isoelectrónicos, cabe suponer que las vibraciones del anillo para ambos compuestos deben ser muy parecidas, lo que, aparte de facilitar la asignación, nos va a permitir comprobar hasta qué punto se puede considerar aceptable la aproximación de tratar las vibraciones del anillo como independientes de las de los sustituyentes.

IV.2.1 NITROBENCENO E ION BENZOATO

Tanto el nitrobenzeno como el ión benzoato presentan la simetría correspondiente al grupo puntual C_{2v} . El tratamiento por Teoría de Grupos del conjunto de sus átomos permite llevar a cabo la siguiente reducción de la representación que tiene como base las $3n-6$ coordenadas normales de vibración de la molécula:

$$13A_1 + 4A_2 + 7A_1 + 12B_2$$

Si en una primera aproximación consideramos de manera independiente las vibraciones del anillo y las de los sustituyentes, es decir, tratamos el anillo bencénico monosustituido como un conjunto de núcleos de simetría C_{2v} , y reducimos la representación, resulta:

$$11A_1 + 3A_2 + 6B_1 + 10B_2$$

que al compararla con la anterior, nos indica que las vibraciones del sustituyente son de las especies:

$$2A_1 + A_2 + B_1 + 2B_2$$

de las que tres, corresponden a los modos normales de vibración internos del sustituyente, y las otras tres, a vibraciones del sustituyente respecto del anillo.

Mediante la Teoría de Grupos, pueden establecerse las correspondientes correlaciones grupo-subgrupo ($D_{6h} - C_{2v}$), que nos van a permitir, conocida la forma de una vibración normal para el benceno, determinar cual sería ésta para benceno monosustituido. Dichas correlaciones se indican en la tabla IV.2.

Una primera consecuencia de la presencia del sustituyente sobre el anillo, aún sin tener en cuenta su interacción mutua, es la rotura de la degeneración existente para alguna de las vibraciones del benceno, que se traducirá en un desdoblamiento de las bandas correspondientes, con el consiguiente aumento en la complejidad de los espectros.

Además, se ha de esperar un importante desplazamiento en la frecuencia para alguna de las bandas, debido al hecho de que

TABLA IV.2: CORRELACIONES ENTRE LOS GRUPOS D_{6h} Y C_{2v}

Vibración	Especie de simetría		Actividad	
	D_{6h}	C_{2v}	D_{6h}	C_{2v}
1,2	A_{1g}	A_1	R	R
3	A_{2g}	B_2	-	IR y R
4,5	B_{2g}	B_1	-	IR y R
6a,7a,8a,9a	E_{2g}	A_1	R	R
6b,7b,8b,9b	E_{2g}	B_2	R	IR y R
10a	E_{1g}	A_2	R	IR
10b	E_{1g}	B_1	R	IR y R
11	A_{2u}	B_1	IR	IR y R
12,13	B_{1u}	A_1	-	R
14,15	B_{2u}	B_2	-	IR y R
16a,17a	E_{2u}	A_2	-	IR
16b,17b	E_{2u}	B_1	-	IR y R
18a,19a,20a	E_{1u}	A_1	IR	R
18b,19b,20b	E_{1u}	B_2	IR	IR y R

siendo: IR: activa en infrarrojo

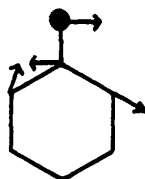
R: activa en Raman

-: inactiva

varias vibraciones han cambiado su carácter, que pasa de ser CH a CX (X=sustituyente).

a) Flêxiones CX en el plano: La frecuencia de estas vibraciones es, en general, menor de 500 cm^{-1} , razón por la que su acoplamiento con las vibraciones de esqueleto del anillo en el plano, que aparecen a frecuencias superiores a 1000 cm^{-1} , debe ser muy pequeño o nulo. Tiene sentido, pues, hablar de vibraciones con carácter de flexión CX en el plano.

Esta vibración se ha referido a las correspondientes CH del benceno, para las que los átomos de carbono en posición orto-respecto del que soporta el sustituyente vibran en oposición de fase respecto de dicho carbono. El esquema básico correspondiente a la flexión CX en el plano en monosustitución es:



La observación de los modos normales de vibración del benceno (pág. 65) nos permite identificar este esquema básico en los modos 9b y 15. Kovner y col. (12), basándose en el análisis vibracional del tolueno, derivan la vibración de flexión CX en el plano del modo normal 15 del benceno. Scherer (13), sin embargo, deriva dicha vibración del modo normal 9b. En el presente trabajo, el modo normal de flexión CX en el plano en benceno monosustituido se ha derivado del modo 9b.

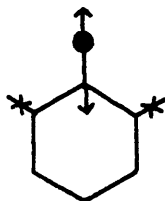
b) Tensiones CX. La frecuencia de una vibración de tensión CX aislada depende, en gran parte, de la masa del sustituyente. Debido

a esta circunstancia se han considerado dos tipos de sustituyentes: pesados y ligeros. Son pesados aquellos sustituyentes para los que la masa del átomo unido directamente al carbono del anillo está por encima de las 30 uma., y ligeros aquellos para los que la masa de dicho átomo está entre 10 y 20 uma. Además de la masa, otro factor que condiciona la frecuencia de los modos de tensión CX es la posible existencia para el sustituyente de electrones en orbitales 3p o superiores (en átomos pesados), lo que da lugar a enlaces, generalmente, más débiles que aquellos en los que participan electrones 2p. Ambas causas contribuyen a que la frecuencia vibracional de los modos de tensión de grupos CX aislados sea, en general, mayor de 1000 cm^{-1} , cuando el sustituyente es ligero, y menor de 800 cm^{-1} cuando es pesado.

Según vimos para el benceno (pág.66 y sig.) las vibraciones radiales de esqueleto tienen frecuencias próximas a los 1000 cm^{-1} (modos normales 1 y 12) y a los 600 cm^{-1} (par degenerado 6a,6b). De aquí puede deducirse que las vibraciones de tensión CX, para sustituyentes ligeros, se acoplarán fuertemente con los modos normales 1 ó 12 (o con ambos), y para pesados, con una ó ambas componentes del par vibracional 6a,6b.

Si bien la discusión por separado de estas vibraciones y las radiales de esqueleto del anillo es imposible debido al acoplamiento, nosotros hemos intentando derivar la vibración con carácter CX predominante de las correspondientes CH del benceno para las que los átomos de carbono en posición orto- respecto del que soporta el sustituyente vibran en oposición de fase respecto de dicho carbono, vibración que es equivalente, para sustituyen-

tes ligeros, a aquella en que los enlaces CH vecinos al sustituido vibran en oposición de fase respecto de este último. El esquema básico de una tensión CX sería:



Los modos normales de vibración de tensión CH para el benceno que responden a este esquema son dos: el 7a y el 13; puesto que dicho esquema se cumple para cualquier posición en que coloquemos el sustituyente en el modo normal 13, no siendo así en el caso del modo normal 7a, se ha derivado la vibración con carácter predominante de tensión CX del modo normal 13 del benceno.

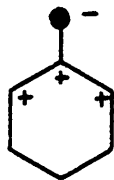
Dado que la vibración de esqueleto del anillo ha de localizarse en los carbonos no sustituidos del mismo, ello significa que el modo normal 12, de simetría trigonal, mantendrá su carácter de vibración radial de esqueleto, acoplándose, por tanto, los modos normales 1 y 13, lo que dará lugar a dos frecuencias, una por encima de 1100 cm^{-1} y otra por debajo de 900 cm^{-1} . De ellas, la primera puede ser considerada como la correspondiente vibración de tensión CX, habida cuenta que es la que posee mayor carácter de tensión CX.

c) Flexiones CX fuera del plano. La frecuencia de los modos normales de vibración con carácter CX fuera del plano es, generalmente baja, menor de 700 cm^{-1} . Dicha frecuencia está determinada, no tanto por la masa de los átomos enlazados, sino por el carácter del enlace que los une.

Por lo tanto, en este caso, el criterio ligero-pesado para el sustituyente, no coincide con el visto anteriormente para los modos de tensión CX. Ahora serán ligeros aquellos sustituyentes para los que existe libre rotación en torno al enlace CX; en caso contrario, el sustituyente será pesado.

El benceno, como ya dijimos, tiene tres modos normales de vibración de esqueleto fuera del plano: 4, 16a y 16b. La frecuencia del primero es 707 cm^{-1} y la del par 16a,16b es 404 cm^{-1} . Puesto que las vibraciones CX fuera del plano aparecen a frecuencias menores de 700 cm^{-1} , no tendrá lugar un acoplamiento significativo con el modo normal 4. El modo normal CX fuera del plano, unicamente cuando X es ligero, se acoplará con una o ambas componentes del par degenerado 16a,16b, dado que la frecuencia de dicho modo, cuando el sustituyente es pesado, es mucho menor que 400 cm^{-1} .

En nuestro caso, en que el sustituyente es pesado, no tendrá lugar un acoplamiento apreciable, por lo que hemos derivado la vibración CX fuera del plano del modo normal 10b del benceno.



Teniendo en cuenta lo anterior, y de forma análoga a como hicimos para el benceno, podemos clasificar las vibraciones del anillo en benceno monosustituido, tal como puede verse en la tabla IV.3.

Tabla IV.3: CLASIFICACION DE LAS VIBRACIONES DEL ANILLO EN BENCENO MONOSUSTITUIDO.

		Carácter	Modo	Especie	Actividad			
					IR	Raman		
EN EL PLANO	TANGENCIALES	DE ESQUELETO	8a	A ₁	a	a		
			8b	B ₂	a	a		
			14	B ₂	a	a		
			19a	A ₁	a	a		
		DE FLEXION CX	19b	B ₂	a	a		
			9b	B ₂	a	a		
		DE FLEXION CH	3	B ₂	a	a		
			9a	A ₁	a	a		
			15	B ₂	a	a		
			18a	A ₁	a	a		
			18b	B ₂	a	a		
			1	A ₁	a	a		
		FUERA DEL PLANO	RADIALES	DE ESQUELETO	6a	A ₁	a	a
					6b	B ₂	a	a
12	A ₁				a	a		
13	A ₁				a	a		
DE TENSION CX	2			A ₁	a	a		
	7a			A ₁	a	a		
DE TENSION CH	7b			B ₂	a	a		
	20a			A ₁	a	a		
	20b			B ₂	a	a		
	4			B ₁	a	a		
DE ESQUELETO	16a	A ₂	-	a				
	16b	B ₁	a	a				
	DE FLEXION CX	10b	B ₁	a	a			
		5	B ₁	a	a			
	DE FLEXION CH	10a	A ₂	-	a			
		11	B ₁	a	a			
		17a	A ₂	-	a			
		17b	B ₁	a	a			

a: activo; -:inactivo

La forma esquemática de las vibraciones normales puede obtenerse mediante la aplicación del operador de proyección sobre la coordenada interna correspondiente (tal como se hizo para el benceno), como puede verse en la figura IV.2.

El análisis de los espectros de vibración en infrarrojo y Raman del benzoato potásico y del nitrobenzono, junto con la información acerca del carácter, forma, actividad, etc., de los modos normales de vibración en benceno monosustituido, nos ha permitido llevar a cabo la asignación de los modos normales del anillo que se muestra en la Tabla IV.4.

En esta tabla y en las siguientes las intensidades son relativas, habiéndose utilizado la notación: mf (muy fuerte); f (fuerte); m (media); d (débil); md (muy débil); a (ancha); h (hombro) y dob (doblete).

Figura IV.2: FORMAS ESQUEMATICAS DE LAS VIBRACIONES NORMALES CH Y CX EN BENCENO MONOSUSTITUIDO.

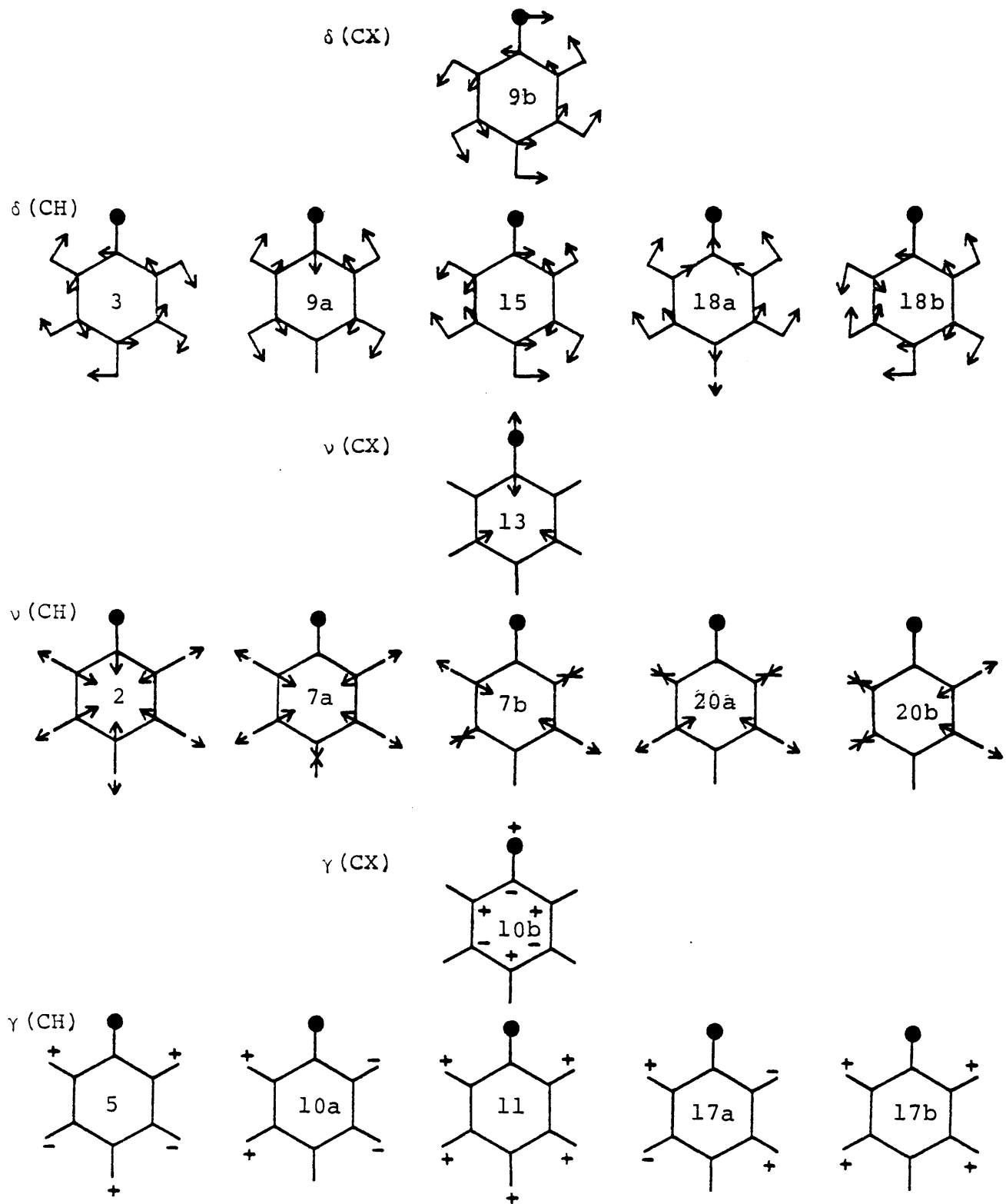


Tabla IV.4: ASIGNACION DE LAS VIBRACIONES DEL ANILLO PARA EL ION BENZOATO Y EL NITROBENCENO.

Vibración	ion benzoato		nitrobenzeno	
	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	IR (cm ⁻¹)	Raman ^{**} (cm ⁻¹)
1	835 f	836 m	677 f	678
2	3080 d	---	3081 m	3081
3	1270 d.a	---	1306 f	---
4	677 f	---	---	---
5	986 d	---	---	---
6a	391 f	396 f	397 mf	387
6b	615 md	615 m	612 d	---
7a	3045*md	---	3091 m	---
7b	3058*md	---	3091 m	---
8a	1600 f	1597 m	1603 f	1597
8b	1590 f	---	1585 d	1586
9a	1178 m(dob.)	1167 m	1174 m	1172
9b	---	279 d	---	252
10a	843 d	---	837*md	---
10b	---	170 m	---	182
11	708 f	718 d	794 f	---
12	1003 m	999 f	1002 d	1004
13	---	1142 m	1112 f	1108
14	1305 d	---	1316 m	---
15	1136 md	---	1161 md	1161
16a	---	384 d	---	---
16b	420 h	---	420*md	420
17a	968 d	---	977*d	---
17b	920 m	902 md	935*m	---
18a	1023 m	1020 m	1027 f	1021
18b	1068 m	---	1069 f	1053
19a	1489 m	1489 d	1476 f	1476
19b	1440 f	---	1412 d	1412
20a	3088*d	---	3096*d	---
20b	3036*m	---	3068*md	---

* Datos tomados de (14) ; ** Datos tomados de (15)

La asignación anterior nos permite hacer las siguientes consideraciones de carácter general:

La presencia de un sustituyente fuertemente desactivante no parece tener un efecto apreciable sobre las vibraciones tangenciales de esqueleto, que aparecen a frecuencias próximas a las que tenían para el benceno, si bien, como es lógico, se ha producido la ruptura de la degeneración existente en éste para los diferentes pares degenerados.

Lo mismo puede decirse de la frecuencia correspondiente a las vibraciones de deformación CH en el plano (tangenciales de flexión CH), excepto para aquella que ha cambiado su carácter al pasar a ser de deformación CX en el plano (tangencial de flexión CX); se trata del modo normal 9b que experimenta un gran desplazamiento en frecuencia. Para el benceno aparecía a 1178 cm^{-1} ; para el ión benzoato la hemos asignado a 279 cm^{-1} , y para el nitrobenzono a 252 cm^{-1} , ambas medidas en el espectro Raman.

Los modos normales de vibración con carácter radial de esqueleto, para los que, como ya dijimos, era previsible un acoplamiento apreciable con las vibraciones del sustituyente, varían de frecuencia, especialmente el modo normal 1, que de 993 cm^{-1} , para el benceno, pasa a 835 cm^{-1} , para el ión benzoato, y a 677 cm^{-1} , para el nitrobenzono.

En cuanto a los modos normales de tensión CH, mantienen su frecuencia, excepto uno de ellos que pasa a tener carácter de tensión CX; se trata del modo 13, que rebaja su frecuencia de 3057 cm^{-1} , para el benceno, a 1142 y 1112 cm^{-1} , para el ión benzoato y nitrobenzono, respectivamente.

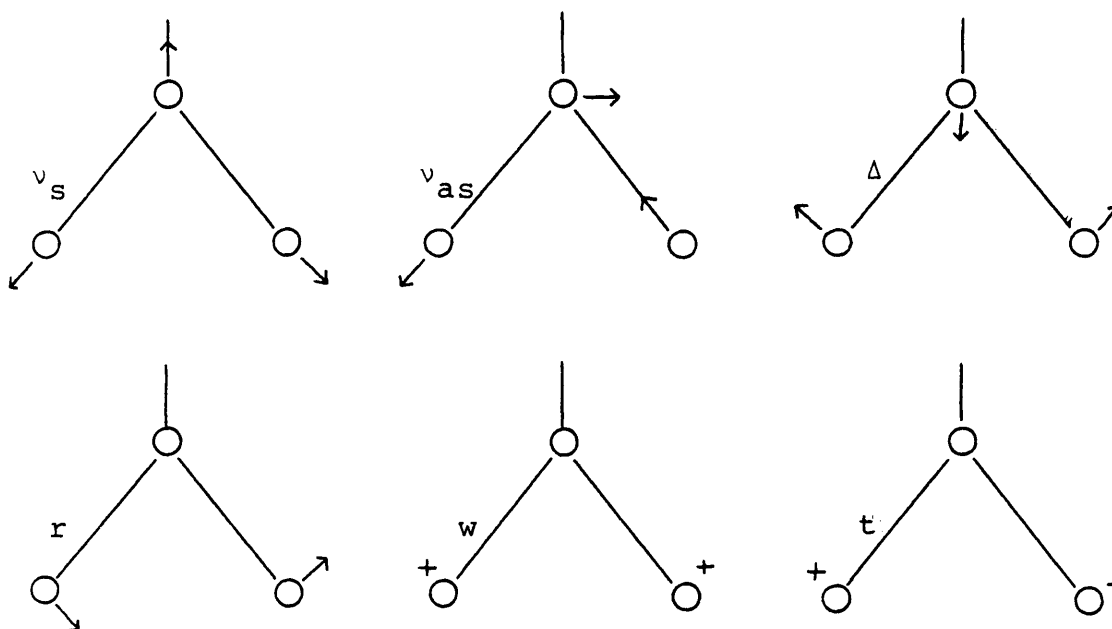
Para finalizar este breve comentario, conviene indicar que las vibraciones normales de esqueleto fuera del plano se ven poco afectadas por la presencia del sustituyente, así como las de deformación CH fuera del plano, excepto aquella que cambia de carácter; de ellas, sólo la denotada como 11 sufre un desplazamiento de 125 cm^{-1} hacia altas frecuencias. El modo normal que cambia su carácter es, en este caso, el 10b, que sufre un gran desplazamiento en frecuencia, desde 846 cm^{-1} para el benceno, a $170, 182 \text{ cm}^{-1}$, para el benzoato potásico y el nitrobenceno, respectivamente.

Por todo ello, podemos concluir, que la presencia de un sustituyente, aún en el caso, como el que nos ocupa, de que sea fuertemente desactivante, tiene poca influencia sobre la frecuencia de los modos normales de vibración del anillo, lo que nos va a permitir, empleando idéntico tratamiento, llevar a cabo la asignación de los espectros de vibración del ácido benzoico, sustancia que, como luego tendremos oportunidad de confirmar, forma dímeros centrosimétricos en fase sólida.

En cuanto a las vibraciones normales del sustituyente, pueden estudiarse, en ambos casos, en la suposición de simetría C_{2v} .

Como hemos indicado anteriormente (pág.68) las vibraciones normales del sustituyente son de las especies $2A_1 + A_2 + B_1 + 2B_2$; de ellas, tres corresponden a vibraciones internas del sustituyente: $2A_1 + B_2$, y las otras tres a vibraciones del sustituyente respecto del anillo: $A_2 + B_1 + B_2$.

Su forma esquemática es la siguiente:



La asignación llevada a cabo se resume en la Tabla IV.5.

Tabla IV.5: ASIGNACION DE LAS VIBRACIONES DEL SUSTITUYENTE
PARA EL ION BENZOATO Y EL NITROBENCENO.

<u>ión benzoato</u>			<u>nitrobenzeno</u>		
<u>Asignación</u>	<u>IR(cm^{-1})</u>	<u>Raman(cm^{-1})</u>	<u>Asignación</u>	<u>IR(cm^{-1})</u>	<u>Raman*(cm^{-1})</u>
v_{as} (OCO)	1548mf	1540d	v_{as} (NO_2)	1527mf	1523f
v_s (OCO)	1412mf	1382f	v_s (NO_2)	1357mf	1345mf
W (OCO)	817d-m	--	W (NO_2)	704md	--
Δ (OCO)	663m	673m	Δ (NO_2)	852f	852mf
r (OCO)	519m	--	r (NO_2)	420d	435md
t (OCO)	--	150f?	t (NO_2)	--	--

* Datos tomados de (15).

La notación empleada en todas las tablas ha sido: v tensión; δ , Δ deformaciones en el plano; γ , Γ deformaciones fuera del plano; r de columpio; t torsión; W aleteo; s , as simétrica, antisimétrica.

IV.2.2 ACIDO BENZOICO

La molécula de ácido benzoico puede considerarse plana (16) y por ello con simetría C_s . La reducción de la representación correspondiente da el siguiente resultado:

$$27 A' + 12 A''$$

de las que treinta: $21 A' + 9 A''$, corresponderían a vibraciones del anillo, y el resto: $6 A' + 3 A''$, a vibraciones internas del sustituyente y de éste respecto del anillo; todas ellas serían activas en los espectros IR y Raman.

El tratamiento ensayado anteriormente para el ión benzoato y el nitrobenzeno, que suponía el análisis por separado de las vibraciones del anillo y del sustituyente, nos va a permitir el estudio de las vibraciones del anillo en la suposición de simetría C_{2v} , manteniendo la simetría C_s únicamente para el estudio de las vibraciones del sustituyente.

La reducción proporciona, en este caso, el siguiente resultado:

- Vibraciones del anillo: $11A_1+3A_2+6B_1+10B_2$

- Vibraciones del sustituyente: $6A'+3A''$

Como es obvio, la reducción que se obtiene para las vibraciones normales del anillo es idéntica a la obtenida para el ión benzoato y nitrobenzeno (y, por supuesto, para cualquier derivado monosustituido del benceno), por lo que todo lo dicho anteriormente sobre los modos normales de vibración para dichos compuestos es de aplicación ahora.

Dado que, para los ácidos carboxílicos en fase sólida, está ampliamente comprobada la existencia de asociación intermolecular, mediante enlace de hidrógeno, con formación de dímeros centrosimétricos (17), (18), hemos creído conveniente considerar como sustituyente el agrupamiento $-\text{COOH}---\text{HOOC}-$ de simetría local C_{2h} y no el grupo $-\text{COOH}$ aislado.

Los modos normales de simetría internos del agrupamiento $-\text{COOH}---\text{HOOC}-$ son dieciocho:

$$7A_g + 3A_u + 2B_g + 6B_u$$

existiendo otros tres modos normales de vibración del sustituyente respecto del anillo: uno en el plano y dos fuera de él.

Un esquema, muy simplificado, de dichos modos normales se ha representado en la figura IV.3.

Como puede observarse, varios de estos modos corresponden a vibraciones del enlace de hidrógeno, que es de suponer aparezcan a muy baja frecuencia, y que a nosotros nos ha sido imposible asignar.

El análisis de los espectros de vibración del ácido benzoico y su comparación con los del ión benzoato, registrados en las condiciones que se indican en la parte experimental de la presente memoria, nos ha permitido llevar a cabo la asignación que se resume en la Tabla IV.6.

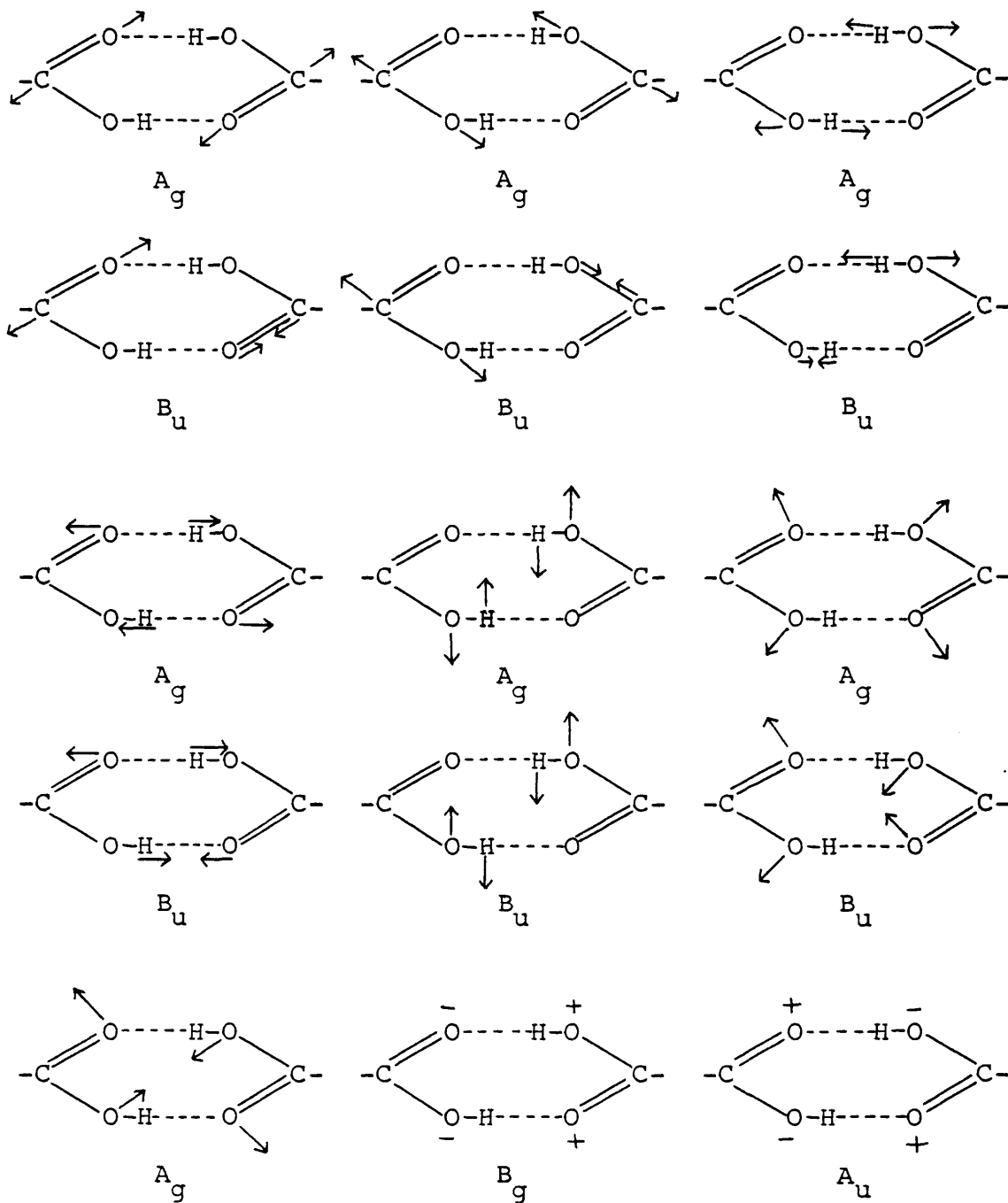
Tabla IV.6: ASIGNACION DE LOS ESPECTROS DE VIBRACION DEL ACIDO BENZOICO Y DEL BENZOATO POTASICO.

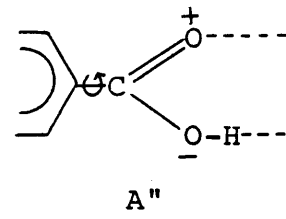
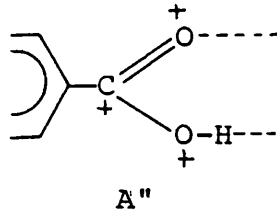
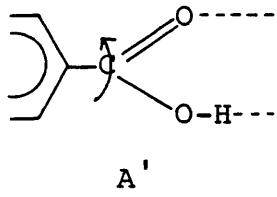
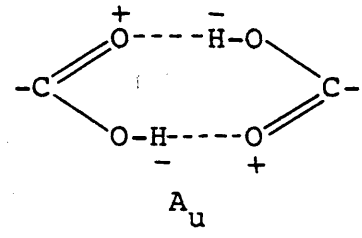
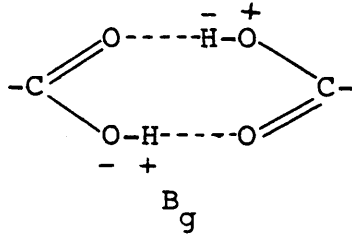
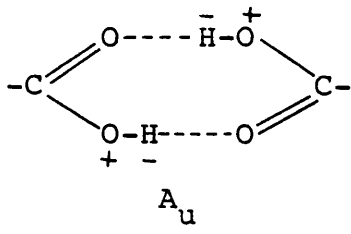
Acido benzoico			Benzoato potásico		
Asignación	IR(cm^{-1})	Raman (cm^{-1})	Asignación	IR(cm^{-1})	Raman (cm^{-1})
20a	3067 f	--	20a	3088 d	--
			2	3073 m	--
			7b	3058 md	--
ν (OH)	3200-3500 f	--	7a	3045 md	--
			20b	3036 m	--
ν_{as} (C=O)	1693 mf	--			
ν_{s} (C=O)	--	1635 m			
8a	1604 m	1602 f	8a	1600 f	1597 m
8b	1587 m	1585 h	8b	1590 f	--
			ν_{as} (OCO)	1548 mf	1540 d
19a	1498 m	1497 d	19a	2489 m	1489 d
19b	1455 f	1442 m	19b	1440 f	--
δ (OH)	1424 f	--	ν_{s} (OCO)	1412 mf	1382 f
ν (C-O)	1328 mf	--			
14	1306 h	1320 m	14	1305 d	--
ν (C-O), δ (OH)	1294 f	--			
3	1278 h	1288 f	3	1270 d.a.?	--
9a	1184m (dob.)	1175 m	9a	1178m (dob.)	1167 m
13	--	1155 d	13	--	1142 m
15	1130 m	1135 m	15	1136 md?	--
18b	1075 m	1068 d	18b	1068 m	--
18a	1030 m	1024 f-m	18a	1023 m	1020 m
12	1002 m	1000 mf	12	2003 m	999 f
5	998 d	994 h	5	986 d	--
17a	974 md	--			
γ (OH)	936 f	--			
17b	920 h	--	17b	920 m	902 md?

Tabla IV.6: (Cont.)

Acido benzoico			Benzoato potásico		
Asignación	IR(cm^{-1})	Raman (cm^{-1})	Asignación	IR(cm^{-1})	Raman (cm^{-1})
10a	856 d	656 d	10a	843 d	--
Γ (COOH)	813 m	812 d			
1	796 h	794 f	1	835 f	836 m
"extra"+11	710 f	710 md	Γ (OCO)	817 m	--
4	686 f	677 d	"extra"+11	708 f	718 d
Δ_s (COOH)	669 f	660 d	4	699 f	--
6b	615 d	615 f	4	677 f	--
Δ_{as} (COOH)	552 f	--	Δ_s (OCO)	663 m	673 m
16b	431 m	--	6b	615 md	615 m
6a	415 md	418 f	Δ_{as} (OCO)	519 m	--
16a	387 md	--	16b	420 h	--
9b	285 m	--	6a	391 f	396 f
10b	--	191 f	16a	--	384 d
t (OCO)	--	146 md?	9b	--	279 d
			10b	--	170 m
			t (OCO)	--	150 f

Figura IV.3: FORMA APROXIMADA DE LAS VIBRACIONES NORMALES DEL AGRUPAMIENTO $-\text{COOH}\cdots\text{HOOC}-$.





La comparación de los datos incluidos en la Tabla anterior nos confirma, de nuevo, que el criterio seguido para la asignación de los modos normales de vibración del anillo es correcto, y que su frecuencia es, en gran medida, independiente del tipo de sustituyente.

Dicho estudio comparativo permite, además, asignar algunos de los modos normales de vibración que no podrían asignarse sólo con los datos del ácido (caso de las vibraciones de tensión CH).

La existencia del dímero centrosimétrico queda confirmada por la alternancia en IR y Raman de algunas de las bandas asignables a las vibraciones del sustituyente, en concreto de las correspondientes a las tensiones antisimétrica y simétrica del grupo carbonilo. La existencia de una banda ancha en el espectro infrarrojo (ausente para el benzoato), asignable a la vibración de tensión de OH asociado, es típica de la asociación por enlace de hidrógeno.

IV.3. ANALISIS VIBRACIONAL DE DERIVADOS DISUSTITUIDOS DEL BENCENO

Como ha quedado patente, la presencia de diferentes sustituyentes apenas tiene influencia sobre la frecuencia de los modos normales de vibración del anillo. Basándose en este hecho, el procedimiento seguido para la asignación de las vibraciones normales de derivados disustituidos del benceno, una vez elegido el modelo geométrico adecuado, ha sido el estudio por separado de:

- Vibraciones del anillo
- Vibraciones de los sustituyentes

IV.3.1. VIBRACIONES DEL ANILLO

Como ya se ha indicado, la Teoría de Grupos permite el establecimiento de correlaciones grupo-subgrupo entre un grupo puntual de elevada simetría y sus diferentes subgrupos de simetría menor. Teniendo en cuenta que dos especies de simetría, correspondientes a distintos grupos puntuales relacionados entre sí, están correlacionadas si poseen los mismos caracteres para idénticas transformaciones, se ha construido la Tabla IV.7., en la que se indican las correlaciones existentes entre los grupos puntuales en que pueden clasificarse el benceno y sus derivados disustituidos.

El número de vibraciones del anillo que pasan a tener carácter CX para los derivados disustituidos es de seis, tres por cada sustituyente. Dichas vibraciones se han derivado de las correspondientes CH para el benceno de acuerdo con los mismos criterios expuestos anteriormente para la monosustitución.

Como en el benceno las vibraciones del anillo se clasifican

TABLA IV.7: CORRELACION ENTRE LOS GRUPOS D_{6h} , D_{2h} , C_{2v} Y C_{2v}^*

Vibración	benceno	p-disust.	m-disust.	o-disust.
	D_{6h}	D_{2h}	C_{2v}	C_{2v}^*
1, 2	A_{1g}	A_g	A_1	A_1
3	A_{2g}	B_{3g}	B_2	B_2
4, 5	B_{2g}	B_{2g}	B_1	A_2
6a, 7a, 8a, 9a	E_{2g}	A_g	A_1	A_1
6b, 7b, 8b, 9b	E_{2g}	B_{3g}	B_2	B_2
10a	E_{1g}	B_{1g}	A_2	B_1
10b	E_{1g}	B_{2g}	B_1	A_2
11	A_{2u}	B_{3u}	B_1	B_1
12, 13	B_{1u}	B_{1u}	A_1	B_2
14, 15	B_{2u}	B_{2u}	B_2	A_1
16a, 17a	E_{2u}	A_u	A_2	A_2
16b, 17b	E_{2u}	B_{3u}	B_1	B_1
18a, 19a, 20a	E_{1u}	B_{1u}	A_1	B_2
18b, 19b, 20b	E_{1u}	B_{2u}	B_2	A_1

El grupo C_{2v}^* se diferencia del C_{2v} en que para el primero el eje C_2 biseca lados opuestos del hexágono, en tanto que para éste último dicho eje pasa por vértices opuestos.

en tangenciales, radiales y fuera del plano.

- Vibraciones tangenciales:

a) de esqueleto

Las vibraciones normales del benceno que tienen carácter de tensión CC son: 8a, 8b, 14, 19a y 19b.

La frecuencia del par degenerado 8a, 8b, es poco sensible a la sustitución. En p-disustitución, la frecuencia de la componente 8a es más alta que la de la 8b, mientras que en m- y o-disustitución sucede lo contrario. Esto puede justificarse suponiendo que, cuanto mayor es la amplitud del movimiento del átomo de carbono, que soporta el sustituyente en el modo normal correspondiente, menor será su frecuencia.

Puesto que la amplitud del movimiento de los átomos de carbono, que soportan los sustituyentes en p-disustitución, es mayor en el modo normal 8b que en el 8a, aquel rebajará su frecuencia frente a éste, en tanto que en m- y o-disustitución dichos átomos se mueven con mayor amplitud en el modo 8a que en el 8b.

De igual forma, el modo normal 14 es también poco sensible a la sustitución. Su frecuencia, para el benceno, es de 1309 cm^{-1} , por lo que se acoplará con aquellas vibraciones de deformación de los sustituyentes en el plano de frecuencia parecida. Kovner y colaboradores (19), para fenoles, asignan la frecuencia más baja de las dos componentes acopladas a la vibración 14 y la más alta a la flexión en el plano del grupo OH.

El par vibracional 19 es relativamente sensible a la sustitución. Los cálculos de coordenadas normales realizados por Scherer (20), dan para el par 19a, 19b cierto carácter de flexión CH

en el plano, correspondiendo a un aumento de éste, un aumento de la frecuencia. Esta vibración se acopla fuertemente con el par vibracional 18, dado que el movimiento de los hidrógenos es similar en ambos. Por ello, es previsible que, cuando los sustituyentes ocupan posiciones de hidrógenos que vibran con gran amplitud en la correspondiente componente del par 18, tenga lugar una considerable disminución en la frecuencia, ya que disminuye la contribución de deformación CH en el plano. De aquí que en p-disustitución el modo normal 19a tenga mayor frecuencia que el 19b, en tanto que, en m- y o-disustitución, la frecuencia del modo normal 19a será menor que la del 19b.

b) de flexión CX en el plano

Las vibraciones de flexiones CX en el plano se pueden derivar de las correspondientes CH para la molécula de benceno, que son los modos, 3, 9a, 9b, 15, 18a y 18b.

De forma general, las vibraciones que se pueden clasificar como deformaciones CX en el plano son aquellas para las que los hidrógenos vecinos al sustituyente vibran fuera de fase respecto de éste, criterio que coincide con el adoptado para monosustitución (pág.70).

Los cálculos de coordenadas normales demuestran que, cuando hay más de un sustituyente, la frecuencia aumenta con el número de sustituyentes vecinos en idéntica fase y disminuye si las fases son opuestas (21).

c) de flexión CH en el plano

De los seis modos normales de vibración con carácter de deformación CH en el plano, cuatro siguen manteniendo dicho carácter

en benceno disustituido; la presencia de los sustituyentes sólo modificará levemente su frecuencia, debido a que se afectan las amplitudes de movimiento de los hidrógenos.

Los modos normales de vibración con carácter de flexión CX y CH en el plano para benceno disustituido se dan en el siguiente cuadro. Sólo se indican aquellos modos para los que el carácter CH ha pasado a CX.

δ CH	p-disust.	m-disust.	o-disust.
3			
9a		δ CX	δ CX
9b	δ CX		
15	δ CX	δ CX	
18a			δ CX
18b			

- Vibraciones radiales:

Como ya se puso de manifiesto al tratar de la monosustitución, un estudio por separado de las vibraciones radiales de esqueleto y de tensión CX es imposible, debido al fuerte acoplamiento existente entre ellas. No obstante, como hicimos allí, hemos intentado su estudio por separado.

a) de esqueleto

Los modos radiales de esqueleto para el benceno son: 1, 12 y el par degenerado 6a,6b. La frecuencia de los dos primeros está en torno a los 1000 cm^{-1} , en tanto que el par degenerado 6a,6b aparece a, aproximadamente, 600 cm^{-1} .

El modo normal 1 se acoplará fuertemente con los modos de tensión CX cuando el sustituyente es ligero; de las dos frecuencias resultantes se conserva un mayor carácter de "respiración del anillo" para la menor (22). Su intervalo de aparición es $600-800\text{ cm}^{-1}$, dependiendo de la naturaleza del sustituyente. Se ha asignado, cuando ha sido posible, a una línea intensa en el espectro Raman.

Debido a su simetría trigonal, el modo normal 12 no se acoplará con las tensiones CX en m-disustitución, no siendo este el caso en p- y o-disustitución. En el espectro Raman de los m-derivados aparecerá una línea fuerte polarizada, asignable a dicha vibración, en las proximidades de 1000 cm^{-1} , independientemente de la naturaleza de los sustituyentes, en tanto que en p- y o- disustitución estará más o menos desplazada, de acuerdo con el tipo de éstos, siempre y cuando, como ya dijimos (pág.71) dicho sustituyente sea ligero.

El par degenerado 6a,6b, dada su baja frecuencia, solo se acoplará con las tensiones CX cuando X sea pesado. Dicho acoplamiento da lugar, generalmente, a un aumento en la frecuencia de una o ambas componentes del par.

b) de tensión CX

Las vibraciones de tensión CX se derivan de las correspondientes CH para el benceno, que son los modos: 2, 7a, 7b, 13, 20a y 20b. El criterio seguido para su derivación es idéntico al adoptado para monosustitución (pág.72), si bien se ha tenido en cuenta ahora que, para algunos de los compuestos estudiados, uno de los sustituyentes es pesado.

c) de tensión CH

Las vibraciones de tensión CH aparecen en un intervalo de frecuencias pequeño, entre 3000-3120 cm^{-1} . La vibración 2 da lugar, generalmente, a una línea Raman fuerte y muy polarizada, mientras que las bandas infra Rojas se asignan al par vibracional 20a, 20b, siendo muy difícil su caracterización individual.

Los modos normales de vibración con carácter de tensión CX y CH, para benceno disustituido, se dan en el cuadro siguiente. Sólo se indican aquellos modos para los que el carácter CH ha pasado a ser CX.

vCH	p-disust.	m-disust.	o-disust.
2			
7a	vCX		vCX
7b		vCX	
13	vCX	vCX	vCX
20a			
20b			

- Vibraciones fuera del plano:

a) de esqueleto

A este grupo pertenecen las vibraciones 4, 16a y 16b del benceno. La frecuencia del modo normal 4 es poco sensible a la sustitución, en tanto que la frecuencia de las componentes del par 16 crece con la sustitución, como resultado de su acoplamiento con las vibraciones CX fuera del plano de frecuencias más bajas.

b) de flexión CX fuera del plano

Como se vio al tratar de las vibraciones de deformación CX fuera del plano para benceno monosustituido, su frecuencia es baja $<700 \text{ cm}^{-1}$, por lo que, de nuevo, tendrá lugar un acoplamiento apreciable entre ellas y los modos normales de esqueleto fuera del plano del anillo, principalmente cuando se trate de sustituyentes ligeros. Para los compuestos estudiados todos los sustituyentes son pesados, excepto el $-\text{CH}_3$

Estas vibraciones se han derivado de los modos CH fuera del plano, para los que los átomos de carbono vecinos, a los que soportan los sustituyentes, vibran en fase con respecto a los carbonos sustituidos.

De acuerdo con el criterio anterior, el modo normal 10b para los derivados disustituidos tendrá carácter de deformación CX fuera del plano, siempre que el sustituyente sea ligero.

c) de flexión CH fuera del plano

Las vibraciones de deformación CH fuera del plano son: 5, 10a, 10b, 11, 17a y 17b. Su frecuencia es tanto menor cuanto mayor es el número de hidrógenos adyacentes que vibran en fase. Según esto, entre las vibraciones que conservan carácter de flexión CH fuera del plano, la de menor frecuencia es la 11, denominada de "paraguas" en la que todos los hidrógenos vibran en fase (23).

En el cuadro siguiente se ilustra el carácter de flexión CX o CH fuera del plano de los modos normales en benceno disustituido. Sólo aparecen los modos para los que el carácter ha pasado de ser CH a CX.

γ_{CH}	p-disust.	m-disust.	o-disust.
15	γ^*CX		
10a		γ_{CX}	γ_{CX}
10b	γ_{CX}	γ_{CX}	γ_{CX}
11	γ_{CX}		
17a		γ^*CX	γ^*CX
17b	γ^*CX	γ^*CX	γ^*CX

γ_{CX} indica X pesado y γ^*CX indica X ligero.

A.- Vibraciones del anillo en benceno p-disustituido

El anillo bencénico p-disustituido presenta la simetría local correspondiente al grupo puntual D_{2h} . Las vibraciones normales correspondientes, se clasifican en especies de simetría de la forma siguiente:

$$\Gamma = 6A_g + B_{1g} + 3B_{2g} + 5B_{3g} + 2A_u + 5B_{2u} + 3B_{3u}$$

Para este tipo de sustitución los modos normales del benceno que, han cambiado su carácter son:

a) flexiones en el plano. Pasan a tener carácter CX los modos normales 9b y 15, de las especies B_{3g} y B_{2u} , respectivamente. La frecuencia del modo 9b es mayor que la del 15, de acuerdo con los resultados obtenidos por Kovner y col. (24).

b) tensiones. Con idéntico criterio al seguido para el benceno monosustituido, en el caso de la p-disustitución, las vibra

ciones que pasan a tener carácter CX se han derivado de los modos normales 7a y 13, de las especies A_g y B_{1u} , respectivamente. Ambas vibraciones aparecen por encima de los 1100 cm^{-1} , siendo la 7a de menor frecuencia que la 13, cuando ambos sustituyentes son diferentes.

c) deformaciones fuera del plano. Las vibraciones de deformación fuera del plano con carácter CX son: 10a y 11, de las especies B_{2g} y B_{3u} , respectivamente. Aparecen a frecuencia muy baja, siendo la del modo 10b algo mayor que la del 11.

El resto de los modos normales de vibración conservan, aproximadamente, el mismo carácter que tenían para el benceno.

La forma esquemática de los modos normales de vibración con carácter CH y CX en p-disustitución puede verse en la figura IV.4, en tanto que en la tabla IV.8 se resume la clasificación de los modos normales de vibración del anillo.

B.- Vibraciones del anillo en benceno m-disustituido

El grupo puntual de simetría al que pertenece el anillo m-disustituido es el C_{2v} . La reducción de la representación, que tiene como base las coordenadas normales, permite llevar a cabo la siguiente distribución de los modos normales de vibración en especies de simetría:

$$\Gamma = 11A_1 + 3A_2 + 6B_1 + 10B_2$$

Los modos normales de vibración del anillo que, en este caso, cambian de carácter son:

Figura IV.4: FORMA ESQUEMATICA DE LAS VIBRACIONES NORMALES CH Y CX EN BENCENO p-DISUSTITUIDO.

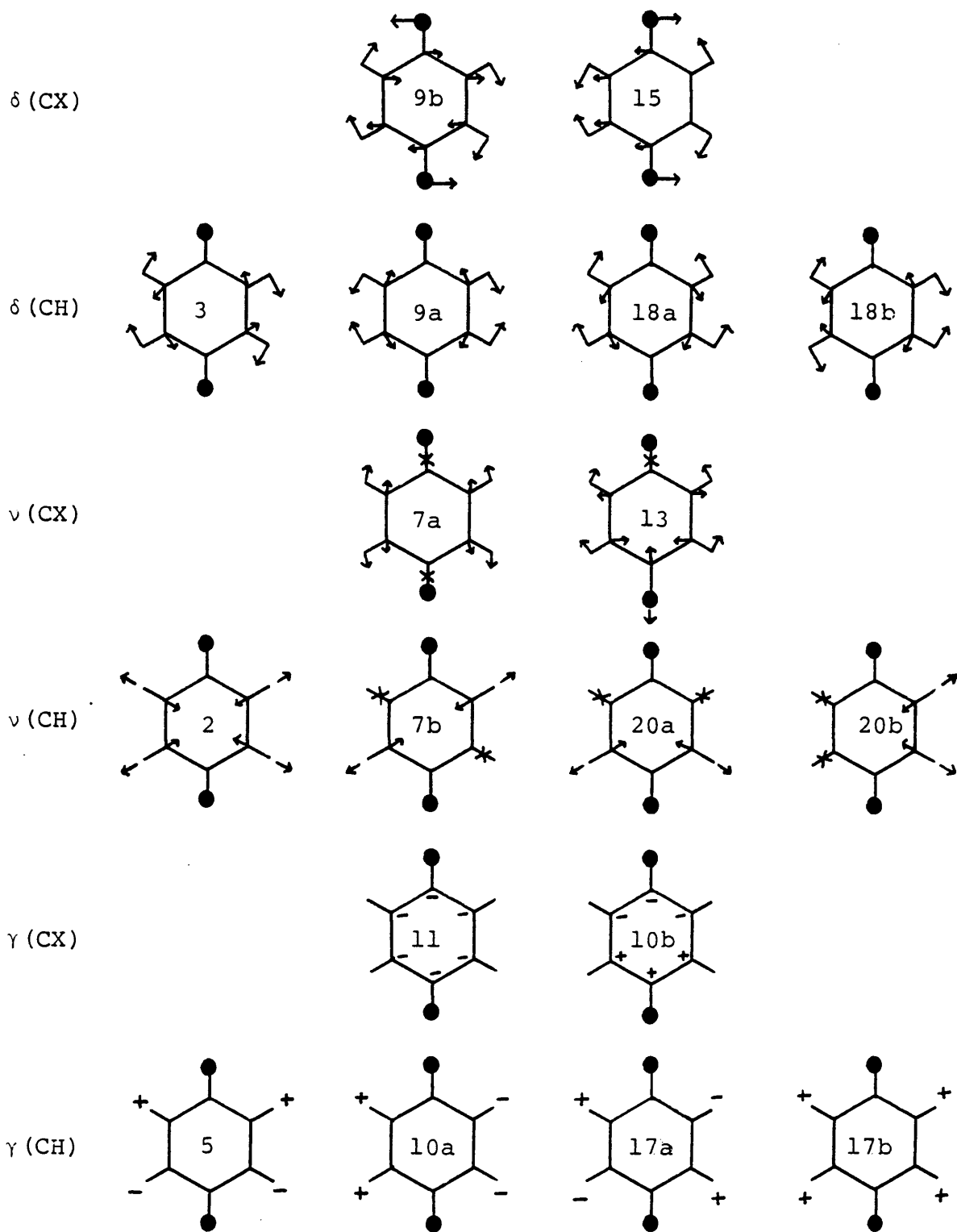


Tabla IV.8: CLASIFICACION DE LOS MODOS NORMALES DE VIBRACION DEL ANILLO EN BENCENO p-DISUSTITUIDO.

	Carácter	Modo	Especie	Actividad		
				IR	Raman	
EN EL PLANO	TANGENCIALES	DE ESQUELETO	8a	A _g	-	a
			8b	B _{3g}	-	a
			14	B _{2u}	a	-
		DE FLEXION CX	19a	B _{1u}	a	-
			19b	B _{2u}	a	-
			9b	B _{3g}	-	a
			15	B _{2u}	a	-
	DE FLEXION CH	3	B _{3g}	-	a	
		9a	A _g	-	a	
		18a	B _{1u}	a	-	
	18b	B _{2u}	a	-		
	RADIALES	DE ESQUELETO	1	A _g	-	a
			6a	A _g	-	a
			6b	B _{3g}	-	a
12		B _{1u}	a	-		
DE TENSION CX		7a	A _g	-	a	
		13	B _{1u}	a	-	
DE TENSION CH		2	A _g	-	a	
		7b	B _{3g}	-	a	
		20a	B _{1u}	a	-	
		20b	B _{2u}	a	-	
FUERA DEL PLANO	DE ESQUELETO	4	B _{2g}	-	a	
		16a	A _u	-	-	
	16b	B _{3u}	a	-		
	DE FLEXION CX	10b	B _{2g}	-	a	
		11	B _{3u}	a	-	
	DE FLEXION CH	10a	B _{1g}	-	a	
		5	B _{2g}	-	a	
		17a	A _u	-	-	
17b		B _{3u}	a	-		

a: activo; -: inactivo

a) flexiones en el plano. Las vibraciones que pasan a tener carácter de deformación CX en el plano son los modos normales 9a y 15. La vibración en fase, 9a, tiene mayor frecuencia que la de fuera de fase, 15 (24). Ambas vibraciones son activas en IR y Raman, si bien, dada la mayor simetría del modo 9a, cabe esperar una mayor intensidad para dicho modo en el espectro Raman. Cuando los sustituyentes son poliatómicos, es posible que las flexiones CX en el plano se acoplen con alguna vibración interna del sustituyente.

b) tensiones. La vibración de tensión CX en fase se deriva, como en p-disustitución, del modo normal 13 del benceno, en tanto que la tensión CX fuera de fase se puede derivar del 7b. Ambas son activas en IR y Raman. Para sustituyentes ligeros, el modo normal 7b se acopla con el modo normal 6b del anillo, por lo que su frecuencia es, en general, muy baja. Cuando uno de los sustituyentes es ligero y el otro pesado, el modo 7b es el que posee mayor carácter de tensión CX (pesado) (25).

c) deformaciones fuera del plano. Las vibraciones de deformación CX fuera del plano, en fase y fuera de fase, se derivan, respectivamente, de los modos normales 17b y 17a, si los sustituyentes son ligeros, ó 10b y 10a, si ambos son pesados, acoplándose con una o ambas componentes del par degenerado 16a,16b.

El modo normal 10a (17a) es inactivo en IR, siendo su frecuencia mayor que la del 10b (17b).

Las restantes vibraciones conservan aproximadamente el carácter que poseían para el benceno, si bien la existencia de acoplamiento hace que algunas de ellas tengan un cierto porcentaje

de carácter CX.

La forma de los modos normales de vibración CX y CH puede verse en los esquemas simplificados de la figura IV.5, resumiéndose en la Tabla IV.9 la clasificación de los modos normales del anillo.

C.- Vibraciones del anillo en benceno o-disustituido

La simetría que presenta el anillo, en este tipo de sustitución, es también C_{2v} , que para diferenciarla del caso anterior, denotaremos C_{2v}^* .

La reducción de la representación corespondiente es:

$$\Gamma = 11A_1 + 5A_2 + 4B_1 + 10B_2$$

Las vibraciones normales que, en este caso, cambian de carácter son:

a) flexiones en el plano. Los modos normales con carácter de flexión CX en el plano se deducen de los modos 9a y 18a del benceno; el primero corresponde a la vibración en fase y el segundo a la de fuera de fase, siendo mayor la frecuencia del modo 18a, ambos de las especies A_1 y B_2 , respectivamente. En general, la intensidad en Raman de la línea correspondiente al modo 9a es mayor que la del 18a.

b) tensiones. Los modos normales con carácter de tensión CX se han derivado de los 7a y 13 del benceno; el primero es el modo en fase y el segundo el de fuera de fase, siendo la frecuencia de aquel algo mayor que la de éste, cuando ambos sustituyentes son

Figura IV.5: FORMA ESQUEMATICA DE LAS VIBRACIONES NORMALES CH Y CX EN BENCENO m-DISUSTITUIDO.

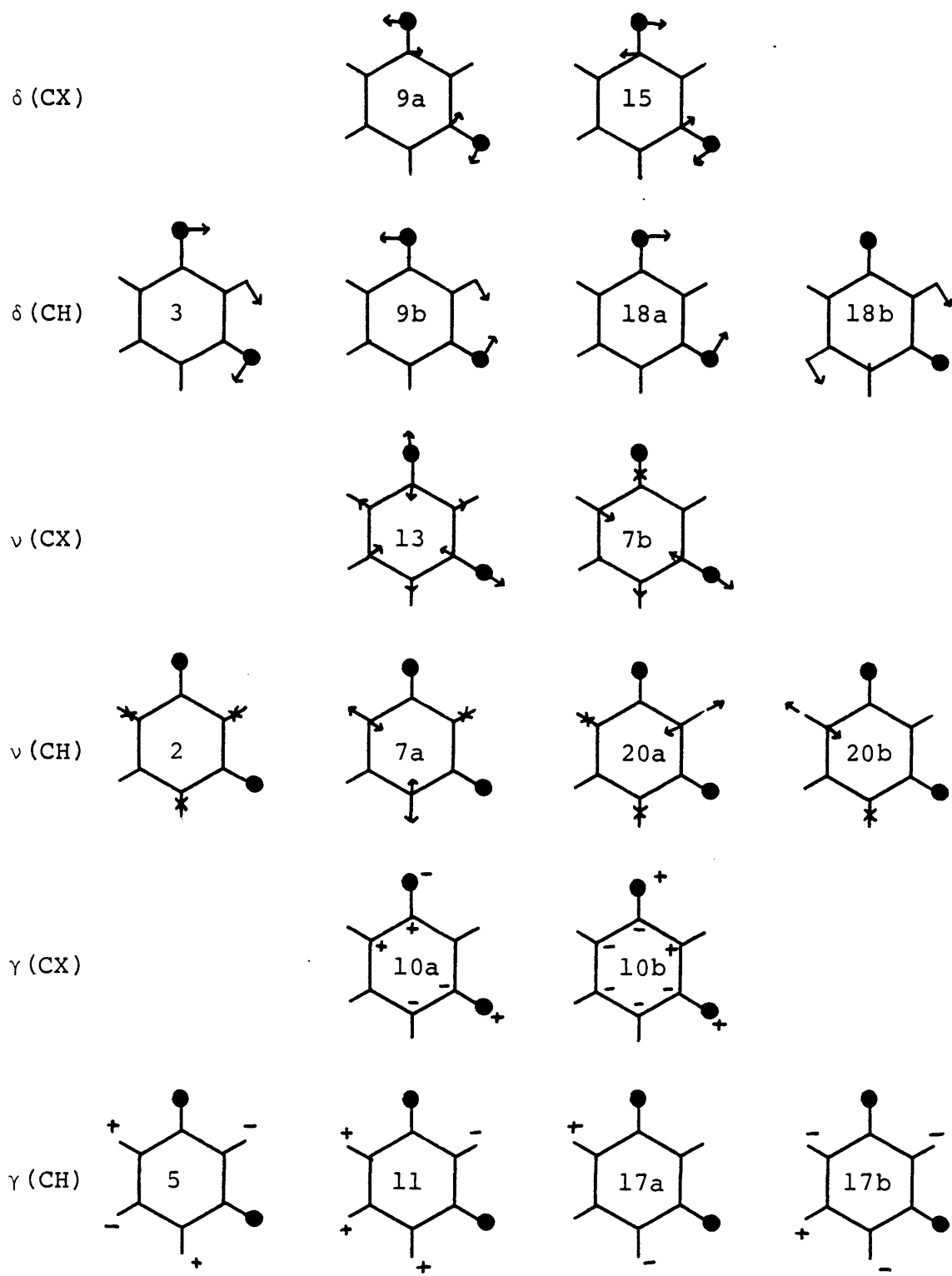


Tabla IV.9: CLASIFICACION DE LOS MODOS NORMALES DE VIBRACION DEL ANILLO EN BENCENO m-DISUSTITUIDO.

	<u>Carácter</u>	<u>Modo</u>	<u>Especie</u>	<u>Actividad</u>		
				<u>IR</u>	<u>Raman</u>	
EN EL PLANO	TANGENCIALES		8a	A ₁	a	a
			8b	B ₂	a	a
		DE ESQUELETO	14	B ₂	a	a
			19a	A ₁	a	a
			19b	B ₂	a	a
		DE FLEXION CX	9a	A ₁	a	a
			15	B ₂	a	a
		DE FLEXION CH	3	B ₂	a	a
			9b	B ₂	a	a
		18a	A ₁	a	a	
		18b	B ₂	a	a	
	RADIALES	DE ESQUELETO	1	A ₁	a	a
			6a	A ₁	a	a
			6b	B ₂	a	a
			12	A ₁	a	a
		DE TENSION CX	13	A ₁	a	a
			7b	B ₂	a	a
		DE TENSION CH	2	A ₁	a	a
		7a	A ₁	a	a	
		20a	B ₂	a	a	
	20b	A ₁	a	a		
FUERA DEL PLANO	DE ESQUELETO	4	B ₁	a	a	
		16a	A ₂	-	a	
		16b	B ₁	a	a	
	DE FLEXION CX	10a	A ₂	-	a	
		10b	B ₁	a	a	
	DE FLEXION CH	5	B ₁	a	a	
		11	B ₁	a	a	
		17a	A ₂	-	a	
	17b	A ₁	a	a		

a: activo ; -:inactivo

ligeros (26). Si uno de ellos es pesado, el modo con carácter predominante de tensión CX es el 7a, apareciendo por ello a menor frecuencia.

c) deformaciones fuera del plano. En este tipo de sustitución, cuando ambos sustituyentes puedan ser considerados como pesados, el modo de deformación CX en fase se denomina 10a, en tanto que el de fuera de fase se corresponde con el 10b, que es inactivo en el espectro IR. La frecuencia del modo en fase es, generalmente, mayor que la del modo fuera de fase (27).

La forma esquemática de estas vibraciones puede verse en la figura IV.6, conservando el resto de los modos normales, aproximadamente, la forma que tenían para el benceno. En la tabla IV.10 se resume la clasificación de los modos normales de vibración del anillo, para este tipo de sustituyentes.

IV.3.2. VIBRACIONES DE LOS SUSTITUYENTES.

Los compuestos objeto de estudio, además del grupo carboxilo incluyen alguno de los sustituyentes $-\text{COOH}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{Cl}$ o $-\text{NH}_2$.

El primero de ellos ya ha sido considerado al tratar de los modos normales de vibración del ácido benzóico (pág.81). Decíamos allí que, debido a la existencia de asociación por enlace de hidrógeno para este tipo de compuestos, el sustituyente que se considera es el agrupamiento $-\text{COOH}---\text{HOOC}-$, en vez del grupo carboxilo como tal.

Figura IV.6: FORMA ESQUEMATICA DE LAS VIBRACIONES NORMALES CH Y CX EN BENCENO o-DISUSTITUIDO.

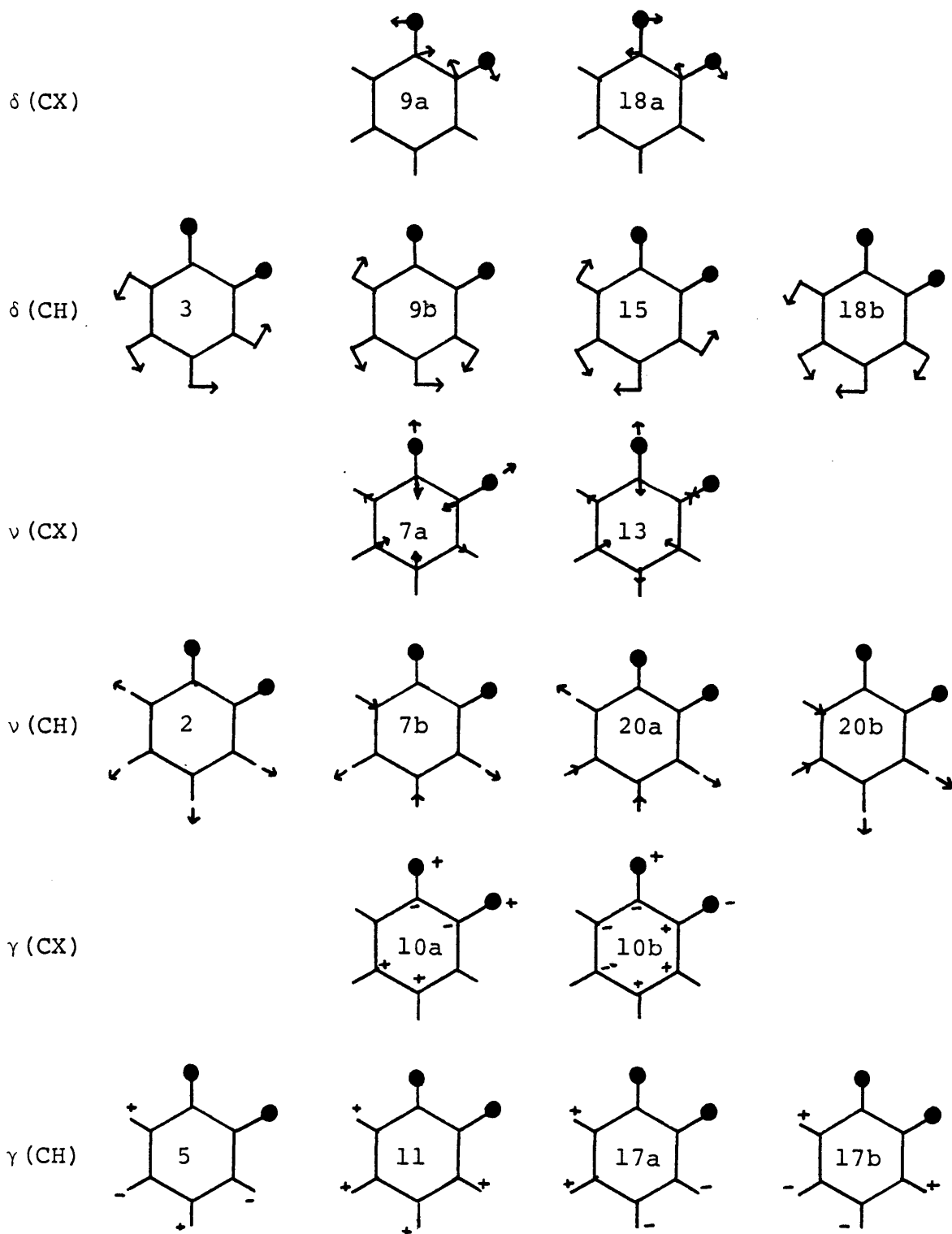


Tabla IV.10: CLASIFICACION DE LOS MODOS NORMALES DE VIBRACION DEL ANILLO EN BENCENO o-DISUSTITUIDO.

	Carácter	Modo	Especie	Actividad		
				IR	Raman	
EN EL PLANO	TANGENCIALES	9a	A ₁	a	a	
		8b	B ₂	a	a	
		DE ESQUELETO	14	A ₁	a	a
		19a	B ₂	a	a	
		19b	A ₁	a	a	
		DE FLEXION CX	9a	A ₁	a	s
		18a	B ₂	a	s	
		3	B ₂	a	a	
		DE FLEXION CH	9b	B ₂	a	a
	15	A ₁	a	a		
	18b	A ₁	a	a		
	RADIALES	DE ESQUELETO	1	A ₁	a	a
			6a	A ₁	a	a
			6b	B ₂	a	a
		12	B ₂	a	a	
		DE TENSION CX	7a	A ₁	a	a
		13	B ₂	a	a	
		2	A ₁	a	a	
DE TENSION CH		7b	B ₂	a	a	
20a		B ₂	a	a		
20b	A ₁	a	a			
FUERA DEL PLANO	DE ESQUELETO	4	A ₂	-	a	
		16a	A ₂	-	a	
		16b	B ₁	a	a	
	DE FLEXION CX	10a	B ₁	a	a	
	10b	A ₂	-	a		
	5	A ₂	-	a		
	DE FLEXION CH	11	B ₁	a	a	
	17a	A ₂	-	a		
17b	B ₁	a	a			

a:activo; -:inactivo

Para el resto de los sustituyentes, se han estudiado, por un lado, las vibraciones internas, en la suposición de la simetría local adecuada en cada caso, y por otro, las del sustituyente respecto del anillo.

a) $-\text{CH}_3$

La simetría local es C_{3v} ; las vibraciones internas pertenecen a las especies $2A_1 + 2E$, todas activas en IR y Raman. Su forma aproximada puede verse en la figura IV.7.

b) $-\text{OCH}_3$

Este sustituyente tiene la simetría local correspondiente al grupo C_{3v} ; sus vibraciones internas pertenecen a las especies: $3A_1 + 3E$, activas en IR y Raman. Su forma puede verse en la figura IV.7.

c) $-\text{OH}$

El grupo puntual al que pertenece este sustituyente es el $C_{\infty v}$ tiene únicamente una vibración interna, de tensión del enlace.

d) $-\text{Cl}$

Como es obvio, en este caso no existen vibraciones internas del sustituyente.

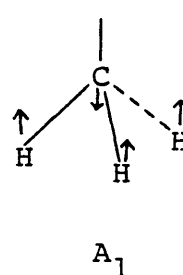
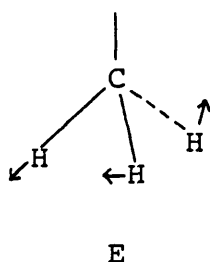
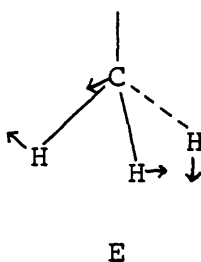
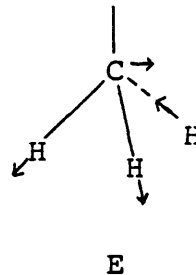
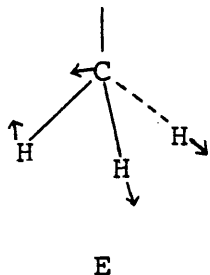
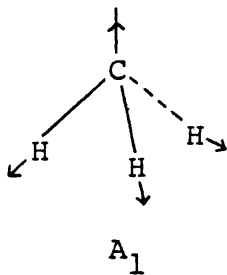
e) $-\text{NH}_2$

La simetría local es C_{2v} ; las vibraciones internas son de simetría $2A_1 + B_2$. Su forma aproximada puede verse en la figura IV.7.

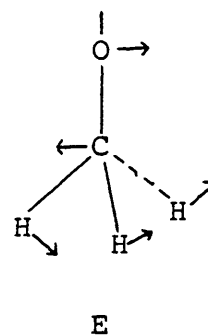
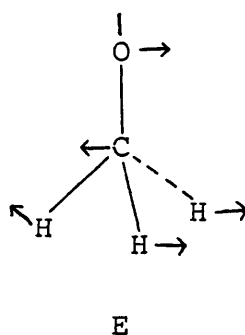
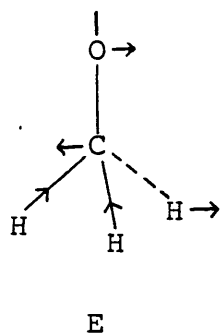
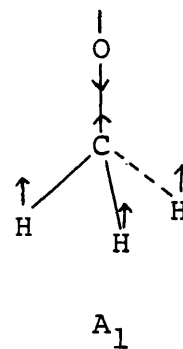
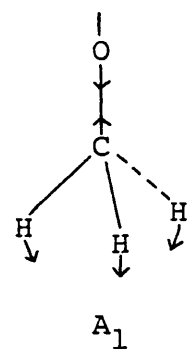
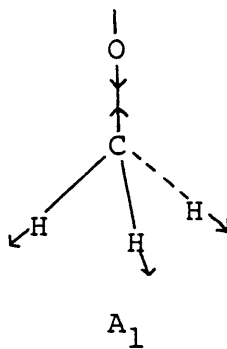
Figura IV.7: FORMA APROXIMADA DE LAS VIBRACIONES NORMALES DE:

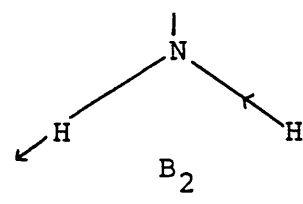
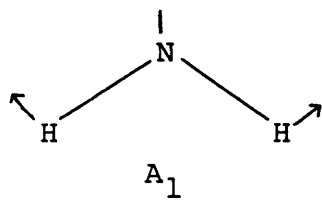
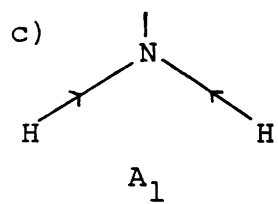
a) $-\text{CH}_3$; b) $-\text{OCH}_3$; c) $-\text{NH}_2$.

a)



b)





V. PARTE EXPERIMENTAL.

V.1. ORIGEN Y PREPARACION DE LAS MUESTRAS

Los ácidos p- , m- y o- hidroxí- , metoxi- y metilbenzoicos nos han sido cedidos por la Dra. Turrión de la sección de Calorimetría del Instituto de Química Física "Rocasolano" del C. S.I.C., habiendo sido purificados por el método de fusión por zonas (28). Los ácidos p- , m- y o- cloro- , amino- y carboxibenzoicos son productos comerciales de las casas Aldrich y Fluka.

En todos los casos la pureza se ha contrastado por métodos espectroscópicos. Todos son sólidos microcristalinos.

El estudio de las muestras se ha realizado en fase sólida: por espectroscopía infrarroja como suspensión en KBr, y por espectroscopía Raman introduciéndolas en un capilar colocado directamente en la traza del láser.

Para la elección del modelo de asociación adecuado que sirviera de modelo geométrico sobre el que aplicar los métodos de la Teoría de Grupos, se han preparado, además, disoluciones de los ácidos o- hidroxí- y o- metoxibenzoicos en CCl_4 y HCCl_3 en el rango de concentraciones 10^{-2} - 10^{-3} M.

V.2. ESPECTROS

Los espectros infrarrojos se han registrado, en el intervalo de frecuencias $4000-200 \text{ cm}^{-1}$, en un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 580. La lectura de las frecuencias correspondientes a los máximos de absorción ha sido realizada por un ordenador INTERDATA 6/16 que trabaja en serie con el espectrofotómetro, mediante un programa de cálculo preparado en nuestro Departamento.

El error estimado en la lectura de frecuencias es de $\pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$.

Los espectros Raman se han registrado, en el intervalo de frecuencias $1800-100 \text{ cm}^{-1}$, en los siguientes espectrofotómetros:

- Espectrofotómetro JARREL ASH 25/300, empleando como fuente de excitación un láser de He-Ne, que trabaja con radiación monocromática a 6328 \AA . Instituto de Estructura de la Materia del C.S.I.C.

- Espectrofotómetro RAMANOR U-1000, trabajando con radiación monocromática a 5145 \AA producida por un láser de Ar^+ . Instituto de Optica "Daza de Valdes", C.S.I.C.

- Espectrofotómetro RAMANOR, empleando como fuente de excitación un laser de Ar^+ que trabaja con radiación monocromática a 5145 \AA . Departamento de Física del Estado Sólido, Facultad de Ciencias, Valladolid.

Una vez corregidas las frecuencias a vacío, el error estimado en su determinación es de $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$.

Algunos de los espectros Raman, a pesar de todos los intentos realizados para evitarlo, muestran gran fluorescencia que enmascara una gran parte de los mismos con la consiguiente pérdida de información. A esto se debe el que no se presenten algunos de ellos.

Para reducir la complejidad de los espectros, y así facilitar la asignación en el caso de los correspondientes ácidos, se han estudiado también los espectros de vibración de los p-, m- y o- nitrofenoles.

VI. ANALISIS VIBRACIONAL DE LOS p-, m- y o-
-NH₂, -OCH₃, -CH₃, -Cl, -COOH y -OH DE-
RIVADOS DEL ACIDO BENZOICO.

El estudio detallado de los espectros IR y Raman de los derivados del ácido benzoico, junto con las consideraciones teóricas expuestas anteriormente, ha permitido llevar a cabo una asignación de los modos normales de vibración de los compuestos estudiados a las bandas que aparecen en dichos espectros.

Siguiendo el esquema expuesto en el capítulo IV, se han considerado, por una parte, las vibraciones del anillo y, por otra, las de los sustituyentes.

VI.1. VIBRACIONES DEL ANILLO

Puesto que el estudio detallado de los modos normales del anillo en benceno disustituido se ha realizado en el capítulo IV de la presente memoria, ahora se indican únicamente las asignaciones llevadas a cabo para los diversos compuestos estudiados, agrupados según el tipo de sustitución, acompañadas de un breve comentario.

VI.1.1 DERIVADOS p-SUSTITUIDOS

La asignación de los modos normales de vibración del anillo en derivados p-sustituidos del ácido benzoico se resume en la tabla VI.1.

A la vista de la asignación expuesta, se puede observar que la presencia de diferentes sustituyentes en p- no afecta, apreciablemente, la frecuencia de las vibraciones tangenciales de esqueleto, de acuerdo con lo indicado anteriormente (pág. 96 y sig.). Así, todas las vibraciones normales con este carácter (8a, 8b,

Tabla VI.1: ASIGNACION DE LAS VIBRACIONES NORMALES DEL ANILLO EN
LOS DERIVADOS p-SUSTITUIDOS DEL ACIDO BENZOICO

Vibración	$-\text{NH}_2$		$-\text{OCH}_3$	
	IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})	IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})
1	-	860 mf	-	834 mf
2	-	3060 m	-	-
3	1352 f?	1322 f	1280 h	1281 f
4	698 d	713 d	696 d	-
5	940 h	-	958 h	-
6a	-	385 m	-	373 m?
6b	636 md	650 m	632 d	643 m
7a	-	1293 mf	1129 m	-
7b	-	-	-	-
8a	1600 mf	1611 mf	1602 f	-
8b	1572 f	1586 h	1575 m	1585 m
9a	1172 mf	1191 f	1178 m	1188 m
9b	-	-	-	529 md
10a	-	839 h	851 m	856 d
10b	-	{ 258 m 306 d	-	398 m
11	-	-	-	-
12	770 f	779 m	772 f	774 d
13	1207 h	-	-	-
14	1341 m?	1350 h	1298 f	1299 m
15	-	342 h	-	319 d-m?
16a	-	427 h	-	-
16b	497 m	516 d	503 d	501 md
17a	962 md	-	963 h?	-
17b	841 m	839 h	843 f	-
18a	1009 md	1019 md	1004 h	-
18b	1128 m	1145 d	1105 m	-
19a	1520 m	1518 md	1515 m	-
19b	1440 f	1445 mf	1426 f	1429 d
20a	-	-	-	-
20b	-	-	-	-

Tabla VI.1 (Continuación)

Vibración	$-\text{CH}_3$		$-\text{Cl}$	
	IR(cm^{-1})	Raman(cm^{-1})	IR(cm^{-1})	Raman(cm^{-1})
1	828 h	825 f	1091 f	1102 f
2	3060*d	-	-	3067 m
3	-	1277 f	1294 f?	1299 m
4	684 md	692 md	681 d	-
5	959 m	950 md	960 h?	
6a	-	382 m	807 d	810 f
6b	634 md	636 m	629 md	
7a	1124 m	1130 m	342 d?	352 m
7b	3020*d	-	-	-
8a	1610 f	1610 f	1590 f	1603 mf
8b	1574 m	1580 d	1573 m	1565 md
9a	1183 f	1172 m	1175 m	1186 d
9b	-	-	-	-
10a	-	-	819 d	-
10b	280 md?	290 m	-	289 m
11	-	-	-	-
12	753 mf	755 d	520 d?	515 md?
13	1208 d	1210 m	1237 d	1249 md
14	1313 m	1315 d	1305 f	-
15	350 h?	347 md?	-	{213 d 230 d
16a	-	-	-	413 d
16b	466 d	473 d	471 d	482 md
17a	970 h?	-	972 d	976 md
17b	839 m	840 h	852 m	-
18a	1020 d	-	1014 m	1026 md
18b	1116 m	1120 h	1128 m	1145 d
19a	1514 d	1524 d	1490 d	-
19b		1407 d	1399 m	1413 md
20a	3060*d	-	-	3077 m
20b	3080*md	-	-	-

* Frecuencias medidas para la correspondiente sal potásica

Tabla VI.1 (Continuación)

Vibración	-COOH		-OH	
	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
1	838 md	842 f	-	849 d-m
2	-	-	-	-
3	-	1300 m	-	1297 m
4	685 d	-	691 md	-
5	985 d	-	953 h	-
6a	-	362 m	-	400 d
6b	-	642 f	640 md	650 d
7a	1135 m	1132 f	1127 m	1140 m
7b	-	-	-	-
8a	-	1623 f	1606 f	1607 f
8b	1572 m	-	1593 mf	-
9a	-	-	1167 f	1174 m
9b	-	-	-	-
10a	-	{815 d	-	-
		{812 d		
10b	-	277 f	266 md	252 d
11	-	-	-	-
12	731 m	-	868 m	872 md
13	{1258 f	-	1230 d	1231 d
	{1208 h			
14	1326 h	1329 d	1315 f	1320 d
15	313 d?	-	-	321 d?
16a	-	-	-	-
16b	496 d	-	503 md	-
17a	996 d	-	972 md	-
17b	{882 h	861 md	853 f	-
	{879 m			
18a	1017 m	-	1012 d	-
18b	1112 m	-	1100 m	-
19a	1508 m	-	1508 m	-
19b		1457 d	1446 m	1450 md
20a	-	-	-	-
20b	-	-	-	-

14, 19a y 19b) se mantiene, aproximadamente, la frecuencia que tenían para el ácido benzoico.

Las vibraciones con carácter de flexión CH en el plano, tampoco modifican su frecuencia, salvo el modo normal 15, que cambia su carácter CH por CX. La frecuencia de los modos normales de vibración con carácter de flexión CX en el plano es baja, siendo mayor la del modo 9b que la del 15. La asignación del modo normal 9b no ha sido posible, salvo en el caso del ácido p-metoxibenzoico, en tanto que el 15 se ha asignado a una banda en las proximidades de 350 cm^{-1} , menos en el ácido p-clorobenzoico que lo ha sido en los alrededores de 230 cm^{-1} , de acuerdo con el carácter pesado del sustituyente.

Como ya se ha comentado, existe un fuerte acoplamiento entre los modos radiales del esqueleto (1, 6a, 6b y 12) y las vibraciones de tensión CX (7a y 13), que depende de la naturaleza del sustituyente. Para todos los compuestos estudiados, excepto el ácido p-clorobenzoico, ambos sustituyentes son ligeros.

A diferencia de lo que ocurría para el ácido benzoico en que sólo el modo normal 1 se acoplaba con la vibración de tensión CX, ahora ambos modos, 1 y 12, se acoplan con dichas vibraciones rebajando su frecuencia, como puede verse en la tabla VI.1. La vibración normal 1 se ha asignado a una línea intensa en Raman en el intervalo $800\text{-}850\text{ cm}^{-1}$, y la 12 a una banda intensa en IR en el intervalo $730\text{-}870\text{ cm}^{-1}$. En el ácido p-clorobenzoico, donde existen ambos tipos de sustituyentes (ligero y pesado), el acoplamiento tiene lugar, no sólo con los modos normales 1 y 12, sino

también con el 6a, tal como puede deducirse de la asignación realizada. La frecuencia de los modos normales 1 y 6a aumenta, la del modo normal 12 disminuye y no se modifica la del 6b.

La vibración de tensión CH, que pasa a tener carácter CX, es el modo normal 7a. La frecuencia de la vibración 13, que ya poseía carácter CX para el ácido benzoico, aumenta ligeramente, en tanto que el modo normal 7a rebaja su frecuencia, dando lugar a una banda intensa en Raman en las proximidades de 1130 cm^{-1} . Para el ácido p-aminobenzoico, se ha asignado a una banda muy intensa en Raman a 1293 cm^{-1} , y para el ácido p-clorobenzoico donde, al ser el sustituyente pesado, se rebaja grandemente su frecuencia (352 cm^{-1}). Del resto de las vibraciones de tensión que conservan su carácter CH (2, 7b, 20a y 20b), sólo se han podido asignar la 2, en los casos en que aparece en el espectro Raman, y el par 20a,20b, cuando ha sido posible obtener el espectro IR para la correspondiente sal potásica.

Por último, las vibraciones fuera del plano, tanto de esqueleto como de deformación CH, no modifican sus frecuencias respecto de las del ácido benzoico, excepción hecha de la 11, que cambia de carácter. Las vibraciones de deformación fuera del plano con carácter CX, para este tipo de sustitución, (10b y 11) son de baja frecuencia. La frecuencia del modo normal 10b, para todos los compuestos estudiados, está en las proximidades de 280 cm^{-1} , no habiendo sido posible la asignación del modo normal 11.

VI.1.2. DERIVADOS m-SUSTITUIDOS

La asignación de las vibraciones normales del anillo en los derivados m-sustituídos estudiados se resume en la tabla VI.2.

La asignación llevada a cabo para los derivados m-sustituídos del ácido benzoico, permite apreciar la poca variación en la frecuencia de las vibraciones tangenciales de esqueleto. Lo único destacable es que, mientras que en los derivados p-sustituídos las componentes 8a y 19a aparecían a mayor frecuencia que las componentes 8b y 19b, en estos derivados sucede lo contrario, es decir, que las componentes 8a y 19a aparecen a menor frecuencia que las respectivas componentes 8b y 19b.

En este tipo de sustitución, las vibraciones con carácter de deformación en el plano CH, que han pasado a ser CX, son la 9a y la 15, apareciendo la 15 a mayor frecuencia que la 9a; dada la baja frecuencia de esta última (250 cm^{-1}) sólo ha sido posible asignarla en el espectro Raman, a una banda intensa en la zona de bajas frecuencias. La frecuencia de las vibraciones que no han cambiado su carácter CH, no varía apenas con respecto a la correspondiente para el benceno.

Para estos derivados, existe un acoplamiento apreciable entre los modos radiales de esqueleto y los de tensión CX. Cuando se trata de sustituyentes ligeros, dicho acoplamiento tiene lugar, preferentemente, con el modo normal 1 del anillo, que rebaja su frecuencia, en tanto que, para sustituyentes pesados, es el par degenerado 6a,6b el que la modifica: la componente 6a baja de frecuencia y la 6b aumenta. En ambos casos, debido a la simetría del

Tabla VI.2: ASIGNACION DE LAS VIBRACIONES NORMALES DEL ANILLO EN
LOS DERIVADOS m-SUSTITUIDOS DEL ACIDO BENZOICO

Vibración	$-\text{NH}_2$		$-\text{OCH}_3$	
	IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})	IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})
1	790 f	-	770 h	759 m
2	-	-	-	-
3	1291 d	-	1290 mf	1297 m
4	-	-	677 m	674 md
5	-	-	981 md	-
6a	525 m-f	-	-	-
6b	508 d	-	502 md	-
7a	-	-	-	-
7b	-	-	-	817 md?
8a	-	-	1582 f	1597 d
8b	1595 m	-	1603 m	1613 d-m
9a	277 d	-	-	237 md
9b	1149 d	-	1196 d	-
10a	-	-	-	-
10b	-	-	-	-
11	757 mf	-	753 mf	-
12	1001 md	-	993 md	1004 f
13	1220 md	-	1229 f	-
14	1308 d	-	-	1332 md
15	-	-	310 md	-
16a	-	-	577 md	-
16b	-	-	428 md	420 d
17a	918 md	-	905 m	-
17b	885 md	-	889 m	-
18a	1071 md	-	1087 d	-
18b	1110 md	-	1120 d	-
19a	1440 d	-	1428 f	1435 md
19b	1486 m	-	1487 m	-
20a	-	-	-	-
20b	-	-	-	-

Tabla VI.2 (Continuación)

Vibración	$-\text{CH}_3$		$-\text{Cl}$	
	IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})	IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})
1	745 mf	745 mf	717 f	716 f
2	3055*d	-	-	3078 m
3	1281 mf	-	1291 f	1289 h
4	677 m	-	666 m	675 d
5	985 md	=	981 md	-
6a	511 d	514 m	-	400 f
6b	485 md	-	849 m	856 d
7a	3025*d	-	-	-
7b	814*d	814 d?	-	-
8a	1588 f	1590 f	1594 m	1605 mf
8b	1606 m	1610 f	1573 f	1585 md
9a	-	225 f	-	256 f
9b	1166 d	1169 m	1137 m	1154 m
10a	-	-	-	218 m
10b	-	-	-	210 h
11	-	-	748 mf	756 md
12	1002 md	1000 mf	1002 md	1011 mf
13	1214 f	1215 f		1269 m
14	1293 mf	1287 h	1315 f	1304 f
15	369 d	368 d	342 m	331 d
16a	-	541 d?	542 m	534 md
16b	420 md	419 m	416 md	430 m
17a	912*d	930 d	920 h?	-
17b	893 d	890 d	896 f	908 md
18a	1082 m	1083 d	1073 d	1082 m
18b	1115 d	1120 m	1100 d	1093 h
19a	1432 m-f	1437 m	1425 f	{1431 d
19b	1488 md	-	1484 d	{1445 m-d
20a	3085*d	-	-	3096 m
20b	-	-	-	3088 m

* Frecuencias medidas para la correspondiente sal potásica

Tabla VI.2 (Continuación)

Vibración	-COOH		-OH	
	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
1	781 md	771 m	770 f	768 m
2	-	-	-	-
3	1294 h	1319 d	1294 h	-
4	689 m	-	676 f	669 md
5	947 h?	-	986 md	-
6a	-	-	530 d	-
6b	517 md	-	518 m	-
7a	-	-	-	-
7b	934 m?	-	814 d?	-
8a	1578 m	1566 md	1598 mf	-
8b	1609 f	1625 h	1620 m	1621 md
9a	-	200 f	-	208 d
9b	1161 m	-	1161 m	1170 md
10a	-	-	-	-
10b	-	-	-	-
11	727 m	-	756 mf	-
12	999 d	1012 f	998 d	1008 f
13	1268 h	1256 md	1220 h	-
14	1326 m?	1337 d	1317 mf	1322 md
15	312 md	-	290 md	-
16a	568 md	-	575 h?	-
16b	-	-	427 md	430 md
17a	-	-	919 f	-
17b	880 m	-	884 f	-
18a	1075 d	-	1073 d	1082 md
18b	1096 d	-	1108 m	-
19a	1452 d	1455 md	1460 mf	1462 md
19b	1483 d	1497 md	1507 m	-
20a	-	3103 d-m	-	-
20b	-	-	-	-

anillo para este tipo de sustitución, la vibración 12 no se acopla con las de tensión CX, conservando la frecuencia que tenía para el benceno y dando lugar a una banda intensa en el espectro Raman en las proximidades de 1000 cm^{-1} .

Las vibraciones del benceno, que tienen carácter de tensión CH, son las 2, 7a, 7b, 13, 20a y 20b. De ellas, pasan a ser CX la 7b y la 13, siendo la frecuencia de esta última mayor que la de la 7b en todos los casos. Las vibraciones de tensión CH sólo se han podido asignar, en IR, en aquellos casos en que ha sido posible obtener la correspondiente sal potásica, o bien en el espectro Raman.

En cuanto a las vibraciones fuera del plano, los modos normales 10a y 10b pasan a tener carácter de deformación CX. Es interesante hacer notar que en ambas vibraciones se rebaja de tal modo la frecuencia, que sólo han podido asignarse para el ácido m-clorobenzoico en su espectro Raman. Para el resto de las vibraciones, tanto de esqueleto como de flexión CH, no varía su frecuencia apreciablemente.

VI.1.3. DERIVADOS o-SUSTITUIDOS

La asignación llevada a cabo para las vibraciones normales del anillo, en este tipo de derivados, se resumen en la tabla VI.3.

La asignación realizada permite hacer los siguientes comentarios: La frecuencia de las vibraciones tangenciales muestra una gran similitud con la de los derivados m-sustituidos, ya que,

como allí, la componente 8b aparece a mayor frecuencia que la 8a. De igual forma, la componente 19b, lo hace a mayor frecuencia que la 19a, en tanto que la vibración 14 da lugar, para todos los compuestos, a una banda intensa en IR en las proximidades de 1300 cm^{-1} .

Las vibraciones de flexión CX en el plano se derivan de las correspondientes CH para la molécula de benceno, que son los modos 3, 9a, 9b, 15, 18a y 18b. Para este tipo de sustitución, las vibraciones que cambian de carácter son la 9a y la 18a. De ellas, en la primera se ha rebajado su frecuencia hasta las proximidades de 190 cm^{-1} ; su asignación, por tanto, sólo ha sido posible cuando se han tenido datos del espectro Raman en esa zona. El modo normal 18a da lugar, para todos los compuestos estudiados, a una banda en las proximidades de 350 cm^{-1} , pudiendo asignarse fácilmente.

Las vibraciones radiales de esqueleto siguen mostrando su acoplamiento con las vibraciones de tensión CX. Así, puede observarse que, para sustituyentes ligeros, tanto en el modo normal 1 como el 12, se ha rebajado la frecuencia hasta 770 cm^{-1} y 830 cm^{-1} , respectivamente, mientras que la frecuencia de las componentes del par 6a,6b se mantienen en los alrededores de 600 cm^{-1} , para la 6a, y de 430 cm^{-1} para la 6b. Para el ácido o-clorobenzoico, el acoplamiento con las vibraciones radiales de esqueleto de baja frecuencia, origina un desplazamiento de la componente 6a hacia altas frecuencias (de 600 cm^{-1} a 709 cm^{-1}), mientras que la componente 6b da lugar a una banda a 419 cm^{-1} . En este caso,

El modo normal 1 no se acopla, apareciendo a 1052 cm^{-1} como una banda muy intensa en Raman.

Las vibraciones de tensión CH se han asignado, únicamente en el espectro Raman (cuando ha sido posible) o en las correspondientes sales potásicas. Las vibraciones que cambian su carácter por CX, son la 7a y la 13; esta última da lugar a una banda, de intensidad variable hacia 1150 cm^{-1} , en tanto que la 7a lo hace hacia 1200 cm^{-1} , salvo en el caso del ácido o-clorobenzoico que, debido a la presencia de un sustituyente pesado, rebaja su frecuencia hasta 474 cm^{-1} .

Por último, las frecuencias de las vibraciones fuera del plano, tanto de esqueleto como de flexión CH, no sufren grandes variaciones con respecto a las correspondientes del ácido benzoico. Las vibraciones de flexión CX fuera del plano se han derivado de los modos normales 10a y 10b, cuya asignación, dada su baja frecuencia, se ha realizado, fundamentalmente, gracias a los datos obtenidos de los espectros Raman, apareciendo la 10a a mayor frecuencia que la 10b, en los intervalos $285-168$ y $233-154\text{ cm}^{-1}$, respectivamente.

Tabla VI.3: ASIGNACION DE LAS VIBRACIONES NORMALES DEL ANILLO EN
LOS DERIVADOS o-SUSTITUIDOS DEL ACIDO BENZOICO

Vibración	$-\text{NH}_2$		$-\text{OCH}_3$	
	IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})	IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})
1	763 h	777 m	-	770 mf
2	-	-	-	-
3	-	-	1285 mf	1292 md
4	703 m	-	699 m	711 md
5	981 md	-	983 d	-
6a	530 m?	-	592 md?	600 md
6b	456 m	-	431 h	437 d
7a	1159 f	-	1254 mf	1252 m
7b	-	-	-	-
8a	1562 mf	-	1576 f	1590 d
8b	1587 mf	-	1597 f	1608 m
9a	-	-	-	136 mf
9b	1113 m	-	1086 mf	1071 d
10a	285 m	-	-	168 m?
10b	-	-	-	154 f
11	751 mf	-	759 mf	-
12	851 m	-	828 m	-
13	1151 f	-	1152 m	-
14	1319 f	-	1314 mf	1317 md
15	1163 h	-	1179 m	1175 m
16a	506 m	-	530 md	525 d-m
16b	423 m	-	421 d	424 d
17a	861 m	-	861 m	-
17b	966 d	-	958 h	-
18a	364 d	-	377 md	-
18b	1022 md	-	1047 m	1057 m
19a	1450 m	-	1433 m	1445 md
19b	1483 f	-	1491 mf	1498 md
20a	-	-	3065 m-d	-
20b	-	-	3018 m-d	-

Tabla VI.3 (Continuación)

Vibración	$-\text{CH}_3$		$-\text{Cl}$	
	IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})	IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})
1	763 d	755 f	1050 f	1052 mf
2	3050*d	-	-	3085 m
3	-	1262 m		1266 m
4	688 md	690 md	683 d	695 h
5	990 md	984 d	988 md	991 md
6a	531 d	520 m	709 m?	710 m
6b	425 md	429 d	419 md	-
7a	1199 d	1192 f	451 md?	474 m
7b	3021*m	-	-	3059 m
8a	1574 m	1578 f	1569 f	1579 m
8b	1599 m	1602 f	1590 f	1597 f
9a	-	160 d?	-	-
9b	1087 m	1092 d	1124 md	1131 m
10a	282 md	-	-	243 d
10b	-	-	-	233 d
11	737 f	-	742 mf	756 md
12	831 d	825 d	814 d	817 m
13	1141 md	1130 d	{1148 d 1140 d	1150 d
14	1298 f	1302 m	1286 f	1286 h
15	1171 d	1165 f	1171 d	1173 m
16a	484 md	485 d	481 md	491 h
16b	401 md	410 m	376 d	383 d
17a	873 h	870 d	865 md	865 md
17b	961 d	960 d	958 d	958 md
18a	355 md	355 d	322 md	317 d
18b	1053 md	1055 f	1043 f	-
19a	1435 d	1436 m	1435 mf	1447 m
19b	1489 m	1486 m	{1477 m 1472 m	1476 md
20a	3065*d	-	-	3090 m
20b	-	-	-	-

* Frecuencias medidas para la correspondiente sal potásica

Tabla VI.3 (Continuación)

Vibración	-COOH		-OH	
	IR(cm^{-1})	Raman (cm^{-1})	IR(cm^{-1})	Raman (cm^{-1})
1	759 f	777 mf	783 m	782 mf
2	-	-	-	-
3	-	1269 f	1305 h	1317 md?
4	693 d	-	696 f	714 md
5	993 md	1009 d	993 d	-
6a	555 m	553 d	566 d	577 m-f
6b	422 m	435 m	428 md	438 md
7a		1269 f	-	1254 f
7b	-	-	-	-
8a	1584 f	1591 f	1577 m	1590 d
8b	1591 h	1596 f	1610 h	-
9a	-	173 mf	-	190 f
9b	1070 m	-	1088 m	1102 md
10a	288 d	-	279 d	270 m
10b	-	134 f	-	159 m
11	738 f	744 d	758 mf	-
12	829 m	804 m	851 m	-
13	1139 m	1147 m	1144 m	-
14	1306 h	1307 d	1323 m	1332 m
15	1153 m	1171 m	1155 f	1162 m
16a	-	452 h	463 m	462 d
16b	-	381 d	-	-
17a	850 h	-	866 m	-
17b	973 m	-	963 d	-
18a	346 d	350 md	367 md	-
18b	-	1051 mf	1029 m	1039 f
19a	1451 md	-	1463 f	-
19b	1496 m	-	1482 mf	1481 d
20a	-	-	3062 m-d	-
20b	-	-	3020 m-d	-

VI.2. VIBRACIONES DE LOS SUSTITUYENTES

Como ya se ha indicado anteriormente, el estudio de las vibraciones normales de los sustituyentes se ha realizado en la suposición de que dichas vibraciones son independientes de las del anillo.

En esta parte del capítulo se resumen los resultados obtenidos. Por una parte, se da la asignación llevada a cabo para las vibraciones del grupo carboxilo asociado, en los diferentes tipos de sustitución estudiados, y por otra, la de cada uno de los sustituyentes restantes en los isómeros o-, m- y p- conjuntamente.

VI.2.1. VIBRACIONES NORMALES DEL GRUPO -COOH ASOCIADO

VI.2.1. a) Derivados p-sustituidos

La asignación llevada a cabo para las vibraciones normales del grupo carboxilo asociado, en los derivados p-sustituidos estudiados, puede verse en la tabla VI.4.

La fuerte absorción en IR en el intervalo $3100-2500\text{ cm}^{-1}$, propia de $\nu(\text{OH})$ asociado y la alternancia en IR y Raman de las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión antisimétrica y simétrica, respectivamente, del grupo $\text{C}=\text{O}$, pone de manifiesto, para los compuestos estudiados, la existencia de asociación intermolecular con formación de dímero centrosimétrico. La banda asignada a $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$, en la mayoría de los derivados, muestra un desdoblamiento, que se ha atribuido a la posible existencia de otros tipos de asociación.

Tabla VI.4: ASIGNACION DE LAS VIBRACIONES NORMALES DEL GRUPO -COOH EN LOS p-DERIVADOS

ASIG.	-NH ₂		-OCH ₃		-CH ₃	
	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
ν (OH) _{as}	3100-2500m	-	3100-2500f	-	3100-2500m	-
ν as (C=O)	{ 1662 mf	-	1685 mf	-	{ 1672 mf	-
	{ 1666 mf	-		{ 1678 mf	-	
ν s (C=O)	-	1627 f	-	1617 mf	-	1632 m
δ (OH)	1421 f	-	1413 m	-	1416 f	-
ν (C-O)	1310 f	-	1304 f	-	1320 f	-
ν (C-O), δ (OH)	1290 mf	1293 mf	1263 mf	-	1285 mf	1287 h
γ (OH)	{ 923 d	-	927 m	-	947 m	-
	{ 891 d	-				
Γ (COOH)	815 md	-	821 m	-	305 md	-
Δ s (COOH)	618 m	625 d	612 m	622 d	605 d	608 d
Δ as (COOH)	551 m	-	546 m	-	540 m	-
t (COOH)	-	-	-	-	-	-

Tabla VI.4 (Continuación)

ASIG.	-Cl		-COOH		-OH	
	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
ν (OH) _{as}	3100--2500m	-	3100-2500m	-	3100-2500m	-
ν_{as} (C=O)	{ 1679 mf	-	1687 mf	-	1685 h	-
	{ 1695 mf	-		1675 mf	-	
ν_s (C=O)	-	1636 mf	-	{ 1652 m 1636 f	-	{ 1638 d 1620 m
δ (OH)	1424 f	-	1423 f	-	1423 m	-
ν (C-O)	1320 f	1325 h	1315 h	-	1291 mf	-
ν (C-O), δ (OH)	1282 f	-	1282 mf	1289 h	1243 mf	-
γ (OH)	926 m	-	934 m	-	928 m	-
Γ (COOH)	805 d	-	802 md	-	-	829 d?
Δ_s (COOH)	-	612 md	563 md?	-	617 m	-
Δ_{as} (COOH)	546 m	-	525 d	-	546 m	-
t (COOH)	-	-	-	-	-	-

La frecuencia asignada a la vibración de deformación $\delta(\text{OH})$, en el intervalo 1413-1424 cm^{-1} , está de acuerdo con lo indicado por Flett y col. (29), para este tipo de compuestos.

Todos ellos dan lugar, en el espectro IR, a dos bandas intensas en el intervalo de frecuencias 1240-1320 cm^{-1} , que hemos asignado a la vibración de tensión C-O, la de mayor frecuencia y a una combinación $\nu(\text{C-O})$, $\delta(\text{OH})$, la de menor.

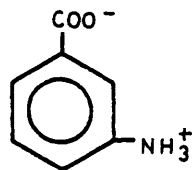
La asignación del resto de las vibraciones ha sido posible gracias, entre otras cosas, a la forma relativamente ancha de las bandas a que dan lugar, que se diferencian claramente del resto de las bandas asignadas a vibraciones del anillo. Debido a la baja frecuencia a que aparece, no ha sido posible la asignación de la $\nu(\text{COOH})$.

VI.2.1. b) Derivados m-sustituidos

La tabla VI.5. resume la asignación realizada para las vibraciones normales del grupo carboxilo asociado.

Lo primero que llama la atención es el aspecto totalmente atípico del espectro infrarrojo del ácido m-aminobenzoico: ausencia de la banda ancha a 3100-2500 cm^{-1} , característica de la presencia del grupo hidroxilo asociado; mínima intensidad de la banda carbonilica a 1693 cm^{-1} ; ausencia de bandas intensas en el intervalo 1300-1200 cm^{-1} , que sin embargo muestra dos bandas intensas a 1562 y 1382 cm^{-1} asignables, respectivamente, a las tensiones antisimétrica y simétrica del grupo carboxílate. Todo ello indica que el grupo carboxilo se encuentra ionizado.

De la misma forma, las bandas características de la presencia de grupo amino son sustituidas por las correspondientes a dicho grupo protonado, lo cual nos lleva a admitir que el ácido m-amino benzoico se encuentra en la forma:



en consonancia con lo observado para un elevado número de amino-ácidos (30), (31), (32).

Para el resto de los m-derivados, la presencia de asociación en forma de dímero centrosimétrico se evidencia por la existencia de la banda ancha en el intervalo $2500-3100\text{ cm}^{-1}$; correspondiente a $\nu(\text{OH})$ asociado, así como la alternancia en IR y Raman de las bandas asignables a las vibraciones de tensión antisimétrica y simétrica del grupo carbonilo.

Las vibraciones normales en las que participa, fundamentalmente, el agrupamiento COH dan lugar a cuatro bandas de intensidad variable en el intervalo $900-1430\text{ cm}^{-1}$. De ellas, la de mayor frecuencia ha sido asignada a la vibración de deformación OH en el plano, siguiéndole las bandas de gran intensidad asignadas a $\nu(\text{C-O})$ y a una combinación de $\nu(\text{C-O})$ y $\delta(\text{OH})$. La banda de menor frecuencia se ha asignado a $\gamma(\text{OH})$.

Las bandas correspondientes a $\Gamma(\text{COOH})$, $\Delta_s(\text{COOH})$ y $\Delta_{as}(\text{COOH})$, a pesar de su poca intensidad, se han podido asignar basándonos en trabajos anteriores llevados a cabo por diferentes autores sobre compuestos análogos (33), (34), (35). La vibración de torsión del grupo COOH no se ha podido asignar, dada su baja frecuencia.

Para el ácido m-aminobenzoico, la existencia de bandas débiles a 1693, 1240 y 937 cm^{-1} , asignables a $\nu(\text{C}=\text{O})$, una combinación $\nu(\text{C}-\text{O})$, $\delta(\text{OH})$ y $\gamma(\text{OH})$, respectivamente, indicarían que no todo el ácido se encuentra en forma iónica, siendo estos datos los incluidos en la tabla VI.5.

VI.2.1. c) Derivados o-sustituídos

La asignación realizada para las vibraciones normales del grupo carboxilo asociado, en estos compuestos, se puede ver en la tabla VI.6.

La presencia de la banda ancha y fuerte en el intervalo 2500-3100 cm^{-1} , así como la alternancia en IR y Raman de las bandas asignables a las vibraciones de tensión antisimétrica y simétrica, respectivamente, del grupo carbonilo, confirma, nuevamente, la existencia de dímero centrosimétrico. En el espectro IR, la banda asignada a la vibración de tensión antisimétrica del grupo carbonilo, presenta un desdoblamiento, que se ha atribuido a la existencia de distintos tipos de asociación, tal como ha sido posible demostrar mediante el estudio de los espectros de vibración de los ácidos o-hidroxi y o-metoxibenzoicos en disolución en CCl_4 y HCCl_3 , que ha sido mencionado en el capítulo III de la presente memoria.

El resto de las vibraciones normales del grupo carboxilo asociado dan lugar a bandas de frecuencia e intensidad análogas a las observadas en los derivados p- y m- sustituidos.

Tabla VI.5: ASIGNACION DE LAS VIBRACIONES NORMALES DEL GRUPO -COOH EN LOS m-DERIVADOS

ASIG.	-NH ₂		-OCH ₃		-CH ₃	
	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
ν (OH) _{as}	-	-	3100-2500m	-	3100-2500m	-
ν_{as} (C=O)	1693 d	-	1692 mf	-	1688 mf	-
ν_s (C=O)	-	-	-	{ 1637 d 1629 d }	-	1629 f
δ (OH)	-	-	1416 m	-	1414 m	1412 md
ν (C-O)	-	-	1309 mf	-	1310 mf	-
ν (C-O), δ (OH)	1240 md	-	1233 mf	-	1281 mf	-
γ (OH)	937 md	-	933 m	-	930 m	-
Γ (COOH)	(821)md	-	807 d	-	815 m	-
Δ_s (COOH)	(672)m	-	662 m	667 d	664 m	662 m
Δ_{as} (COOH)	(548)md	-	542 d	-	557 m	-
t (COOH)	-	-	-	-	-	-

() corresponden al grupo OCO

Tabla VI.5 (Continuación)

ASIG.	-Cl	-COOH	-OH
	IR (cm ⁻¹) Raman (cm ⁻¹)	IR (cm ⁻¹) Raman (cm ⁻¹)	IR (cm ⁻¹) Raman (cm ⁻¹)
ν (OH) _{as}	3100-2500m	3100-2500m	3100-2500m
ν_{as} (C=O)	1697 mf	1691 mf	1693 mf
ν_s (C=O)	-	1657 f	1648 m
δ (OH)	1415 f	1419 m	1424 mf
ν (C-O)	1302 mf	1294 h	1304 d
ν (C-O), δ (OH)	1262 mf	1280 mf	1235 mf
γ (OH)	914 m	923 m	938 f
Γ (COOH)	806 d	830 d	814 d
Δ_s (COOH)	651 m	668 d	665 m
Δ_{as} (COOH)	542 d	535 d	570 m
t (COOH)	-	-	-
			1638 md
			1236 md
			937 md

Tabla VI.6: ASIGNACION DE LAS VIBRACIONES NORMALES DEL GRUPO -COOH EN LOS o-DERIVADOS

ASIG.	-NH ₂		-OCH ₃		-CH ₃	
	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
ν (OH) as	3100-2500f	-	3100-2500mf	-	3100-2500f	-
ν_{as} (C=O)	{ 1673 mf	-	{ 1691 mf	-	{ 1685 mf	-
	{ 1669 mf	-	{ 1668 mf	-	{ 1682 mf	-
ν_s (C=O)	-	1636 d	-	1643 d	-	1635 f
δ (OH)	1418 f	1401 d	1407 m	-	1408 m	-
ν (C-O)	1300 mf	-	1259 mf?	-	1314 mf	-
ν (C-O), δ (OH)	1250 mf	1255 d	1254 mf	1252 m	1272 mf	-
γ (OH)	916 m	-	918 m	-	920 m	-
Γ (COOH)	799 md	-	794 md	-	803 md	804 md
Δ_s (COOH)	658 f	-	652 f	660 md	658 m	655 m
Δ_{as} (COOH)	560 d	-	553 d	-	565 d	562 m
t (COOH)	-	-	-	-	-	-

Tabla VI.6 (Continuación)

ASIG.	-C1	-COOH	-OH
	IR (cm ⁻¹)	IR (cm ⁻¹)	IR (cm ⁻¹)
	Raman (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
ν (OH) _{as}	3100-2500f	3100-2500f	3100-2500mf
ν_{as} (C=O)	1688 mf	{ 1693 mf 1677 mf }	{ 1675 h 1659 mf }
ν_s (C=O)	-	1653 f	1645 f
δ (OH)	1407 f	1400 mf	1442 mf
ν (C-O)	1315 mf	1280 mf	1295 mf
ν (C-O), δ (OH)	1265 mf	1271 mf	1248 mf
γ (OH)	912 m	902 mf	890 m
Γ (COOH)	791 m	801 mf?	810 md
Δ_s (COOH)	645 m	673 f	658 f
Δ_{as} (COOH)	557 m	579 md	530 m
t (COOH)	-	-	-
			1642 m
			1247 d
			819 d
			664 md
			542 d

VI.2.2. VIBRACIONES NORMALES DEL GRUPO -NH_2

El análisis de los espectros de vibración de los ácidos es estudiados, y su comparación con la existente en la bibliografía para compuestos análogos (36), (37), ha permitido llevar a cabo la asignación de los modos normales de vibración del grupo amino, que se resume en la tabla VI.7.

Como se ha comentado en la parte correspondiente a la asignación de los modos normales de vibración del grupo carboxilo, el derivado m- existe en forma dipolar, frente a la forma no polar de los o- y p-, lo que se pone de manifiesto en el aspecto diferente que muestran las zonas del espectro en las que aparecen las bandas correspondientes al grupo amino.

En la zona de altas frecuencias del espectro IR de los ácidos p- y o-aminobenzoicos se distinguen, claramente diferenciadas, varias bandas de intensidad media, que se han asignado a las vibraciones de tensión antisimétrica y simétrica del grupo amino, en tanto que para el derivado m- dichas bandas están ausentes, siendo sustituidas por una banda ancha en el intervalo $2000\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, con un máximo a 2963 cm^{-1} , asignable a la tensión NH del grupo -NH_3^+ .

En los tres derivados se ha asignado la vibración de deformación simétrica del grupo amino, a una banda muy intensa que aparece en IR en las proximidades de 1620 cm^{-1} , y que aparece claramente desdoblada en el p-derivado. En el m-derivado, aparecen además otras dos bandas intensas, a 1522 y 1396 cm^{-1} , que según diversos autores (38), (39), serían debidas a vibraciones de

Tabla VI.7: ASIGNACION DE LAS VIBRACIONES NORMALES DEL GRUPO $-\text{NH}_2$

ASIG.	p-		m-		o-	
	IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})	IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})	IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})
$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$	3469 m	-	-	-	3469 f	-
	3457 m	-	-	-	-	-
$\nu_{\text{S}}(\text{NH}_2)$	3379 m	-	-	-	3370 f	-
$\delta_{\text{S}}(\text{NH}_2)$	1635 f	-	1621 mf	-	1615 mf	-
	1622 mf	-	-	-	-	-
$\tau(\text{NH}_2)$	1073 md	-	1098 md	-	1058 md	-
$\gamma(\text{NH}_2)$	-	-	460 d	-	-	-

deformación del grupo NH_3^+ ; la última solapa en parte con la correspondiente a $\nu_s(\text{OCO})$.

La vibración de flexión antisimétrica (rocking), se ha asignado, para todos ellos, a una banda débil en el intervalo 1050-1100 cm^{-1} , en tanto que la vibración de aleteo del grupo sólo ha podido ser asignada para el ácido m-aminobenzoico.

VI.2.3. VIBRACIONES NORMALES DEL GRUPO $-\text{OCH}_3$

La asignación de los modos normales del grupo metoxi, para los ácidos estudiados, se recoge en la tabla VI.8.

Las vibraciones de tensión, tanto antisimétrica como simétrica, sólo han podido ser asignadas para el derivado o-sustituido, estando enmascaradas para los otros derivados, por la banda correspondiente a la vibración de tensión del grupo hidroxil asociado.

Por el contrario, en tanto que para los derivados p- y m-sustituidos ha sido posible asignar las bandas correspondientes a las vibraciones de flexión antisimétrica del grupo metilo, en el derivado o-sustituido, sólo se ha podido asignar una. La vibración de flexión simétrica del grupo metilo, ha sido asignada a la banda que aparece en los alrededores de 1320 cm^{-1} , esta frecuencia tan baja se justifica por la presencia del átomo de oxígeno, en tanto que la vibración de tensión $\nu(\text{O}-\text{CH}_3)$ se ha asignado a la banda fuerte en las proximidades de 1170 cm^{-1} .

Por último, la vibración "rocking" del grupo se ha asignado a una banda de intensidad variable en las proximidades de

TABLA VI. 8: ASIGNACION DE LAS VIBRACIONES NORMALES DEL GRUPO -OCH₃

ASIG.	P-		m-		o-	
	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	-	-	-	-	{ 2980 m 2950 m }	-
$\nu_s(\text{CH}_3)$	-	-	-	-	2845 m	-
$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	{ 1464 md 1449 d }	{ 1461 d 1446 d }	{ 1470 h 1464 f }	{ - 1452 md }	{ 1462 f - }	{ 1467 md - }
$\delta_s(\text{CH}_3)$	1322 m	1312 m	1322 mf	-	1314 mf	1317 md
$\nu(\text{O}-\text{CH}_3)$	1167 f	-	1182 d	-	1166 f	-
$\tau(\text{CH}_3)$	1025 m	1019 d	1042 f 1054 md	-	1018 mf	-

1025 cm^{-1} .

VI.2.4. VIBRACIONES NORMALES DEL GRUPO $-\text{CH}_3$

La asignación de las vibraciones normales del grupo metilò en los ácidos monometilbenzoicos, se recoge en la tabla VI.9.

Las vibraciones de tensión del grupo metilo han sido asignadas en el espectro IR de las correspondientes sales potásicas. El resto de los mōdos normales se ha asignado sin dificultad.

VI.2.5. VIBRACIONES NORMALES DEL GRUPO $-\text{OH}$

Para poder asignar sin ambigüedad las bandas asociadas con los modos normales de vibración del grupo hidroxilo fenòlico, se han estudiado también, los espectros de vibración de los correspondientes nitrofenoles, lo que ha permitido llevar a cabo la asignación que se resume en la tabla VI.10.

La vibración de tensión del OH fenòlico da lugar a una banda en la zona de altas frecuencias, claramente diferenciada de la banda ancha asignable a la vibración de tensión del OH carboxilico.

Las frecuencias de las vibraciones de deformación en el plano y fuera del plano del grupo fenòlico son bastante menores que las correspondientes al OH carboxílico, habiendo sido asignadas en las proximidades de 1225 y 620 cm^{-1} respectivamente.

Tabla VI.9: ASIGNACION DE LAS VIBRACIONES NORMALES DEL GRUPO $-\text{CH}_3$

ASIG.	p~	m~	o~			
	IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})	IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})	IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	$\left\{ \begin{array}{l} 2975^*\text{d} \\ 2910^*\text{d} \end{array} \right\}$	-	$\left\{ \begin{array}{l} 2940^*\text{d} \\ 2910^*\text{d} \end{array} \right\}$	-	$\left\{ \begin{array}{l} 2975^*\text{d} \\ 2910^*\text{md} \end{array} \right\}$	-
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	2850*md	-	2845*d	-	2865*md	-
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	$\left\{ \begin{array}{l} - \\ 1439 \text{ h} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} - \\ 1433 \text{ d} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1460 \text{ h} \\ 1450 \text{ h} \end{array} \right\}$	-	$\left\{ \begin{array}{l} 1455 \text{ m} \\ 1448 \text{ h} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1452 \text{ d} \\ - \end{array} \right\}$
$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1368 md	1377 d	1375 d	1375 m	1380 m	1378 m
r (CH_3)	1039 d-md	-	1044 d	1042 md	1037 md	-

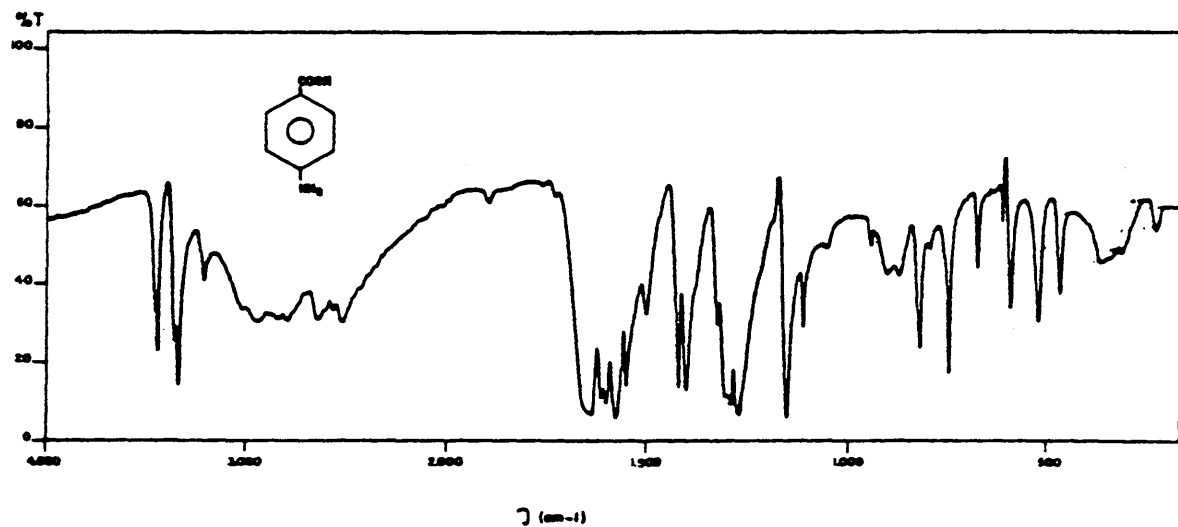
* frecuencias medidas para las correspondientes sales potásicas.

Tabla VI.10: ASIGNACIÓN DE LAS VIBRACIONES NORMALES DEL GRUPO -OH FENOLICO

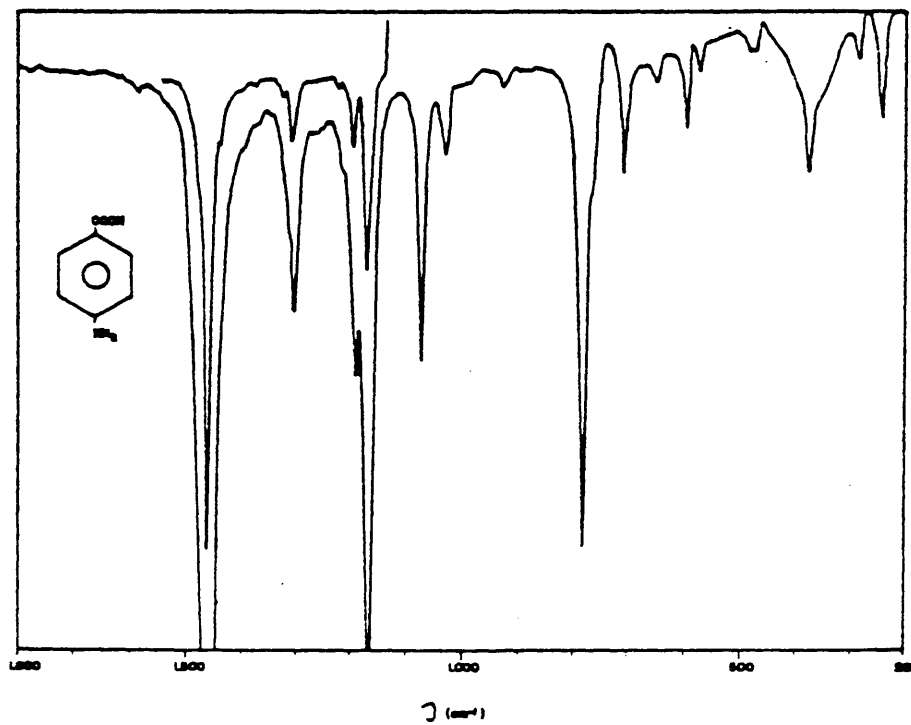
ASIG.	p-		m-		o-	
	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
$\nu(\text{OH})$	3385 m	-	3338 f	-	3235 m	-
$\delta(\text{OH})$	1243 mf	-	1220 h	-	1209 mf	-
$\gamma(\text{OH})$	628 md	-	636 d	-	594 d	-

VI.3. ESPECTROS Y ASIGNACION

ESPECTRO IR DEL ACIDO P-AMINOENZOICO



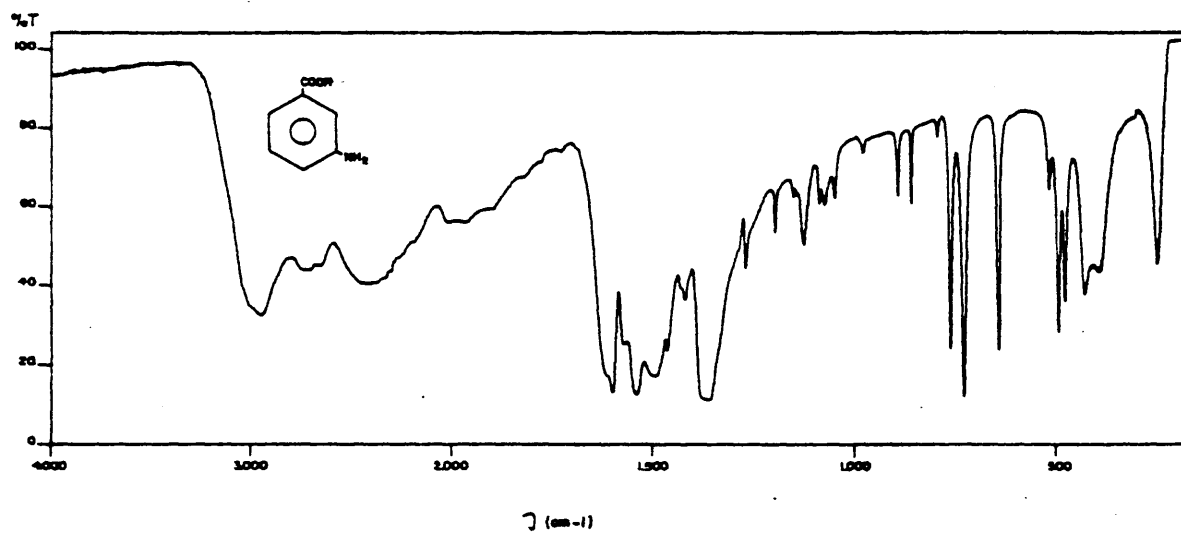
ESPECTRO RAMAN DEL ACIDO P-AMINOENZOICO. Polvo microcristalino



ASIGNACION DE FRECUENCIAS PARA EL ACIDO p-AMINOBENZOICO

ASIG.	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	ASIG.	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
v _a (CH ₂)	3469m		13	1207h	
v _a (NH ₂)	3457m		9a	1172mf	1191f
v _s (NH ₂)	3379m		18b	1128m	1145d
v (OH) _{as}	3100-2500m		r (NH ₂)	1073md	
2	3060m		18a	1009md	1019md
5+17a	1908d		17a	962md	
5+17b	1781d		5	940h	
γ (OH)+Γ (COOH)	1746d		γ (OH)	923d	
v _{as} (C=O)	1666mf		γ (OH)	891d	
v _{as} (C=O)	1662mf		1		860mf
δ _s (NH ₂)	1635f		17b	841m	839h
v _s (C=O)		1627f	10a		839h
δ _s (NH ₂)	1622mf		Γ (COOH)	815md	
8a	1600mf	1611mf	12	770f	779m
8b	1572f	1586h	4	698d	713d
19a	1520m	1518md	6b	636md	650m
19b	1440f	1445mf	Δ _s (COOH)	618m	625d
δ (OH)	1421f		Δ _{as} (COOH)	551m	
3	1352f?	1322f	16b	497m	516d
14	1341m?		16a		427h
v (C-O)	1310f		6a		} 385m } 306d } 258m
7a		1293mf	10b		
v (C-O), δ (OH)	1290mf	1293mf			

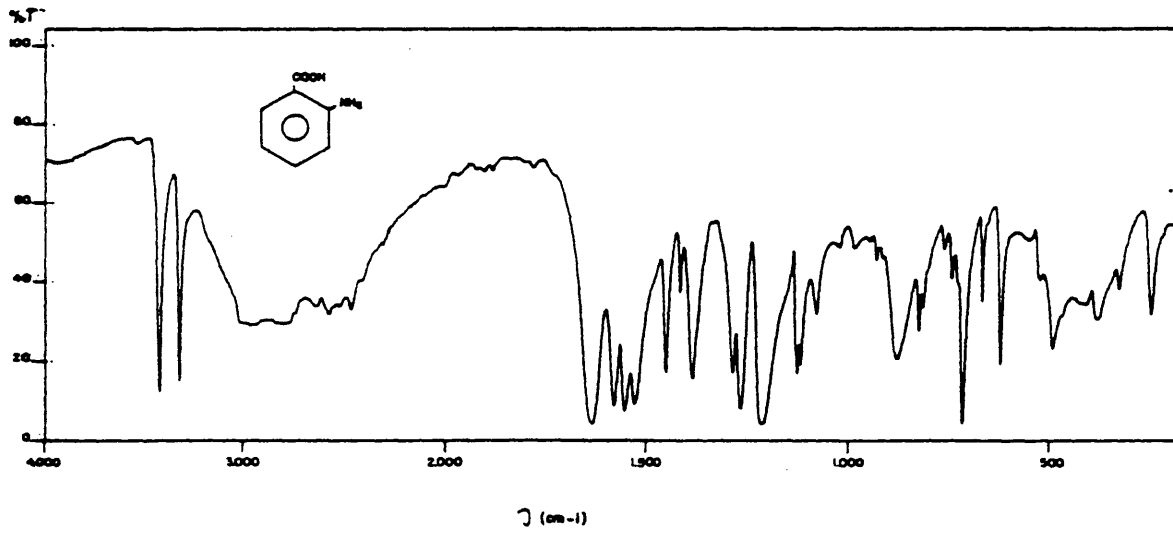
ESPECTRO IR DEL ACIDO m-AMINO BENZOICO



ASIGNACION DE FRECUENCIAS PARA EL ACIDO m-AMINOBENZOICO

ASIG.	IR (cm ⁻¹)	ASIG.	IR (cm ⁻¹)
ν (CH), ν (NH ₃ ⁺)	3036h	14	1308d
	2963f	3	1291d
	2773m	ν (C-O), δ (OH)	1240md
	2744m	13	1220md
	2689m	9b	1149d
	2493a	18b	1110md
	2218h	r (NH ₂)	1098md
	2053d	18a	1071md
	1987d	12	1001md
2x17a	1810md	γ (OH)	937md
17a+17b	1798md	17a	918md
γ (OH) + Γ (COOH)	1749md	17b	885md
ν _{as} (C=O)	1693d	Γ (COOH)	821md
δ _s (NH ₂)	1637h	1	790f
δ _s (NH ₃ ⁺)	1621mf	11	757mf
8b	1595m	Δ _s (OCO), 4	672m
ν _{as} (OCO), 8a	1562mf	Δ _{as} (OCO)	548md
δ _{as} (NH ₃ ⁺)	1522f	6a	525m-f
19b	1486m	6b	508d
19a	1440d	γ (HN ₂)	460d
ν _s (OCO)	{1396mf 1382mf	9a	277m

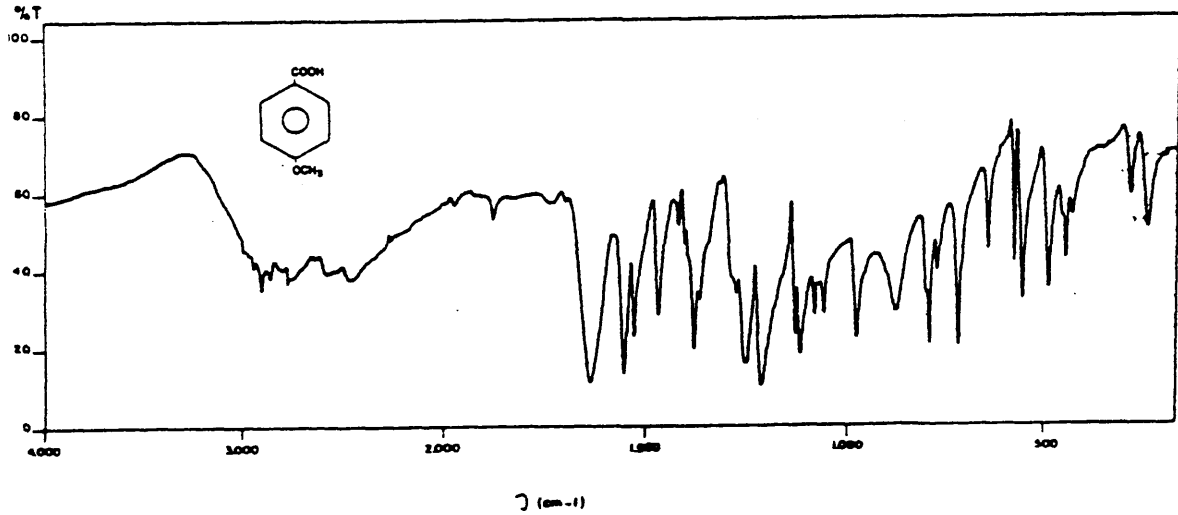
ESPECTRO IR DEL ACIDO O-AMINO BENZOICO



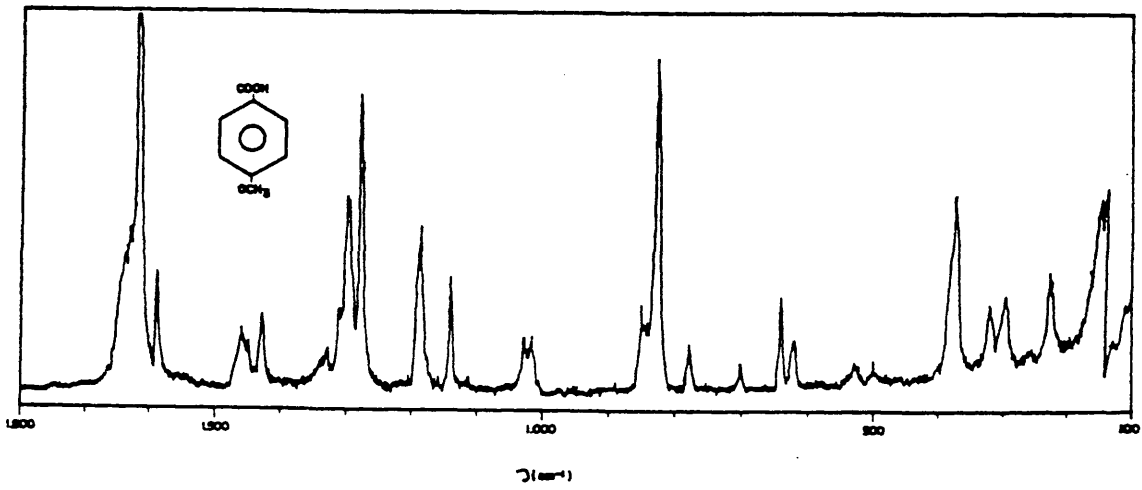
ASIGNACION DE FRECUENCIAS PARA EL ACIDO o-AMINOBENZOICO

ASIG.	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	ASIG.	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
ν_{as} (NH ₂)	3469f		13	1151f	
ν_s (NH ₂)	3370f		9b	1113m	
$\nu(OH)_{as}$	3100-2500f		r (NH ₂)	1058md	
2x5	1958d		18b	1022md	
5+17b	1939d		5	981md	
2x17b	1917d		17b	966d	
5+17a	1840d		γ (OH)	916m	
17a+17b	1832d		17a	861m	
ν_{as} (C=O)	1673mf		12	851m	
ν_{as} (C=O)	1669mf		Γ (COOH)	799md	
ν_s (C=O)		1636d	1	763h	777m
δ_s (NH ₂)	1615mf		11	751mf	
8b	1587mf		4	703m	
8a	1562mf		Δ_s (COOH)	658f	
19b	1483f		Δ_{as} (COOH)	560d	
19a	1450m		6a	530m?	
$\delta(OH)$	1418f	1401d	16a	506m	
14	1319f		6b	456m	
$\nu(C-O)$	1300mf		16b	423m	
$\nu(C-O), \delta(OH)$	1250mf	1255d	18a	364d	
15	1163h		10a	285m	
7a	1159f				

ESPECTRO IR DEL ACIDO P-METOXIBENZOICO



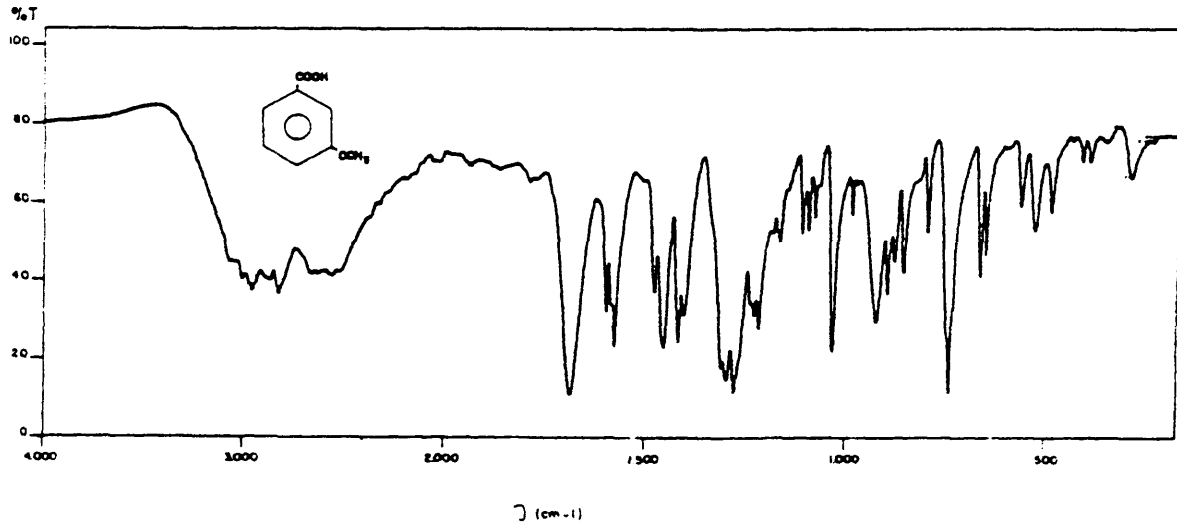
ESPECTRO RAMAN DEL ACIDO p-METOXIBENZOICO. Polvo microcristalino



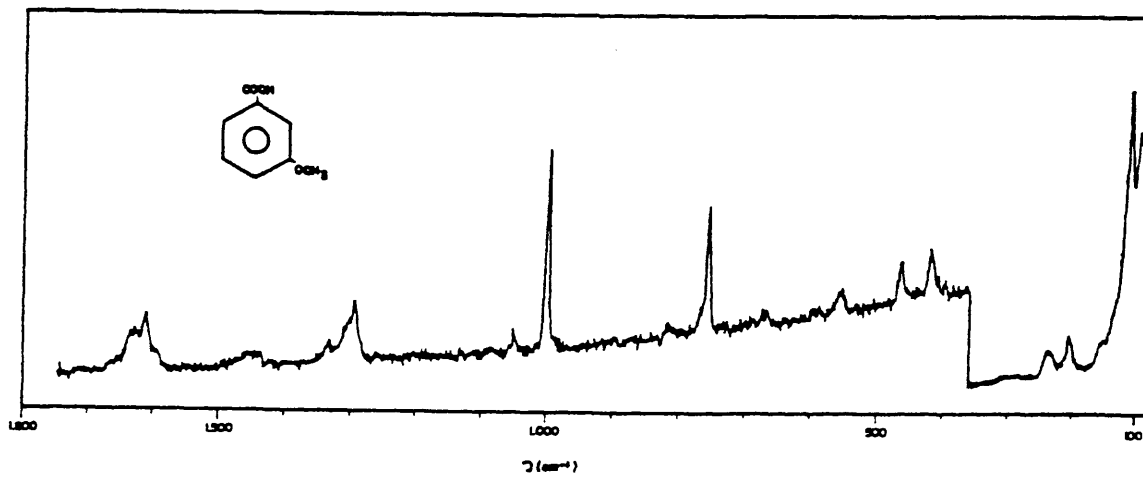
ASIGNACION DE FRECUENCIAS PARA EL ACIDO p-METOXIBENZOICO

ASIG.	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	ASIG.	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
ν (OH) _{as}	3100-2500f		7a	1129m	
5+17a	1922d		18b	1105m	
2x5	1874d		r (CH ₃)	1025m	1019d
5+17b	1777d		18a	1004h	
γ (OH) + Γ (COOH)	1743d		17a	963h?	
ν _{as} (C=O)	1685mf		5	958h	
ν _s (C=O)		1617mf	γ (OH)	927m	
8a	1602f		10a	851m	856d
8b	1575m	1585m	1		834mf
19a	1515m		17b	843f	
δ _{as} (CH ₃)	1464md	1461d	Γ (COOH)	821m	
δ _{as} (CH ₃)	1449d	1446d	12	772f	774d
19b	1426f	1429d	4	696d	
δ (OH)	1413m		6b	632d	643m
δ _s (CH ₃)	1322m	1312m	Δ _s (COOH)	612m	622d
ν (C-O)	1304f		Δ _{as} (COOH)	546m	
14	1298f	1299m	9b		529md
3	1280h	1281f	16b	503d	501md
ν (C-O), δ (OH)	1263mf		10b		398m
9a	1178m	1188m	6a		373m?
ν (O-CH ₃)	1167f		15		319d-m?

ESPECTRO IR DEL ACIDO m-METOXIBENZOICO



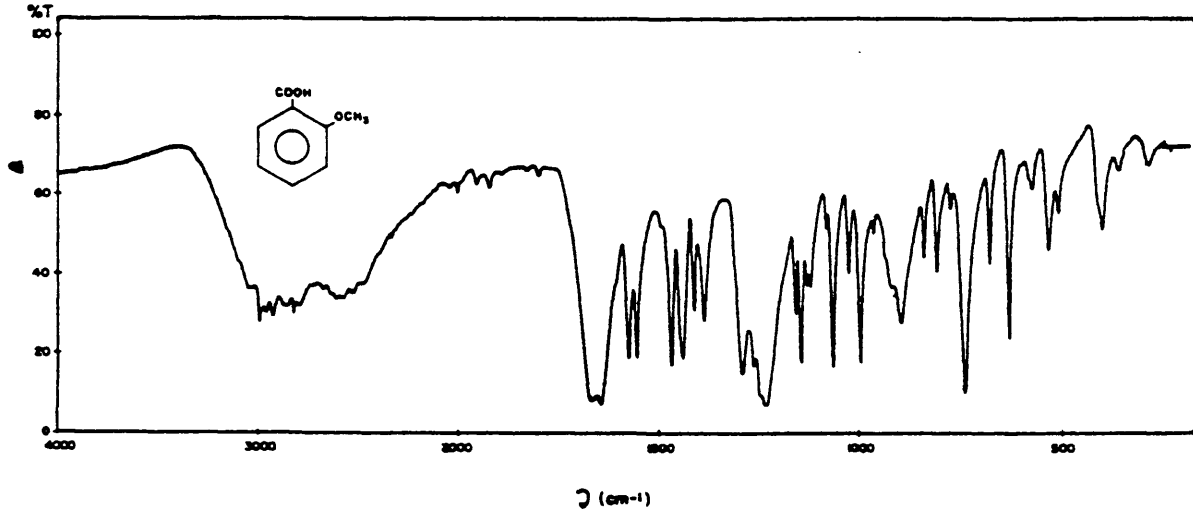
ESPECTRO RAMAN DEL ACIDO m-METOXIBENZOICO. Polvo microcristalino



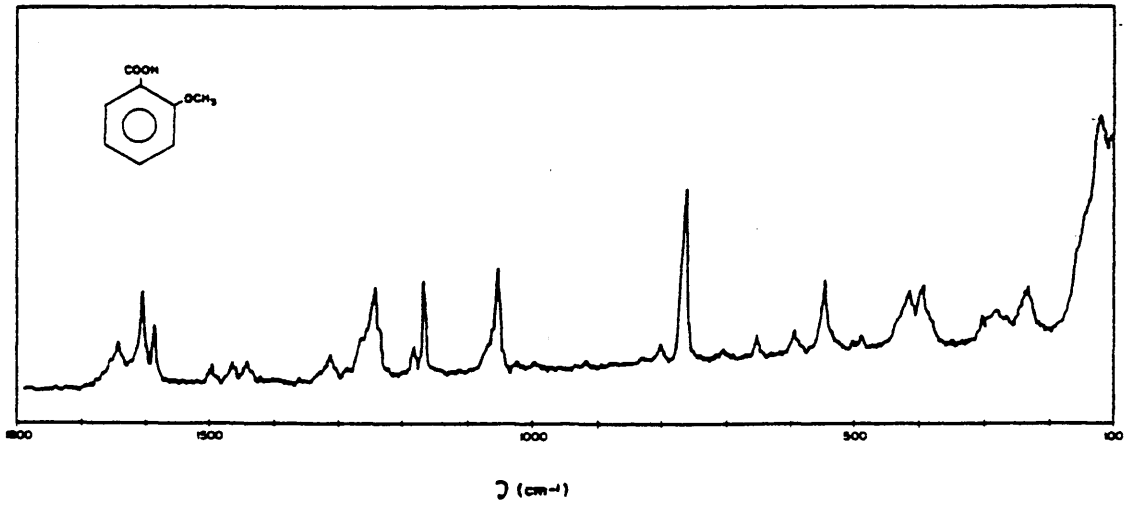
ASIGNACION DE FRECUENCIAS PARA EL ACIDO m-METOXIBENZOICO

ASIG.	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	ASIG.	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
ν (OH) _{as}	3100-2500m		9b	1196d	
2x5	1940d		ν (O-CH ₃)	1182d	
5+17b	1868d		18b	1120d	
17a+17b	1795d		18a	1087d	
2x17b	1777d		r (CH ₃)	1054md	
γ (OH) + Γ (COOH)	1738d		r (CH ₃)	1042f	
ν_{as} (C=O)	1692mf		12	993md	1004f
ν_s (C=O)		1637d	5	981md	
ν_s (C=O)		1629d	γ (OH)	933m	
8b	1603m	1613d-m	17a	905m	
8a	1582f	1597d	17b	889m	
19b	1487m		Γ (COOH)	807d	
δ_{as} (CH ₃)	1470h		1	760h	759m
δ_{as} (CH ₃)	1464f	1452md	11	753mf	
19a	1428f	1435md	4	677m	674md
δ (OH)	1416m		Δ_s (COOH)	662m	667d
14		1332md	16a	577md	
δ_s (CH ₃)	1322mf		Δ_{as} (COOH)	542d	
ν (C-O)	1309mf		6b	502md	
3	1290mf	1297m	16b	428md	420d
ν (C-O), δ (OH)	1233mf		15	310md	
13	1229f				

ESPECTRO I R DEL ACIDO O-METOXIBENZOICO



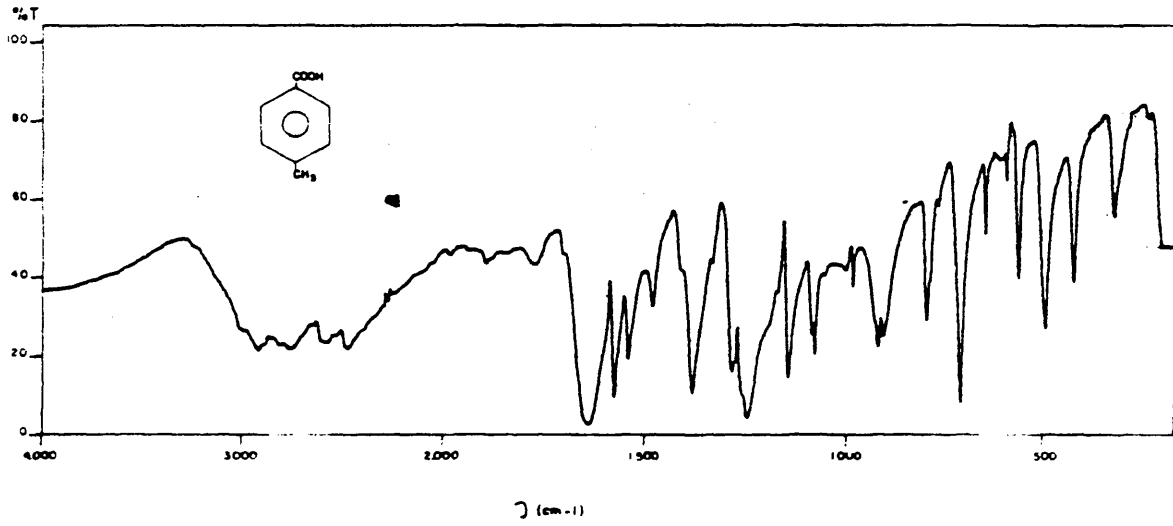
ESPECTRO RAMAN DEL ACIDO O-METOXIBENZOICO - Polvo microcristalino



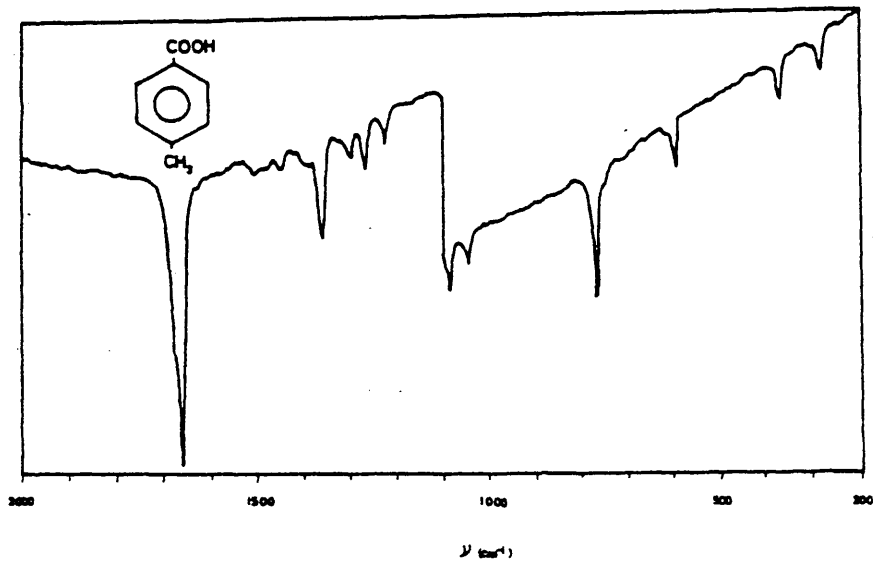
ASIGNACION DE FRECUENCIAS PARA EL ACIDO O-METOXIBENZOICO

ASIG.	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	ASIG.	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
$\nu(\text{OH})_{\text{as}}$	3100-2500f		15	1179m	1175m
20a	3065m-d		$\nu(\text{O-CH}_3)_L$	1166f	
20b	3018m-d		13	1152m	
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	2980m		9b	1086mf	1071d
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	2950m		18b	1047m	1057m
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	2845m		$\gamma(\text{CH}_3)$	1018mf	
2x5	1965d		5	983d	
5+17b	1935d		17b	958h	
2x17b	1905d		$\gamma(\text{OH})$	918m	
5+17a	1845d		17a	861m	
17a+17b	1815d		12	828m	
$\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$	1691mf		$\Gamma(\text{COOH})$	794md	
$\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$	1668mf		1		770mf
11+17a	1620d		11	759mf	
$\nu_{\text{s}}(\text{C=O})$		1643d	4	699m	711md
8b	1597f	1608m	$\Delta_{\text{s}}(\text{COOH})$	652f	660md
8a	1576f	1590d	6a	592md?	600md
2x1	1515d		$\Delta_{\text{as}}(\text{COOH})$	553d	
19b	1491mf	1498md	16a	530md	525d-m
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1462f	1467md	6b	431h	437d
19a	1433m	2445md	16b	421d	424d
$\delta(\text{OH})$	1407m		18a	377md	
$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3), 14$	1314mf	1317md	10a		168m?
3	1285mf	1292md	10b		154f
$\nu(\text{C-O})$	1259mf?		9a		136mf
$\delta(\text{OH}), \nu(\text{C-O}), 7a$	1254mf	1252m			

ESPECTRO IR DEL ACIDO P-METILBENZOICO



ESPECTRO RAMAN DEL ACIDO P-METILBENZOICO. Polvo microcristalino.

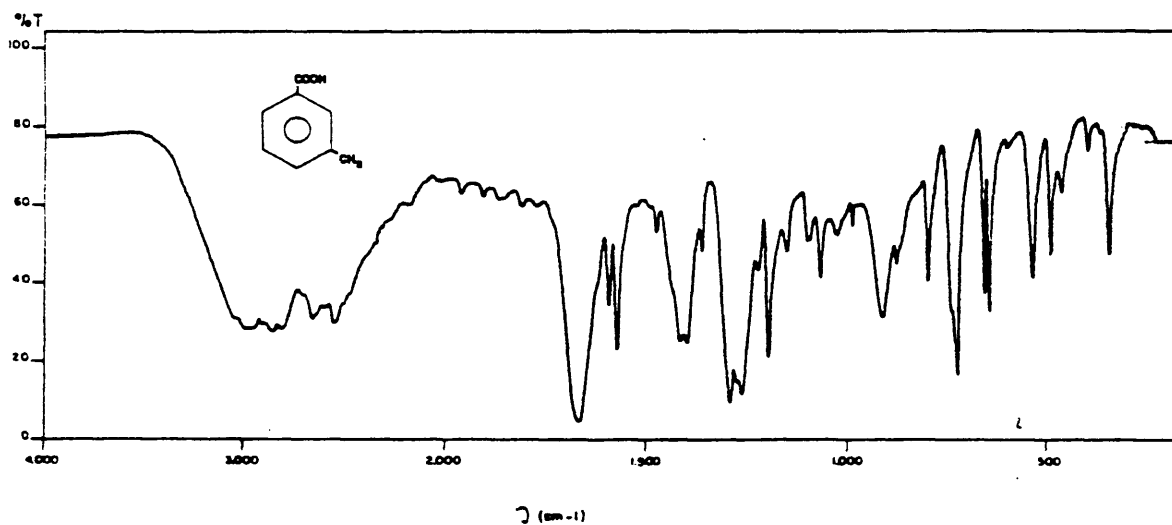


ASIGNACION DE FRECUENCIAS PARA EL ACIDO p-METILBENZOICO

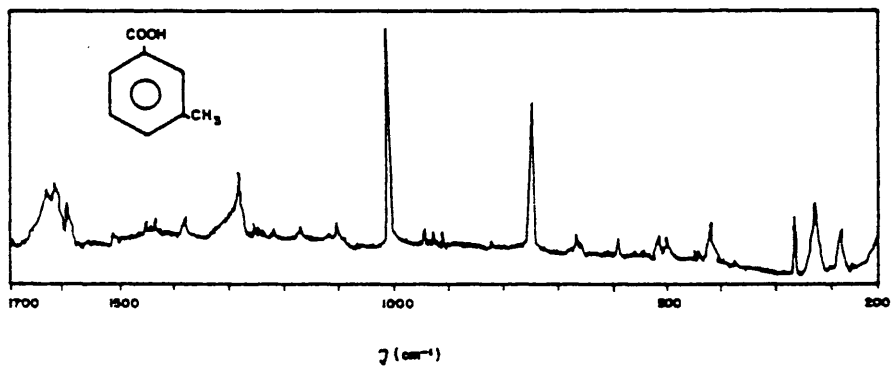
ASIG.	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	ASIG.	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
$\nu(\text{OH})_{\text{as}}$	3100-2500m		3		1277f
20b	3080*md		5+10b	1230d	
20a,2	3060*d		13	1203d	1210m
7b	3020*d		9a	1183f	1172m
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	2975*d		7a	1124m	1130m
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	2910*d		18b	1116m	1120h
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	2850*md		r(CH ₃)	1039d-md	
2x17a	1940d		18a	1020d	
5+17a	1925d		17a	970h?	
2x5	1910d		5	959m	950md
17a+17b	1805d		$\gamma(\text{OH})$	947m	
$\gamma(\text{OH}) + \Gamma(\text{COOH})$	1734d		17b	839m	840h
$\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$	1672mf		1	828h	825f
$\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$	1678mf		$\Gamma(\text{COOH})$	805md	
$\nu_{\text{s}}(\text{C=O})$		1632m	12	753mf	755d
8a	1610f	1610f	4	684md	692md
8b	1574m	1580d	6b	634md	636m
19a	1514d	1524d	$\Delta_{\text{s}}(\text{COOH})$	605d	608d
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1439h	1433d	$\Delta_{\text{as}}(\text{COOH})$	540m	
$\delta(\text{OH})$	1416f		16b	466d	473d
19b		1407d	6a		382m
$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1368md	1377d	15	350h?	347md?
$\nu(\text{C-O})$	1320f		10b	280md?	290m
14	1313m	1315d			
$\nu(\text{C-O}), \delta(\text{OH})$	1285mf	1287h			

*frecuencias medidas para las correspondientes sales potásicas.

ESPECTRO IR DEL ACIDO m-METILBENZOICO



ESPECTRO RAMAN DEL ACIDO M-METILBENZOICO. Polvo microcristalino.

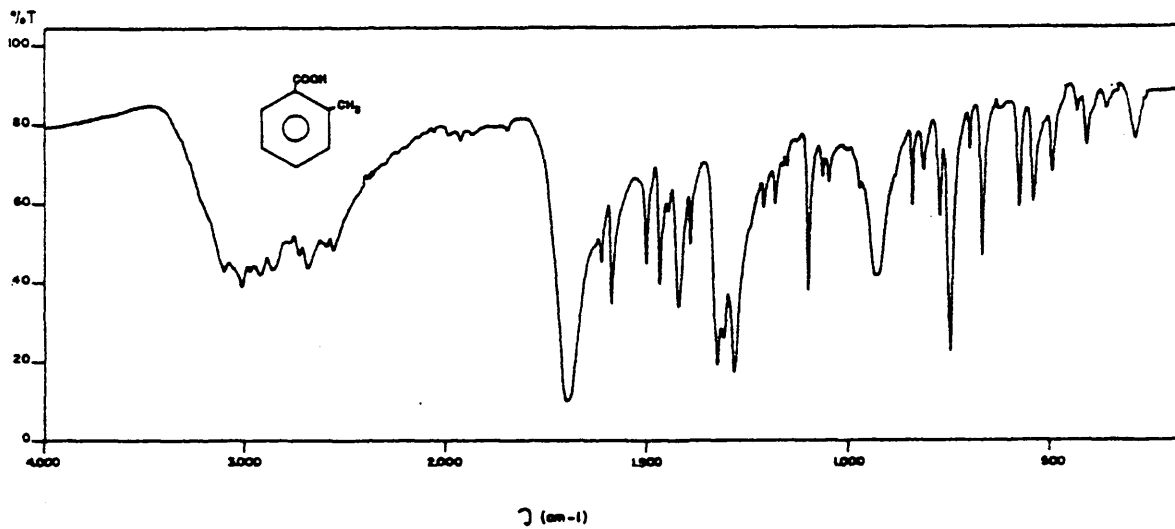


ASIGNACION DE FRECUENCIAS PARA EL ACIDO m-METILBENZOICO

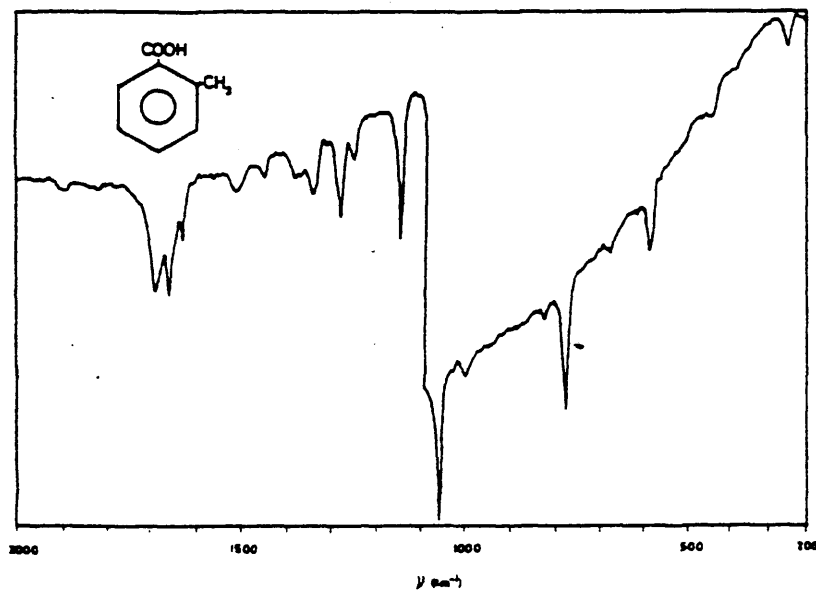
ASIG.	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	ASIG.	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
$\nu(\text{OH})_{\text{as}}$	3100-2500m		$\nu(\text{C-O}), \delta(\text{OH}), 3$	1281mf	
20a	3085*d		13	1214f	1215f
2	3055*d		9b	1166d	1169m
7a	3025*d		18b	1115d	1120m
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	2940*d		18a	1082m	1083d
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	2910*d		r(CH ₃)	1044d	1042md
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	2845*d		12	1002md	1000mf
2x5	1965d		5	985md	
5+17a	1910d		$\gamma(\text{OH})$	930m	
5+17b	1875d		17a	912*d	930d
17a+17b	1818d		17b	893d	890d
2x17b	1790d		$\Gamma(\text{COOH})$	815m	
$\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$	1688mf		7b	814*d	814d?
$\nu_{\text{s}}(\text{C=O})$		1629f	1	745mf	745mf
8b	1606m	1610f	4	677m	
8a	1588f	1590f	$\Delta_{\text{s}}(\text{COOH})$	664m	662m
19b	1488md		$\Delta_{\text{as}}(\text{COOH})$	557m	
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1460h		16a		541d?
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1450h		6a	511d	514m
19a	1432m-f	1437m	6b	485md	
$\delta(\text{OH})$	1414m	1412md	16b	420md	419m
$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1375d	1375m	15	369d	368d
$\nu(\text{C-O})$	1310mf		9a		225f
14	1293mf	1287h			

*frecuencias medidas para las correspondientes sales potásicas.

ESPECTRO IR DEL ACIDO O-METILBENZOICO



ESPECTRO RAMAN DEL ACIDO O-METILBENZOICO. Polvo microcristalino

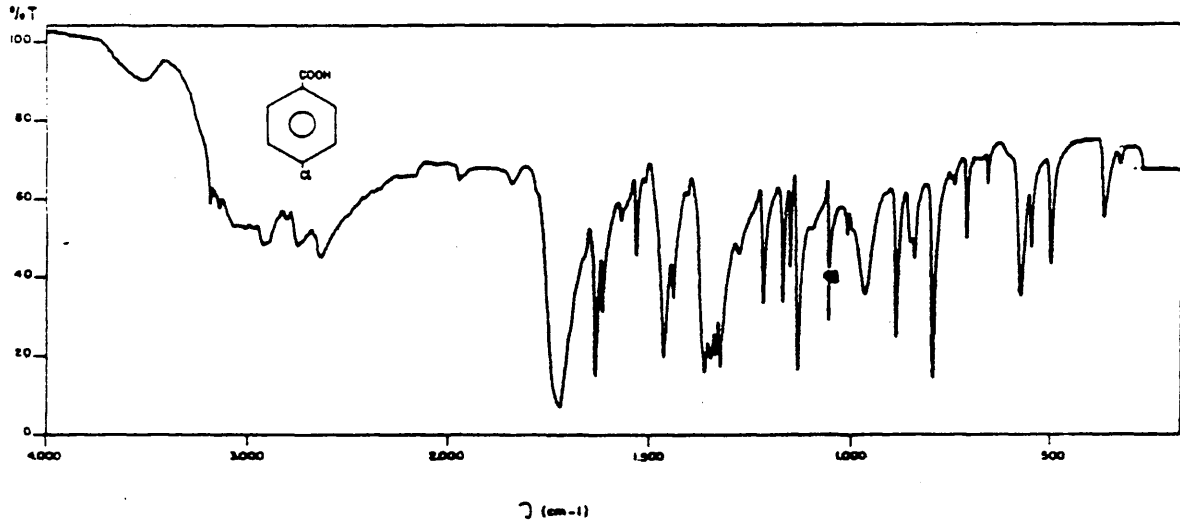


ASIGNACION DE FRECUENCIAS PARA EL ACIDO o-METILBENZOICO

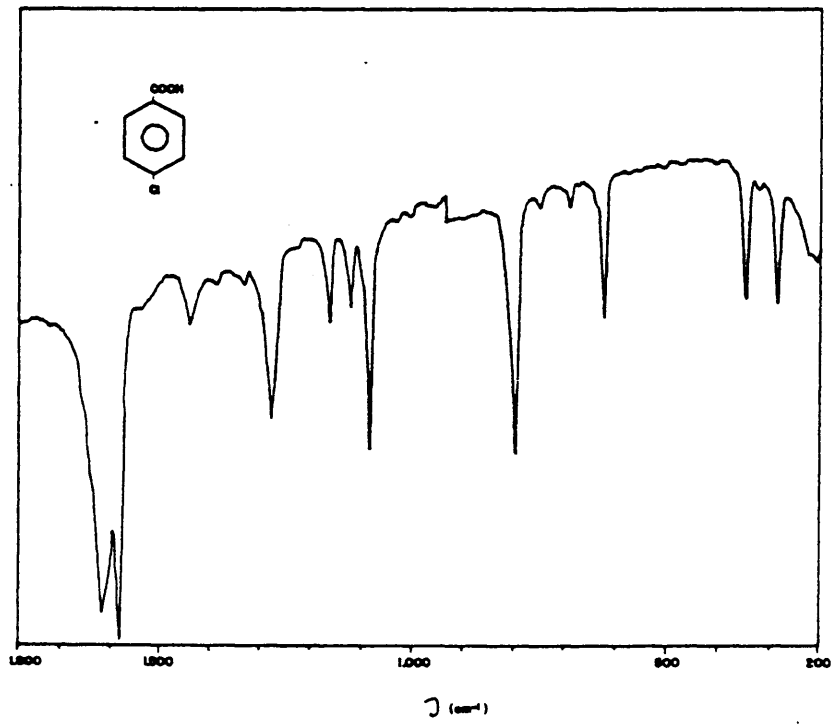
ASIG.	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	ASIG.	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
$\nu(\text{OH})_{\text{as}}$	3100-2500f		$\nu(\text{C-O}), \delta(\text{OH})$	1272mf	
20a	3065*d		3		1262m
2	3050*d		10a+17b	1235d	
7b	3027*m		7a	1199d	1192f
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	2975*d		15	1171d	1165f
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	2910*md		13	1141md	1130d
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	2865*md		9b	1087m	1092d
2x5	1975d		18b	1053md	1055f
5+17b	1945d		r(CH ₃)	1037md	
2x17b	1915d		5	990md	984d
5+17a	1860d		17b	961d	960d
17a+17b	1830d		$\gamma(\text{OH})$	920m	
5+11	1749d		17a	873h	870d
$\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$	1685mf		12	831d	825d
$\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$	1682mf		$\Gamma(\text{COOH})$	803md	804md
$\nu_{\text{s}}(\text{C=O})$		1635f	1	763d	755f
11+17a	1615d		11	737f	
8b	1599m	1602f	4	688md	690md
8a	1574m	1578f	$\Delta_{\text{s}}(\text{COOH})$	658m	655m
19b	1489m	1486m	$\Delta_{\text{as}}(\text{COOH})$	565d	562m
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1455m	1452d	6a	531d	520m
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1448h		16a	484md	485d
19a	1435d	1436m	6b	425md	429d
$\delta(\text{OH})$	1408m		16b	401md	410m
$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1380m	1378m	18a	355md	355d
$\nu(\text{C-O})$	1314mf		10a	282md	
14	1298f	1302m	9a		160d?

* frecuencias medidas para la correspondiente sal potásica

ESPECTRO IR DEL ACIDO P-CLOROBENZOICO



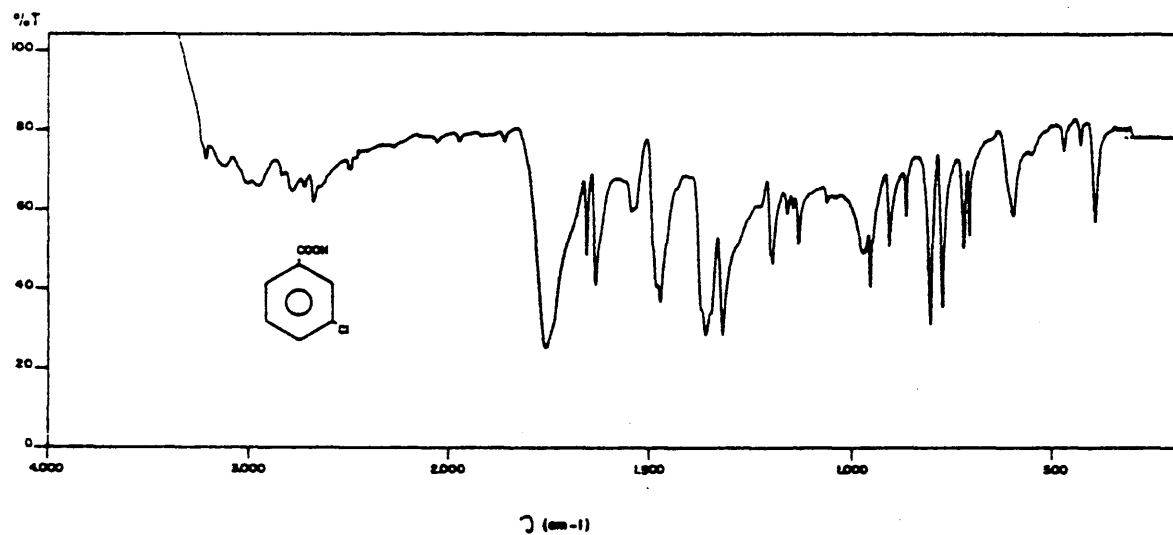
ESPECTRO RAMAN DEL ACIDO P-CLOROBENZOICO. Polvo microcristalino



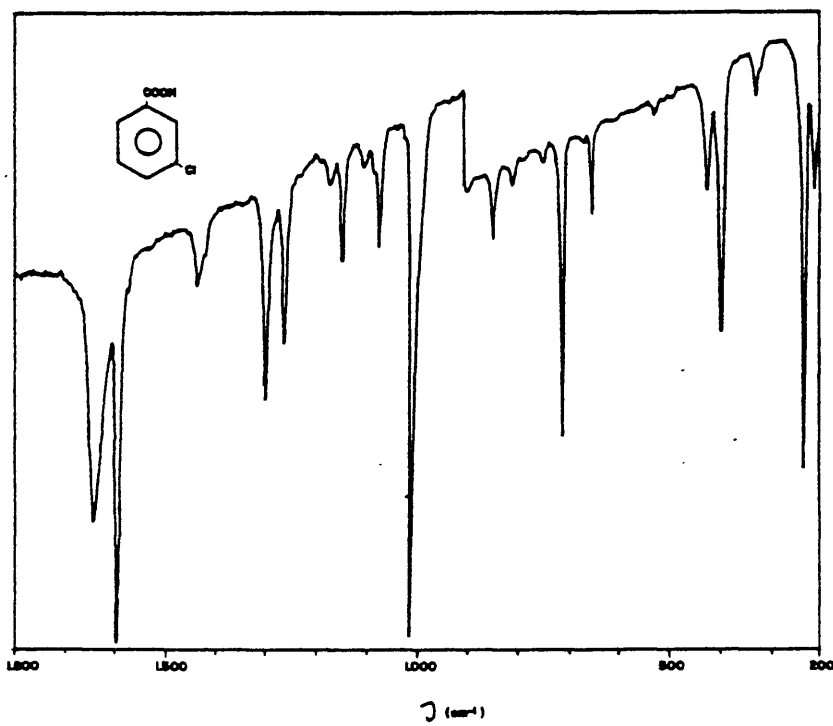
ASIGNACION DE FRECUENCIAS PARA EL ACIDO p-CLOROBENZOICO

ASIG.	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	ASIG.	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
ν (OH) _{as}	3100-2500m		18b	1128m	1145d
20a		3077m	1	1091f	1102f
2		3067m	18a	1014m	1026md
5+17a	1930d		17a	972d	976md
5+17b	1798d		5	960h?	
γ (OH) + Γ (COOH)	1734d		γ (OH)	926m	
ν_{as} (C=O)	1695mf		17b	852m	
ν_{as} (C=O)	1679mf		10a	819d	
ν_s (C=O)		1636mf	6a	807d	810f
8a	1590f	1603mf	Γ (COOH)	805d	
8b	1573m	1565md	4	681d	
19a	1490d		6b	629md	
δ (OH)	1424f		Δ_s (COOH)		612md
19b	1399m	1413md	Δ_{as} (COOH)	546m	
ν (C-O)	1320f	1325h	12	520d?	515md?
14	1305f		16b	471d	482md
3	1294f?	1299m	16a		413d
ν (C-O), δ (OH)	1282f		7a	342d?	352m
13	1237d	1249md	10b		289m
9a	1175m	1186d	15		{ 213d 230d } ?

ESPECTRO DEL ACIDO m-CLOROBENZOICO



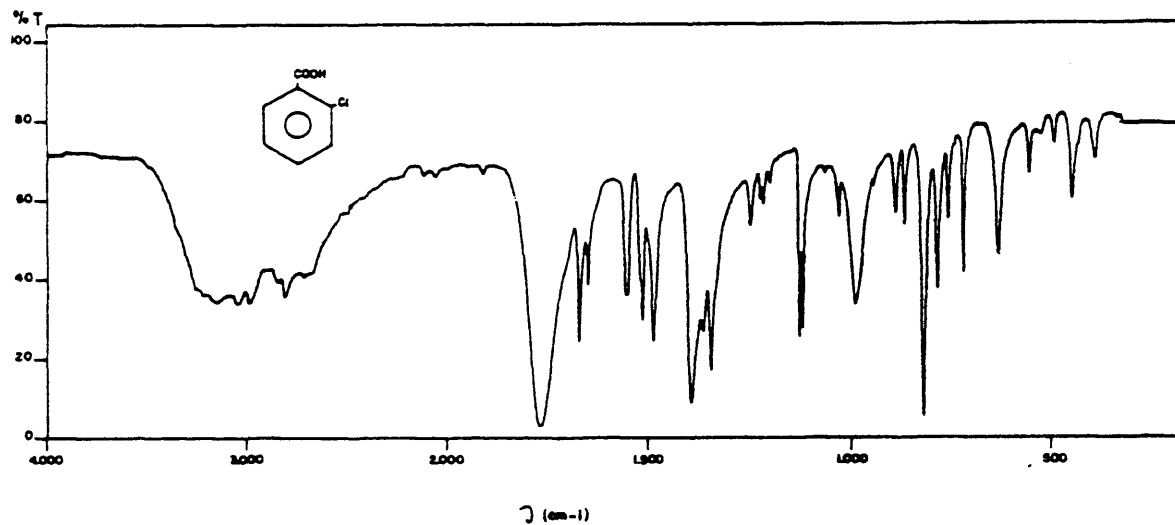
ESPECTRO RAMAN DEL ACIDO m-CLOROBENZOICO. Polvo microcristalino



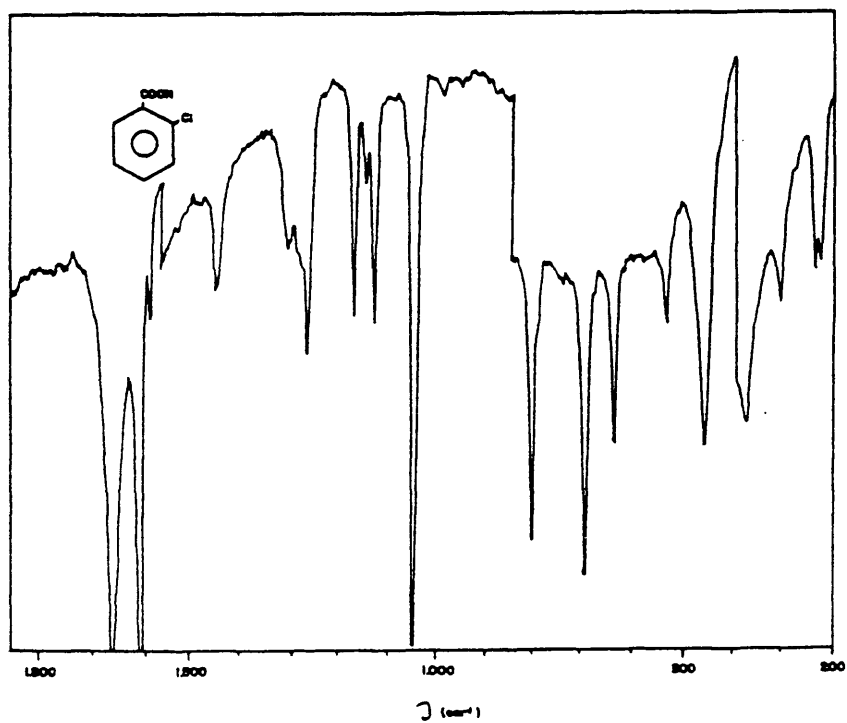
ASIGNACION DE FRECUENCIAS PARA EL ACIDO m-CLOROBENZOICO

ASIG.	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	ASIG.	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
ν (OH) _{as}	3100-2500m		9b	1137m	1154m
20a		3096m	18b	1100d	1093h
20b		3088m	18a	1073d	1082m
2		3078m	12	1002md	1011mf
2x5	1962d		5	981md	
5+17a	1905d		17a	920h?	
2x17b	1793d		γ (OH)	914m	
ν_{as} (C=O)	1697mf		17b	896f	908md
ν_s (C=O)		1657f	6b	849m	856d
11+17b	1620d		Γ (COOH)	806d	817md
8a	1594m	1605mf	11	748mf	756md
8b	1573f	1585md	1	717f	716f
19b	1484d		4	666m	675d
2x11	1476d		Δ_s (COOH)	651m	658d-m
19a	1425f	{ 1431d 1445m-d	Δ_{as} (COOH), 16a	542d	534md
δ (OH)	1415f		16b	416md	430m
14	1315f	1304f	6a		400f
ν (C-O)	1302mf		15	342m	331d
3	1291f	1289h	9a		256f
13		1269m	10a		218m
ν (C-O), δ (OH)	1262mf		10b		210h

ESPECTRO IR DEL ACIDO O-CLOROBENZOICO



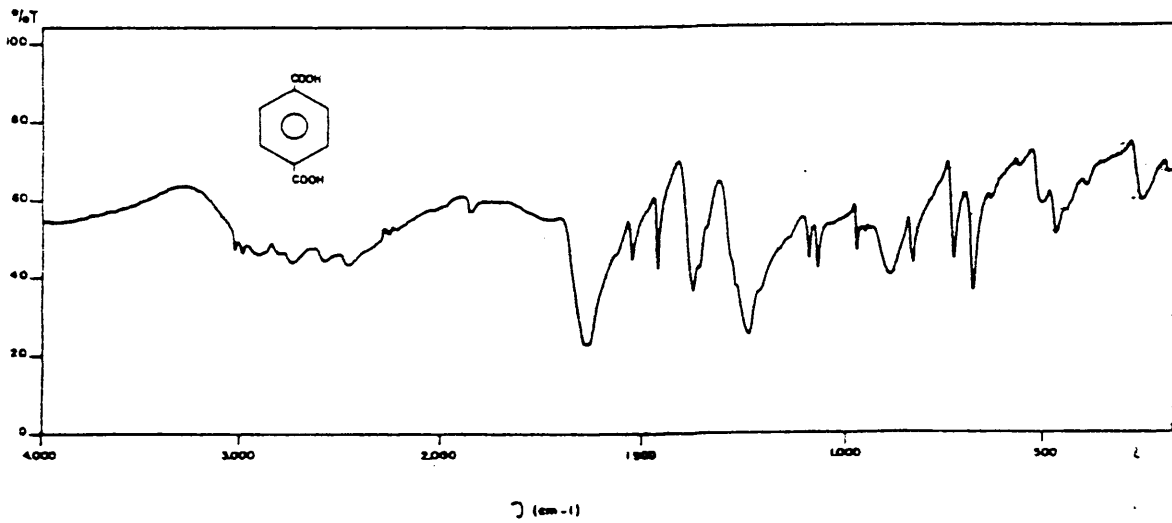
ESPECTRO RAMAN DEL ACIDO O-CLOROBENZOICO. Polvo microcristalino



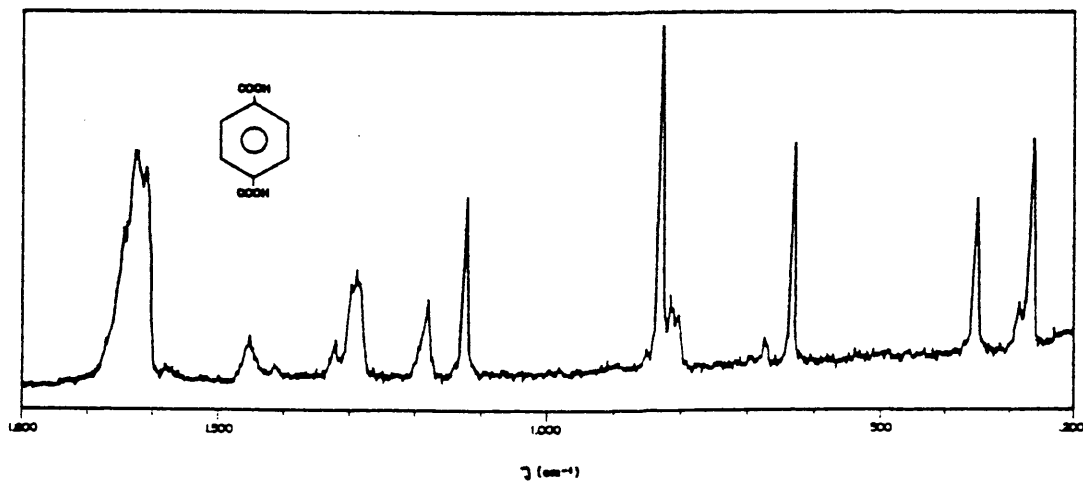
ASIGNACION DE FRECUENCIAS PARA EL ACIDO o-CLOROBENZOICO

ASIG.	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	ASIG.	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
v(OH) _{as}	3100-2500f		9b	1124md	1131m
20a		3090m	1	1050f	1052mf
2		3085m	18b	1043f	
7b		3059m	5	988md	991md
2x5	1978d		17b	958d	958md
5+17b	1946d		γ(OH)	912m	
2x17b	1916d		17a	865md	865md
5+17a	1856d		12	814d	817m
17a+17b	1832d		Γ(COOH)	791m	807h
v _{as} (C=O)	1688mf		11	742mf	756md
v _s (C=O)		1653f	6a	709m?	710m
8b	1590f	1597f	4	683d	695h
8a	1569f	1579m	Δ _s (COOH)	645m	654m
19b	{ 1477m 1472m	1476md	Δ _{as} (COOH)	557m	550d
19a	1435mf	1447m	16a	481md	491h
δ(OH)	1407f		7a	451md?	474m
v(C-O)	1315mf	1305m-d	6b	419md	
14	1286f	1286h	16b	376d	383d
v(C-O), δ(OH)	1265mf	1271h	18a	322md	317d
3		1266m	10a		243d
15	1171d	1173m	10b		233d
13	{ 1148d 1140d	1150d			

ESPECTRO IR DEL ACIDO TEREFTALICO.



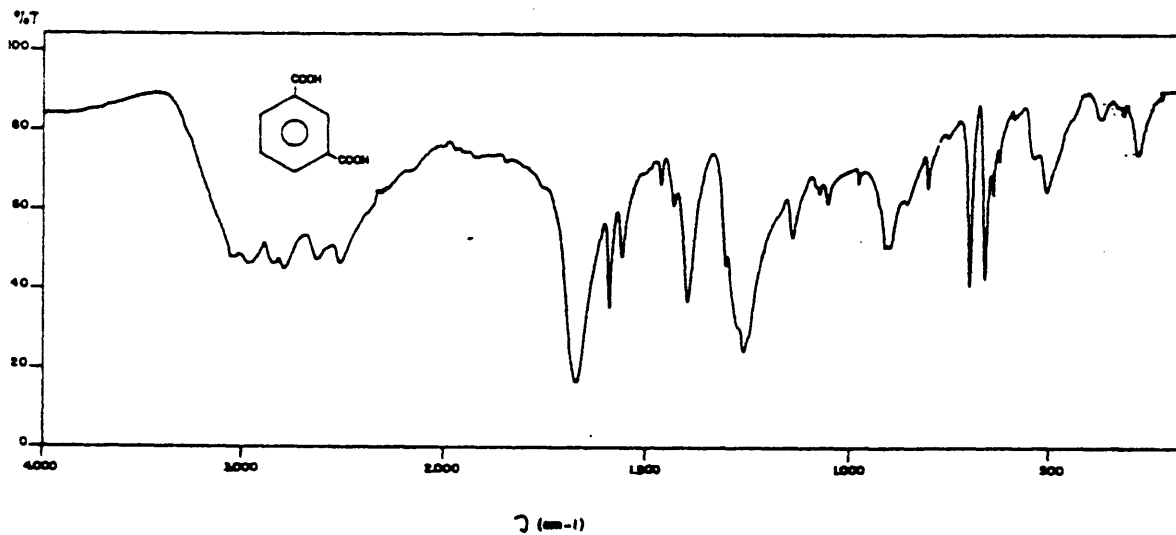
ESPECTRO RAMAN DEL ACIDO TEREFTALICO. Polvo microcristalino



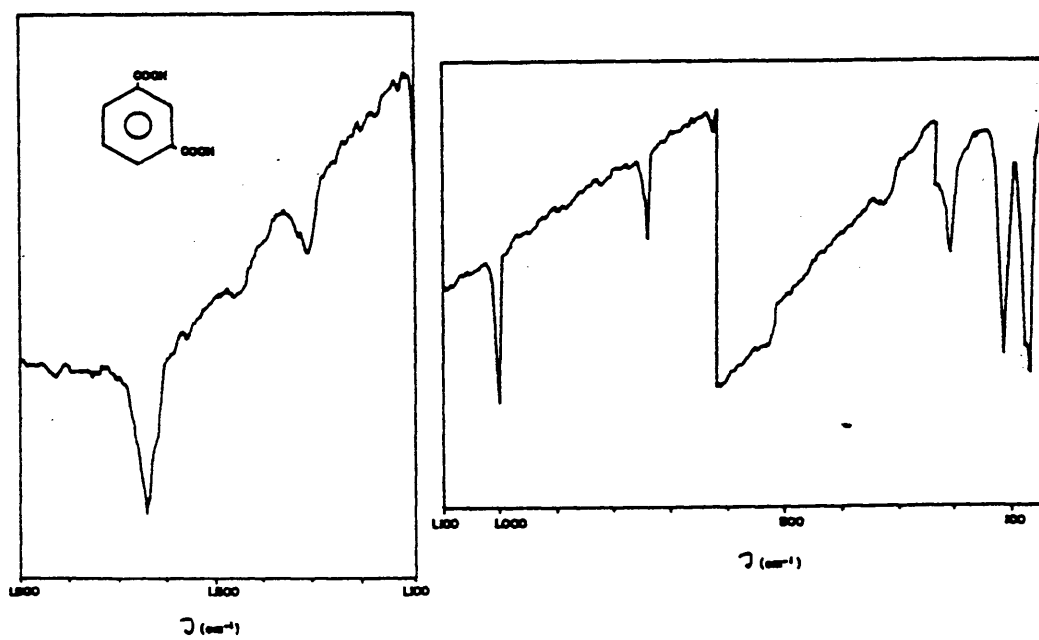
ASIGNACION DE FRECUENCIAS PARA EL ACIDO TEREFTALICO (p-bencenodi-carboxílico)

ASIG.	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	ASIG.	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
v(OH) _{as}	3100-2500m		18a	1017m	
5+17a	1970d		17a	996d	
5+17b	1865d		5	985d	
5+10a	1770d		γ(OH)	934m	
v _{as} (C=O)	1687mf		17b	{ 882h 879m	861md
v _s (C=O)		{ 1652m 1636f 1623f	1	839md	842f
8a			10a		{ 815d 812d
8b	1572m		Γ(COOH)	802md	
19a	1508m		12	731m	
δ(OH)	1423f		4	685d	
19b		1457d	6b		642f
14	1326h	1329d	Δ _s (COOH)	563md?	
v(C-O)	1315h		Δ _{as} (COOH)	525d	
3		1300m	16b	496d	
v(C-O), δ(OH)	1282mf	1289h	6a		362m
13	{ 1258f 1208h		15	313d?	
7a	1135m	1132f	10b		277f
18b	1112m				

ESPECTRO IR DEL ACIDO ISOFTALICO



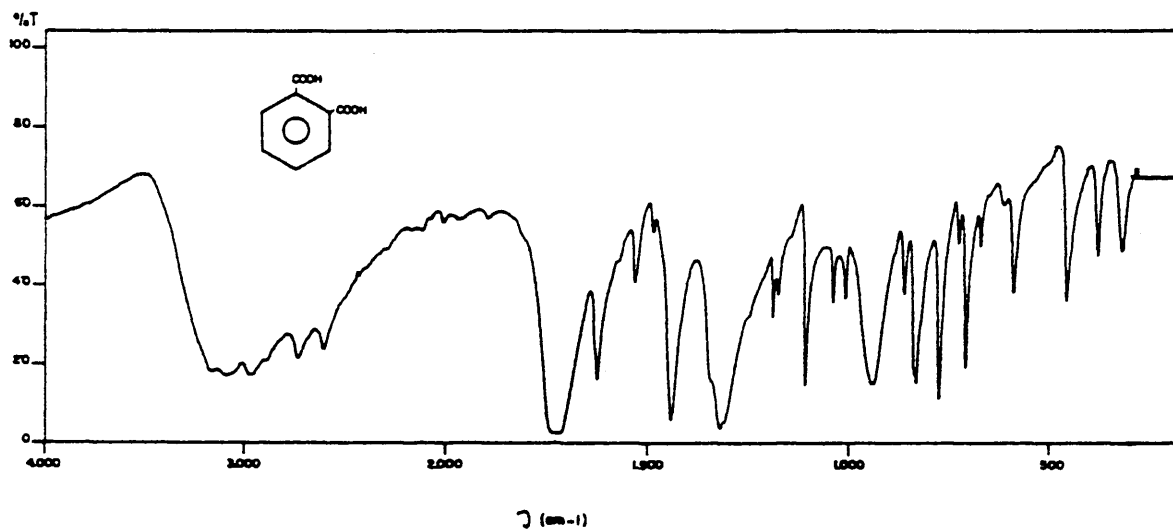
ESPECTRO RAMAN DEL ACIDO ISOFTALICO. Polvo microcristalino



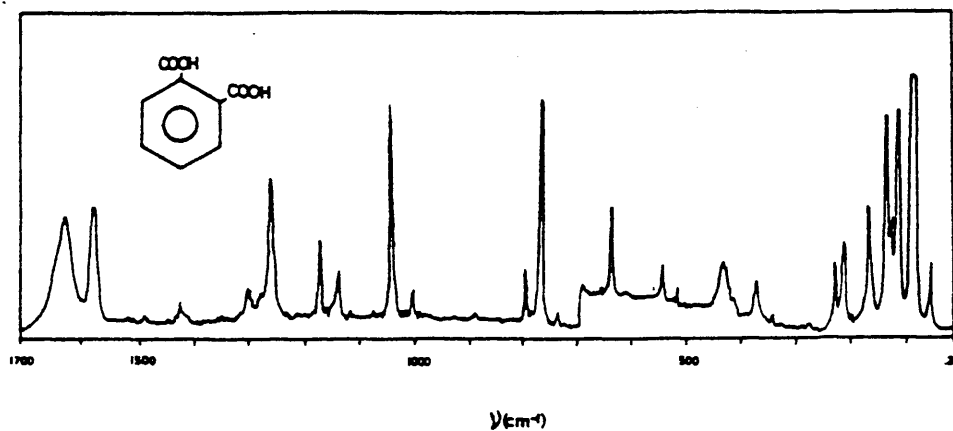
ASIGNACION DE FRECUENCIAS PARA EL ACIDO ISOFTALICO (m-bencenodi-carboxílico)

ASIG.	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	ASIG.	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
20a		3103d-m	18b	1096d	
$\nu(\text{OH})_{\text{as}}$	3100-2500m		18a	1075d	
2x5	1965d		12	999d	1012f
5+17b	1810d		5	947h?	
2x17b	1770d		7b	934m?	
$\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$	1691mf		$\gamma(\text{OH})$	923m	
$\nu_{\text{s}}(\text{C=O})$		1648m	17b	880m	
8b	1609f	1625h	$\Gamma(\text{COOH})$	830d	
8a	1578m	1566md	1	781md	771m
19b	1483d	1497md	11	727m	
19a	1452d	1455md	4	689m	
$\delta(\text{OH})$	1419m		$\Delta_{\text{s}}(\text{COOH})$	668d	663d
14	1326m?	1337d	16a	568md	
3		1319d	$\Delta_{\text{as}}(\text{COOH})$	535d	
$\nu(\text{C-O})$	1294h	1304d	6a		
$\nu(\text{C-O}), \delta(\text{OH})$	1280mf		6b	517md?	
13	1268h	1256md	15	312md	
9b	1161m		9a		200f

ESPECTRO IR DEL ACIDO FTALICO



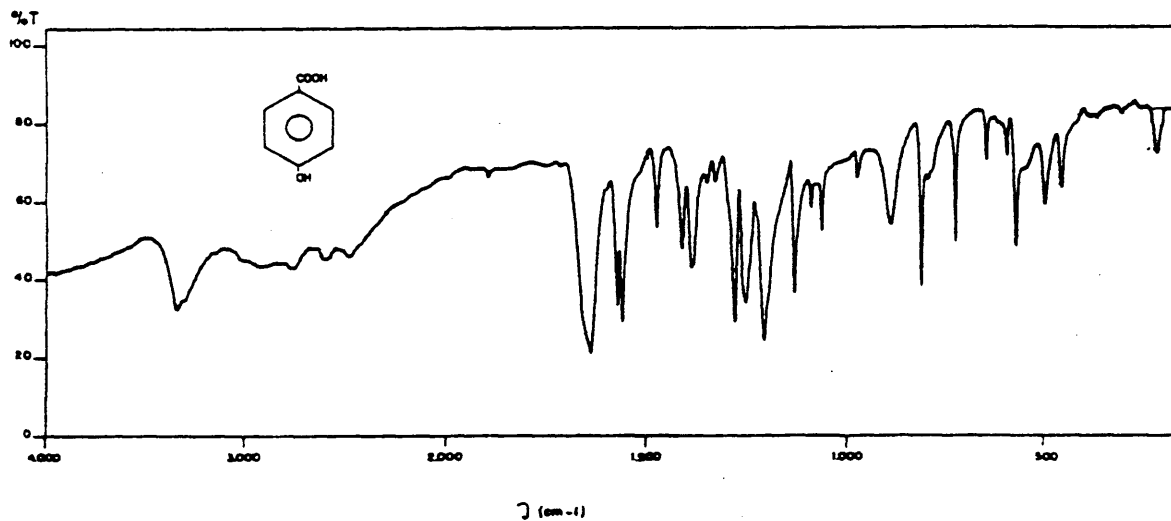
ESPECTRO RAMAN DEL ACIDO FTALICO. Polvo microcristalino.



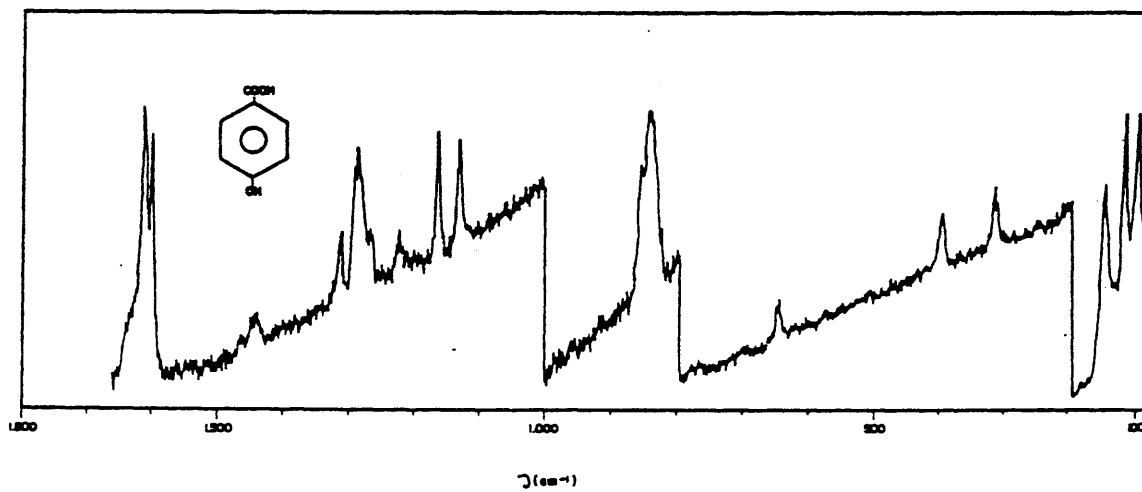
ASIGNACION DE FRECUENCIAS PARA EL ACIDO FTALICO(o-bencenodicarboxilico)

ASIG.	IR(cm^{-1})	Raman (cm^{-1})	ASIG.	IR(cm^{-1})	Raman (cm^{-1})
$\nu(\text{OH})_{\text{as}}$	3100-2500f		9b	1070m	
2x5	1998d		18b		1051mf
5+17b	1967d		5	993md	1009d
2x17b	1932d		17b	973m	
5+17a	1858d		$\gamma(\text{OH})$	902mf	
$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$	1693mf		17a	850h	
$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$	1677mf		12	829m	804m
$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$		1645f	$\Gamma(\text{COOH})$	801mf?	
8b	1591h	1596f	1	759f	777mf
8a	1584f	1591f	11	738f	744d
2x1	1535d		4	693d	
19b	1496m		$\Delta_{\text{s}}(\text{COOH})$	673f	
2x11	1490d		$\Delta_{\text{as}}(\text{COOH})$	579md	
19a	1451md		6a	555m	553d
$\delta(\text{OH})$	1400mf		16a		452h
14	1306h	1307d	6b	422m	435m
$\nu(\text{C}-\text{O})$	1280mf	1282h	16b		381d
(C-O), (OH)	1271mf		18a	346d	350md
7a		1269f	10a	288d	
15	1153m	1171m	9a		173mf
13	1139m	1147m	10b		134f

ESPECTRO IR DEL ACIDO P-HIDROXIBENZOICO



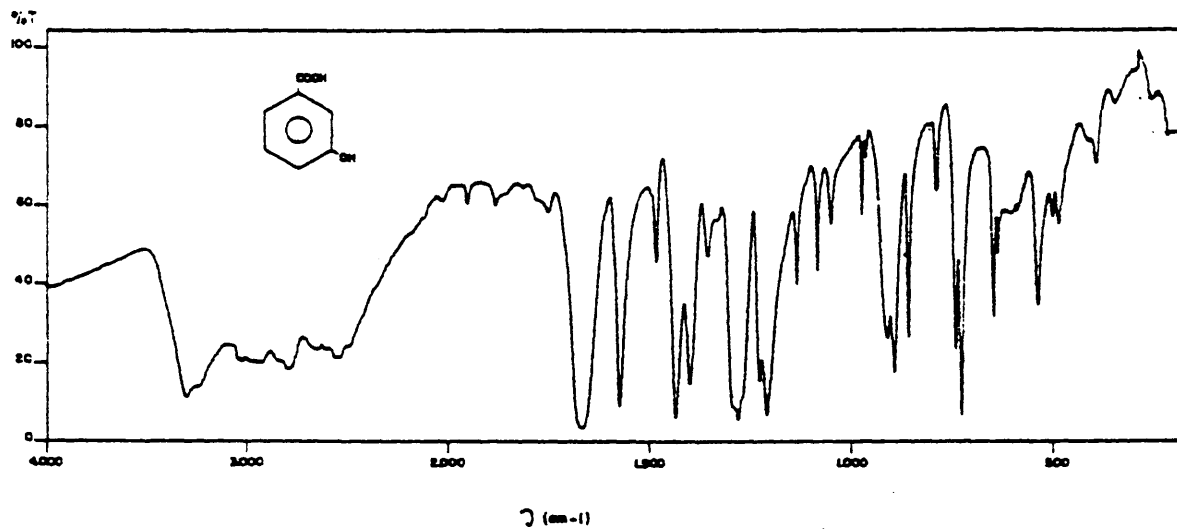
ESPECTRO RAMAN DEL ACIDO p-HIDROXIBENZOICO. Polvo microcristalino



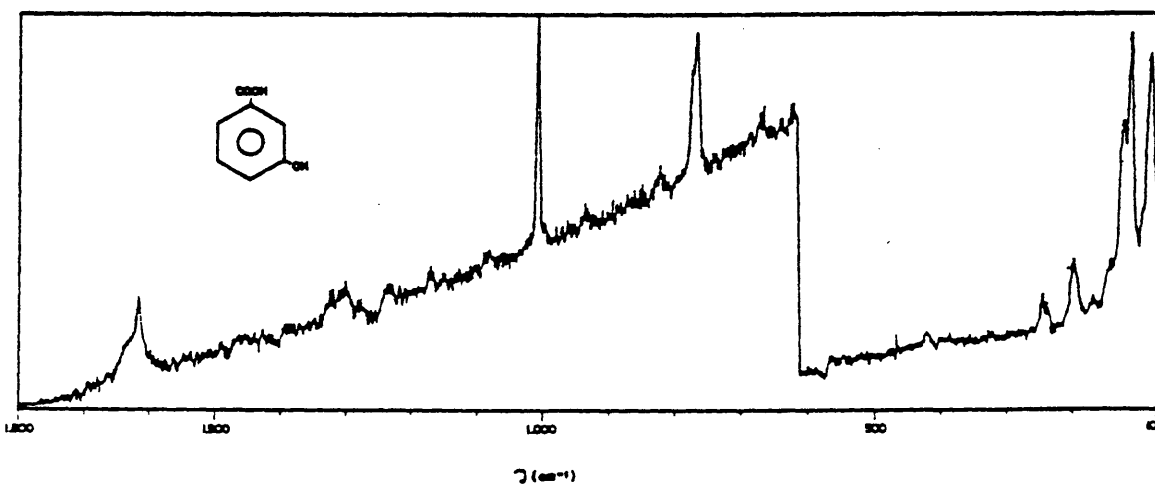
ASIGNACION DE FRECUENCIAS PARA EL ACIDO p-HIDROXIBENZOICO

ASIG.	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	ASIG.	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
$\nu(\text{OH})_f$	3385m		9a	1167f	1174m
$\nu(\text{OH})_{as}$	3100-2500m		7a	1127m	1140m
5+17a	1925d		18b	1100m	
2x5	1880d		18a	1012d	
5+17b	1785d		17a	972md	
$\gamma(\text{OH}) + \Gamma(\text{COOH})$	1748d		5	953h	
$\nu_{as}(\text{C=O})$	1685h		$\gamma(\text{OH})$	928m	
$\nu_{as}(\text{C=O})$	1675mf		12	868m	872md
$\nu_s(\text{C=O})$		1638d	17b	853f	
$\nu_s(\text{C=O})$		1620m	1		849d-m
8a	1606f	1607f	$\Gamma(\text{COOH})$		829d?
8b	1593mf		4	691md	
19a	1508m		6b	640md	650d
19b	1446m	1450md	$\gamma(\text{OH})_f$	628md	
$\delta(\text{OH})$	1423m		$\Delta_s(\text{COOH})$	617m	
14	1315f	1320d	$\Delta_{as}(\text{COOH})$	546m	
3		1297m	16b	503md	
$\nu(\text{C-O})$	1291mf		6a		400d
$\nu(\text{C-O}), \delta(\text{OH})$	1243mf		15		321d?
13	1230d	1231d	10b	266md	252d

ESPECTRO IR DEL ACIDO m-HIDROXIBENZOICO



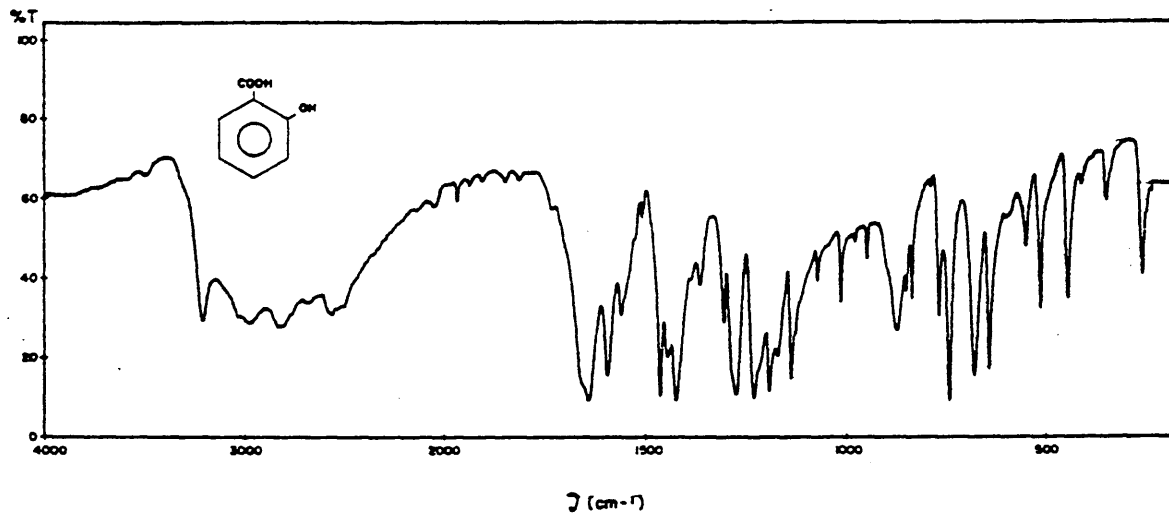
ESPECTRO RAMAN DEL ACIDO m - HIDROXIBENZOICO. Polvo microcristalino



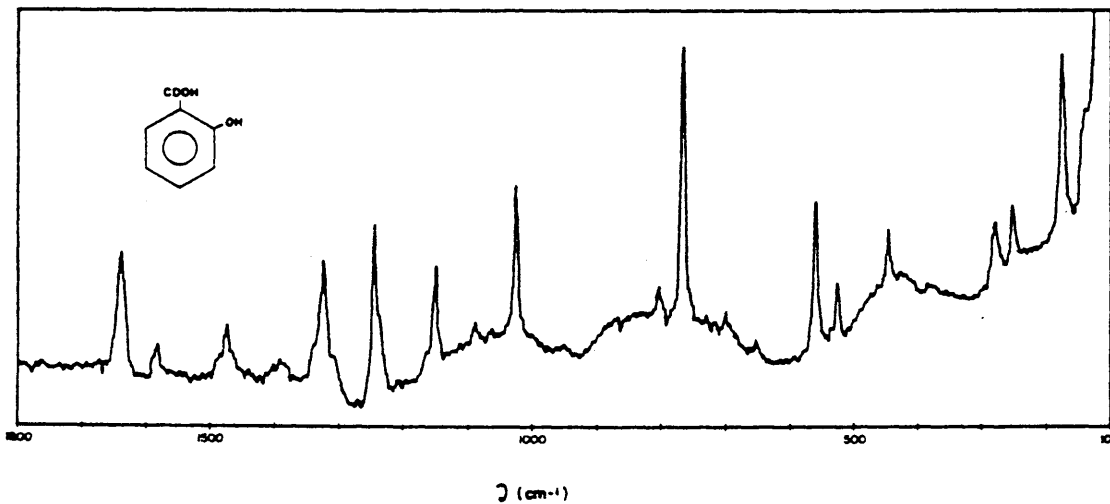
ASIGNACION DE FRECUENCIAS PARA EL ACIDO m-HIDROXIBENZOICO

ASIG.	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	ASIG.	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
v (OH) _f	3338f		18b	1108m	
v (OH) _{as}	3100-2500m		18a	1073d	1082md
2x5	1968d		12	998d	1008f
5+17a	1900d		5	986md	
5+17b	1870d		γ (OH)	938f	937md
2x17a	1834d		17a	919f	
17a+17b	1805d		17b	884f	
2x17b	1774d		Γ (COOH)	814d	
v _{as} (C=O)	1693mf		1	770f	768m
v _a (C=O)		1638md	11	756mf	
8b	1620m	1621md	4	676f	669md
8a	1598mf		Δ _s (COOH)	665m	
19b	1507m		γ (OH) _f	636d	
19a	1460mf	1462md	16a	575h?	
δ (OH)	1424mf		Δ _{as} (COOH)	570m	
14	1317mf	1322md	6a	530d	
δ (OH)	1306mf		6b	518m	
3	1294h		16b	427md	430md
v (C-O), (OH)	1235mf	1236md	15	290md	
δ (OH) _{f,13}	1220h		9a		208d
9b	1161m	1170md			

ESPECTRO I R DEL ACIDO O-HIDROXIBENZOICO



ESPECTRO RAMAN DEL ACIDO O-HIDROXIBENZOICO - Polvo microcristalino



ASIGNACION DE FRECUENCIAS PARA EL ACIDO o-HIDROXIBENZOICO

ASIG.	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	ASIG.	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
v(OH) _f	3235m		15	1155f	1162m
v(OH) _{as}	3100-2500mf		13	1144m	
20a	3065m-d		9b	1088m	1102md
20b	3020m-d		18b	1029m	1039f
2x5	1984d		5	993d	
5+17b	1955d		17b	963d	
2x17b	1924d		γ(OH)	890m	
5+17a	1860d		17a	866m	
17a+17b	1830d		12	851m	
v _{as} (C=O)	1675h		Γ(COOH)	810md	819d
v _{as} (C=O)	1659f		1	783m	782mf
v _s (C=O)		1642m	11	758mf	
8b	1610h		4	696f	714md
8a	1577m	1590d	Δ _s (COOH)	658f	664md
19b	1482mf	1481d	γ(OH) _f	594d	
19a	1463f		6a	566d	577m-f
δ(OH)	1442mf		Δ _{as} (COOH)	530m	542d
14	1323m	1332m	16a	463m	462d
3	1305h	1317md?	6b	428md	438md
v(C-O)	1295mf		18a	367md	
7a		1254f	10a	279d	270m
v(C-O), δ(OH)	1248mf	1247d	9a		190f
δ(OH) _f	1209mf		10b		159m

VII. RESUMEN Y CONCLUSIONES.

En el presente trabajo se ha realizado el análisis de los espectros infrarrojo y Raman de los ácidos p-, m- y o- amino-, metoxi-, metil-, cloro-, carboxi-, e hidroxibenzoicos, en fase sólida. El método empleado ha sido de tipo semiempírico. Por una parte, se ha llevado a cabo un estudio teórico de las vibraciones moleculares, mediante la aplicación de la Teoría de Grupos sobre modelos geométricos adecuados a la simetría molecular, que ha permitido aproximar el número, frecuencia e intensidad relativa de las bandas que aparecen en el espectro, y por otra, un estudio comparativo de los espectros de vibración de todos los compuestos de la serie.

Para facilitar la asignación se han estudiado también los espectros de vibración de los p-, m- y o-nitrofenoles. Este método ha permitido realizar un intento de asignación de los modos normales de vibración para dichos ácidos.

A parte de algunas conclusiones particulares, que se recogen en la parte correspondiente de la memoria, se han obtenido las siguientes conclusiones de carácter general:

1.- Los modos de vibración de esqueleto del anillo son, en gran medida, independientes del tipo de sustitución y de sustituyente. Hay que exceptuar los modos radiales, que al acoplarse con las vibraciones CX con éste mismo carácter, dependen, no sólo del tipo de sustitución, sino también del tipo de sustituyente.

2.- Los modos de vibración con carácter CH del anillo depen-

den del tipo de sustitución y no de los sustituyentes, a excepción de los modos fuera del plano que dependen además del carácter ligero o pesado de éstos.

3.- Los modos de vibración del anillo que cambian de carácter dependen, como es obvio, del sustituyente y del tipo de sustitución.

4.- Las vibraciones internas de los sustituyentes apenas varían al pasar de un tipo de sustitución a otro.

5.- Los modos normales de vibración de los sustituyentes respecto del anillo, mantienen su frecuencia para un mismo tipo de sustitución e igual carácter (ligero - pesado).

De todo lo expuesto, cabe deducir la independencia vibracional entre los modos normales del anillo y los de los sustituyente siendo, por tanto, válida la aproximación realizada de considerar por un lado las vibraciones del anillo, y por otro, las de los sustituyentes.

Entre las conclusiones más importantes desde el punto de vista estructural se pueden destacar las siguientes:

6.- Se ha comprobado, para todos los compuestos estudiados la presencia, en fase sólida, de asociación intermolecular con formación de dímeros centrosimétricos.

7.- El estudio espectroscópico de disoluciones en HCCl_3 y CCl_4 , en el intervalo de concentraciones 10^{-2} - 10^{-3} M, ha puesto de manifiesto la existencia de asociación intramolecular para alguno de los compuestos estudiados (ácidos o-hidroxí- y o-metoxibenzoicos).

8.- Los resultados obtenidos, parecen indicar que la aproximación a la simetría empleado para el estudio de las vibraciones del anillo ha sido la adecuada: grupo D_{2h} en el caso de los derivados p- sustituidos, grupo C_{2v} para los m- y o- sustituidos.

VIII. BIBLIOGRAFIA.

- (1) Eckart, C.; Phys. Rev., 47, 552 (1935).
- (2) Sayvetz, A.; J. Chem. Phys., 6, 383 (1939).
- (3) Wilson, E.B. Jr., Decius, J.C. y Gross, P.C.: "Molecular Vibrations", New York, Mc Graw-Hill (1955).
- (4) Califano, S. : "Vibrational States", Jhon Wiley & sons, London (1976)
- (5) Woodward, L.A.: "Introduction to the theory of molecular vibrations and vibrational spectroscopy", Oxford, The University Press. (1972).
- (6) Mills, I.M.: "Force Constant Calculations for Small Molecules", Infrared Spectroscopy and Molecular Structure, Amsterdam, Elsevier (1976).
- (7) Overend, J; y Scherer, J.; J. Chem. Phys, 32, 1289 (1960).
- (8) Sánchez de la Blanca Camacho, E.; Núñez Barriocanal, J.L.; Martínez Brell, P.; Anales de Química (1984).
- (9) Morcillo Rubio, J.: "Simetría de las vibraciones moleculares", Escuela de Verano, Universidad de Zaragoza, Jaca (Huesca) (1979).
- (10) Angus, W.G.; Bailey, C.R.; Hale, J.B.; Ingold, C.K.; Leckie , A. H.; Raisin, C.G.; Thomson, J.W. y Wilson, C.L.: J. Chem. Soc. 966 (1936).
- (11) Scherer, J.R.; Spectrochim. Acta, 19, 601 (1963).
- (12) Kovner, M.A. y Peregudov, G.V.: Opt. Spek. 5, 134 (1958).
- (13) Scherer, I.R.: Planar Vibration of Clorinated Benzenes, The Dow Chemical Company (1963).
- (14) Arenas, J.F.; Montero, S.; Morcillo, J. y Núñez, J.L.; Anales Química, 69, 311 (1973).

- (15) Mooney, E.F.; Spectrochim. Acta, 20, 1021 (1964).
- (16) Colombo, L. y Furić, K.; Spectrochim. Acta, 27A, 1773 (1971).
- (17) Bellamy, L.J.: "The Infrared Spectra of Complex Molecules",
Menthuen and Co. Ltd. (1975).
- (18) Fuson, N. y Josien, M.L.; J. Opt. Soc. Amer., 43, 1102
(1953).
- (19) Kowner, M.A.; Davydova, A.M.: Opt. Spek., 4, 301 (1958).
- (20) Scherer, J.R.: Spectrochim. Acta, 19, 601 (1963).
- (21) Varsányi, G.: "Assignments for vibrational spectra of 700
benzene derivatives", Adam Hilger, London (1974).
- (22) Le Calvé, N. y Labarbe, P.: Spectrochim. Acta, 26A, 77
(1970).
- (23) Colthup, N.B.: J. Opt. Soc. Am., 40, 397 (1950).
- (24) Sverdlov, L.M.; Kowner, M.A. y Krainov, E.P.: Kolebatel nye
Spektry Mnogoatomnykh Molekul, (Vibrational spectra
of polyatomic molecules), Nanka, Moskva (1970).
- (25) Varsanyi, G.: "Vibrational Spectra of Benzene Derivatives",
Academic Press, New York and London (1969).
- (26) Fenske, M.R.; Braun, W.G.; Wiegand, R.V.; Quiggle, D.; Mc
Cormick, R.M. y Rauk, D.H.: Anal. Chem. 19, 700
(1947).
- (27) Bogomolov, A.M.: Opt. Spekt. 10, 322 (1961).
- (28) Latorre, S.: Tesis doctoral. Universidad de Madrid (1957).
- (29) Flett, M.S.: J. Chem. Soc. 962 (1951).
- (30) Lenormant; J. chim. Phys., 43, 327 (1946).
- (31) Slifkin; Smithson y Walmsley; Spectrochim. Acta, 25A, 1479
(1969).

- (32) Herlinger; Wenhold y Veachlong; J. Amer. Chem. Soc., 92,
6481 (1970).
- (33) Shashidhar, M.A. y Surymanarayana, R.K.; Indian J. Pure Appl.
Phys., 4, 170 (1966).
- (34) Shashidhar, K.; Suryanarayana, R.K. y Jayadevappa E.S.;
Spectrochim. Acta, 26A, 2373 (1970).
- (35) Varsanyi, G.; Holly, S. y Faragó, T.; Spectrochim. Acta, 19,
675 (1963).
- (36) Lebas, J.M.; Garrigou-Lagrange, C. y Josien, M.L.; Spectro-
chim. Acta, 15, 225 (1959).
- (37) Singh, S.N. y Singh, N.L.: Indian J. Pure Appl. phys., 7,
250 (1969).
- (38) Tsuboi; Takenishi y Nakamura; Spectrochim. Acta, 19, 271
(1983).
- (39) Koegel; Greenstein; Winitz; Birnbaum y Mc Callum; J. Am.
Chem. Soc., 77, 5708 (1955).

Otra bibliografía consultada:

- (40) Colthup, N.B.; Daly, L.H.; Wiberley, S.E.: "Introduction to
Infrared and Raman Spectroscopy", Academic Press, New
York, London (1964).
- (41) Sverdlov, L.M.; Kovner, M.A.: "Vibrational Spectra of Polya-
tomic Molecules", John Wiley & sons., Moscow (1970).
- (42) Bellamy, L.J.: "Advances in Infrared Group Frequencies".
Methuen & co. Ltd. London (1968).
- (43) Bentley, F.F.; Smithson, L.D.; Rozek, A.L.: "Infrared Spec-
tra and Characteristic Frequencies 700-300 cm^{-1} ",

Interscience Publishers, John Wiley & sons., New York
(1968).

- (44) Conley, R.T.: "Espectroscopía Infrarroja". Ed. Alhambra. Madrid (1979).
- (45) Dollish, F.R.; Fateley, W.G. y Bentley, F.F.: "Characteristic Raman Frequencies of Organic Compounds", John Wiley & sons., New York (1974).
- (46) Herzberg, G.: "Molecular Spectra and Molecular Structure". Vol. II, D. Van Nostrand Company, INC. New York (1949).
- (47) Morcillo Rubio, J.; "Predicción de la Intensidad y la posición de las bandas en el Infrarrojo". Escuela de Espectroscopía (1979).
- (48) Szymanski, H.A.; "Theory and Practice of Infrared Spectroscopy", Plenum Press, New York (1964).
- (49) Szymanski, H. ; "Raman Spectroscopy". Plenum Press, New York (1967).
- (50) Straughan, B.P.; Walker, S.; "Spectroscopy", vol. II. John Wiley & sons., New York (1964).
- (51) Cotton, F.A.; "La teoría de Grupos aplicada a la Química", Ed. Limusa, Mexico (1977).
- (52) Núñez Barriocanal, J.L.: Tesis Doctoral. Universidad de Madrid (1975).
- (53) Marcos Guilarte, J.A.: Tesis Doctoral. Universidad de Granada (1976).
- (54) Bellamy, L.J.; Lake, R.F. y Pace, A.J.; Spectrochim. Acta, 19, 443 (1963).

- (55) Bellamy, L.J. y Pace, R.J.; Spectrochim. Acta, 27A, 705
(1971).
- (56) Brookes, Eglinton y Morman, J. Chem. Soc., 106 (1961).
- (57) Friedman, J.M.; Rousseau, D.L.; Shen. C.; Spectrochim. Acta,
35A(8), 989 (1979).
- (58) Kuhu; J. Am. Chem. Soc., 74, 2492 (1952).
- (59) Nakai, Y.; Nakajima, S.; Yamamoto, K.; Terada K.; Komo, T.;
Chem. Pharm. Bull., 28(2), 652 (1980).
- (60) Poulet, H.; Mathien, J.P.; Spectrochim. Acta, 33A(12), 1099
(1977).
- (61) Tunnicliff, D.D. y Jones, A.C., Spectrochim. Acta, 18, 579
(1962).
- (62) Yoshida, Z.-I y Ishibe, N.; Spectrochim. Acta, 24A, 893
(1968).
- (63) Baker; J. Am. Chem. Soc., 80, 3598 (1958).
- (64) Botrel, A.; Chalvet, O.; Tethrahedron Lett., 22(29), 2767
(1981).
- (65) Canadell, E.; Catalan, J.; Fernandez - Alonso, J.I.; Adv.
Mol. Relaxation Int ract Processes, 12(4), (1978).
- (66) Catalan J.; Canadell, E.; Fernandez - Alonso, J.I.; Prog.
Theor. Org. Chem., 2(Appl. MO Theory Org. Chem.),
106 (1977).
- (67) Carsey, T.P.; Findley, G.L.; Mc Clyun, S.P.; J. Am. Chem.
Soc., 101(16), 4502 (1979).
- (68) Friedel; J. Am. Chem. Soc., 73, 2881 (1951).
- (69) Gates, P.N.; Radcliffe K. y Steele, D.; Spectrochim. Acta,
25A, 507 (1969).

- (70) Graescu, C.T.; Tugulea, M.H.; Rev. Romn. Chim., 24(6), 783
(1979).
- (71) Green, J.H.S.; Spectrochim. Acta, 26A, 1503 (1970).
- (72) Green, J.H.S.; Spectrochim. Acta, 26A, 1523 (1970).
- (73) Green, J.H.S.; Spectrochim. Acta, 26A, 1913 (1970).
- (74) Green, J.H.S. y Harrison, D.J.; Spectrochim. Acta, 26A, 1925
(1970).
- (75) Hall, A. y Wood, J.L.; Spectrochim. Acta, 23A, 2657 (1967).
- (76) Hanrahan, E.S. y Bruce B.D.; Spectrochim. Acta, 23A, 2497
(1967).
- (77) Hansen, P.E.; Poulsen, O.K. y Berg, A.; Org. Magn. Reson.,
9(11), 649 (1977).
- (78) Horak, M.; Lippincott, E.R. y Khanma, R.K.; Spectrochim.
Acta. 23A, 1111 (1967).
- (79) Jakobsen, R.J.; Spectrochim. Acta, 21, 433 (1965).
- (80) Laurence, C.; Berthelot, M.; Bull. Soc. Chim. Fr., (5-6 Pt 1),
441 (1977).