

UNIVERSIDAD DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
Sección de Químicas



TESIS DOCTORAL

Estudio del espectro de vibración de la glicina

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Javier Canosa Penaba

Madrid, 2015

0020709849

344
CAN

UNIVERSIDAD DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS

SECCION DE QUIMICAS

ESTUDIO DEL ESPECTRO DE VIBRACION DE LA GLICINA

TESIS

para aspirar al grado de

DOCTOR EN CIENCIAS

presentada por

JAVIER CANOSA PENABA



b2543262x
i38156908

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE - MADRID
Facultad de Ciencias Químicas
BIBLIOTECA
Nº Registro...3.3.5.55.....

INSTITUTO DE QUIMICA - FISICA «ROCASOLANO»

Madrid, septiembre de 1971

Este trabajo ha sido realizado en el Departamento de Estructura Molecular y Espectroscopía, bajo la dirección del Profesor de Investigación Dr. J. Herranz González a quien me complazco en expresar mi más sincero agradecimiento.

Madrid, Junio de 1971



A MI PADRE
in memoriam

I N D I C E

	<u>Pág.</u>
INTRODUCCION	1
I PARTE EXPERIMENTAL	
A. TECNICA EXPERIMENTAL	8
a) Obtención de sustancias	8
b) Calibración del espectrógrafo	14
c) Medidas en sólidos	25
d) Medidas en disolución	30
e) Medidas de intensidades	41
B. RESULTADOS	47
a) Espectros de α y γ -glicina normal	47
b) Espectros de α y γ -glicina Nd_3	54
c) Espectro Raman de γ -glicina Nd_3	55
d) Espectros en el IR próximo	62
e) Espectros de glicina normal y glicina Nd_3 en disolución	66
f) Intensidades de glicina normal y Nd_3 en disolución de H_2O y D_2O	69
g) Intensidades de glicina normal y Nd_3 en comprimidos de KBr	84
II INTERPRETACION DE RESULTADOS	
A. FRECUENCIAS	98

	<u>Pág.</u>
a) Características de los espectros de α y γ -glicina	98
b) Determinación de los modos de vibración internos y externos	104
c) Asignación de los modos de vibración externos	114
d) Vibraciones en el plano y fuera del plano	122
e) Correlación entre las vibraciones de los derivados isotópicos de la glicina	128
f) Asignación de los modos de vibración internos	147
B. INTENSIDADES	159
a) Modelo polar	159
b) Determinación de parámetros polares ...	166
c) Discusión de resultados	187
III RESUMEN Y CONCLUSIONES	190
IV BIBLIOGRAFIA	200

INTRODUCCION

El objeto de este trabajo es determinar el tipo de vibración molecular que origina cada una de las bandas del espectro de la glicina. Este tipo de estudios tienen un interés preminente en espectroscopia porque constituye la base necesaria tanto para obtener la información que sobre las características estructurales de una molécula proporciona el espectro, como para poder analizar espectros de moléculas más complejas con ella relacionadas.

La determinación de las vibraciones moleculares es un problema muy complejo que hasta el presente solo se ha resuelto de forma cuantitativa para moléculas muy simples o con mucha simetría. En general no se dispone de los suficientes datos cuantitativos para poder resolver el problema y por ello hay que utilizar, además, otros de tipo cualitativo. De esta forma se puede llegar a una asignación de las bandas a modos aproximados de vibración. El éxito en trabajos de este tipo reside en utilizar una gran cantidad de datos de naturaleza lo más variada posible, lo que permite contrastar las conclusiones con criterios diferentes.

El análisis del espectro de vibración de la glicina,

tiene especial interés por ser la base para el estudio de aminoácidos superiores e incluso para péptidos y proteínas, de significación esencial en biología. Sin embargo, dicho análisis no es fácil por ser ésta una molécula no muy sencilla carente de simetría y porque la mayor parte de la información disponible proviene de espectros de glicina en forma cristalina donde la existencia de puentes de hidrógeno hace más difícil su interpretación, de forma que sólo en época relativamente reciente (1) se ha intentado un análisis detallado del espectro aún cuando había numerosos estudios anteriores.

Un equipo de investigación numeroso de la Universidad de Tokio ha abordado este problema en una serie de trabajos sucesivos. En ellos estudian los espectros de varias glicinas deuteradas, glicinas ^{13}N y monocristales de glicina con luz polarizada. Basado en estos trabajos Suzuki (2) ha dado una asignación bastante detallada que ha confirmado con un cálculo numérico simplificado, suponiendo que las vibraciones del grupo $-\text{NH}_3^+$ son independientes de las restantes. Sin embargo, sus resultados, aunque razonables, no pueden considerarse como definitivamente establecidos. Trabajos posteriores contradicen la asignación dada a algunas bandas. Así ocurre con los estudios efectuados por Edsall (3) sobre el espectro Raman de glicina y glicina deuterada en disolución y el espectro in-

frarrojo de glicina ^{18}O (4) en estado cristalino.

La asignación de Suzuki está basada en su mayor parte en la correlación de las bandas de los espectros de glicina deuterada. Esta correlación puede ser establecida de forma más segura si se comparan las modificaciones que sufren estos espectros de glicina normal y deuterada debidos a pequeñas variaciones en su estructura molecular, como las originadas por las dos variedades cristalinas estables de la glicina la α y la γ . Por otra parte, existe otra serie de datos como son las medidas de intensidades absolutas, los espectros Raman del cristal y la comparación entre sustancias cristalizadas y en disolución, juntamente con datos existentes en la Bibliografía, como son los espectros de las formas anionica y cationica de glicina normal y deuterada, que no han sido utilizadas por Suzuki y que podrían aportar nueva luz al problema. Teniendo en cuenta todo esto, nos ha parecido interesante plantearnos el problema de examinar a fondo la asignación de la glicina de forma más completa y general, obteniendo para ello los datos experimentales que hemos juzgado de mayor interés.

Con este objeto hemos efectuado las siguientes medidas:

(i) Espectros de α - y γ -glicina normal y α - y γ -glicina Nd_3 en comprimidos de KBr y en interposición con Nujol en la región $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$; (ii) espectro Raman de γ -glicina Nd_3 .

efectuado en la Universidad de Lieja sobre una de las muestras obtenidas por nosotros; (iii) espectros en el infrarrojo próximo, zona $10.000-4000 \text{ cm}^{-1}$, de α -glicina normal, α -glicina Nd_3 y γ -glicina normal en comprimidos de KBr; (iv) espectros de disoluciones de glicina normal en agua y glicina Nd_3 en agua pesada en la región de $3.500-800 \text{ cm}^{-1}$; (v) Cálculo de las intensidades absolutas de la glicina normal en disolución acuosa y de glicina Nd_3 en disolución de agua pesada a partir de espectros registrados en la región $3.200-800 \text{ cm}^{-1}$ con disoluciones de concentración conocida, variando en cada caso el espesor de la célula de referencia; (vi) cálculo de las intensidades absolutas de glicina normal y glicina Nd_3 en comprimidos de KBr de diferentes pesos a partir de espectros registrados en la región $5.000-400 \text{ cm}^{-1}$.

En el estudio de las vibraciones moleculares de la glicina debe considerarse a ésta como una molécula aislada. Como la mayor parte de los datos usados corresponden a espectros de glicina en forma cristalina se plantea el problema de determinar en qué medida estos datos pueden ser utilizados. Se hace necesario, por tanto, establecer en primer lugar: (i) si las bandas observadas en el espectro cristalino se corresponden a modos diferentes de vibración de la molécula o por el contrario son bandas desdobladas originadas por el mismo tipo de vibración molecular; (ii) que bandas se corresponden con modos de vibración internos y cuales son los

correspondientes a vibraciones reticulares; (iii) qué grado de acoplamiento tienen las vibraciones con las vibraciones internas, es decir en qué grado es de esperar que estas últimas vibraciones se correspondan con las vibraciones de la molécula libre. Para ello se ha efectuado un análisis comparativo de los espectros IR y Raman de las glicinas en forma cristalina. Para las vibraciones reticulares se han estudiado los espectros Raman en la γ -glicina normal y deuterada y se ha realizado igualmente un análisis comparativo entre los espectros de glicina cristalina y los correspondientes a los de glicina en disolución. Este estudio permite concluir con bastante certeza que el espectro del cristal es esencialmente el de la molécula independiente más, naturalmente, el de las vibraciones reticulares. Por tanto está justificado utilizar esos datos en el análisis.

Basándonos en los nuevos datos disponibles, en especial los proporcionados por la comparación de los espectros de α - y γ -glicina normal y deuterada hemos obtenido una correlación entre las bandas en los espectros de glicina normal y deuterada que difiere en varios aspectos de la dada por Suzuki y admitida en todos los siguientes análisis. Creemos que esta correlación está ahora establecida con un razonable grado de certeza y es, desde luego, consistente con un número muy elevado de datos, incluidos todos los previamente utilizados. Finalmente hemos efectuado

una nueva asignación basada en gran parte en los desplazamientos isotópicos analizados mediante la nueva correlación, que se contrasta y confirma por la posibilidad de interpretar muchas de las diferencias observadas entre los espectros de glicina cristalina y en disolución, dipolar aniónica y catiónica, etc..

El análisis de las frecuencias del espectro lo hemos completado con el estudio de las intensidades. Para un mejor conocimiento de la molécula nos ha interesado interpretar las intensidades del espectro de glicina normal y deuterada en función de la variación del momento dipolar de la molécula en las tensiones y flexiones de sus enlaces. Este estudio no ha podido ser basado en las coordenadas normales, que son desconocidas debido a la complejidad de la molécula y por ello se ha tenido que relacionar las constantes del modelo polar adoptado con una serie de magnitudes como son: las intensidades totales de la molécula normal y deuterada, el valor de su momento dipolar y las intensidades de algunas frecuencias muy características. Para este estudio se ha utilizado un modelo polar diferente de los hasta ahora empleados, consistentes en unas cargas aparentes ρ , localizadas y fijadas en los átomos que varían proporcionalmente con el incremento de las longitudes de los enlaces. Mediante este modelo ha sido posible interpretar apropiadamente todos los da

datos experimentales disponibles, obteniéndose por otra parte para las cargas efectivas de los grupos $-\text{NH}_3^+$ y $-\text{CO}_2^-$ valores muy próximos a la carga del electrón como podría esperarse.

A) TECNICA EXPERIMENTAL

a) Obtención de sustancias

La procedencia de todo el material químico utilizado fue la siguiente:

Bromuro potásico, "Uvasol" especial para espectroscopia de Merk.

Agua bidestilada, obtenida de un destilador convencional.

Agua pesada de pureza 99,77% facilitada por la Junta de Energía Nuclear y purificada por bidestilación en atmósfera de nitrógeno.

γ -glicina, γ -glicina Nd_3 y α -glicina Nd_3 , obtenida por nosotros según los siguientes procedimientos:

i) Preparación de γ -glicina:

Disolver hasta disolución completa 2,5 g. de glicina en 9,5 ml. de agua destilada. Añadir 0,5 ml. de ácido acético glacial. Filtrar a través de embudo de placa filtrante de porosidad G-4 y recoger el filtrado sobre un erlenmeyer de boca esmerilada. Una vez cerrado introducirlo en nevera a 0°C y dejar recristalizar durante 20 días aproximadamente.

ii) Preparación de α -glicina Nd_3 :

Disolver en un erlenmeyer de boca esmerilada 2 g. de glicina, desecada a peso constante, en 10 ml. de agua pesada y mantenerlo bien cerrado en estufa a 60°C durante 3 días. Filtrar la solución a través de embudo de placa filtrante, porosidad G-4 y evaporar los filtrados a sequedad en estufa de 60°C .

iii) Preparación de γ -glicina Nd_3 :

Disolver en un erlenmeyer 2,5 g. de glicina, desecada a peso constante, en cantidad suficiente de agua pesada y mantenerlo bien cerrado en estufa a 60° durante 3 días. Evaporar a sequedad la disolución en desecador a vacío provisto de pentóxido de fósforo. Disolver los cristales obtenidos de glicina deuterada en 9,5 ml. de D_2O hasta disolución completa y añadir entonces 0,5 ml. de ácido acético glacial. Filtrar por embudo de placa filtrante, porosidad G-4, y recoger el filtrado sobre un erlenmeyer. Introducirlo en nevera a 0°C , bien cerrado, y dejar recristalizar durante 20 días aproximadamente.

Todas las operaciones deben efectuarse con material completamente limpio y en el caso de deuteraciones desprovisto de humedad.

Las referencias encontradas en la bibliografía para la preparación de α -glicina Nd₃ (5), para la γ -glicina normal y γ -glicina Nd₃ (2) describen el procedimiento de forma insuficiente.

iv) Confirmación de estructuras:

Las estructuras cristalinas han sido confirmadas mediante difractogramas de Rayos X, fig. 1. En la tabla I están dados los espaciados e intensidades relativas observados y los de referencia de α -glicina Nd₃, γ -glicina normal y γ -glicina Nd₃ (6). La completa coincidencia de espaciados indica que toda la sustancia está en la forma cristalina dada. Las discrepancias observadas en intensidades hay que atribuir las a orientación de las muestras analizadas. Para el registro se ha utilizado radiación K α de Cu filtrado con Ni y excitada a 36KV. y 20 mA. en las siguientes condiciones de operación: Para γ -glicina normal y γ -glicina Nd₃, velocidad de 2 grados por minuto, factor de escala de 64 y constante de tiempo de 2, y para α -glicina Nd₃, velocidad de 2 grados por minuto, factor de escala de 32 y constante de tiempo 2.

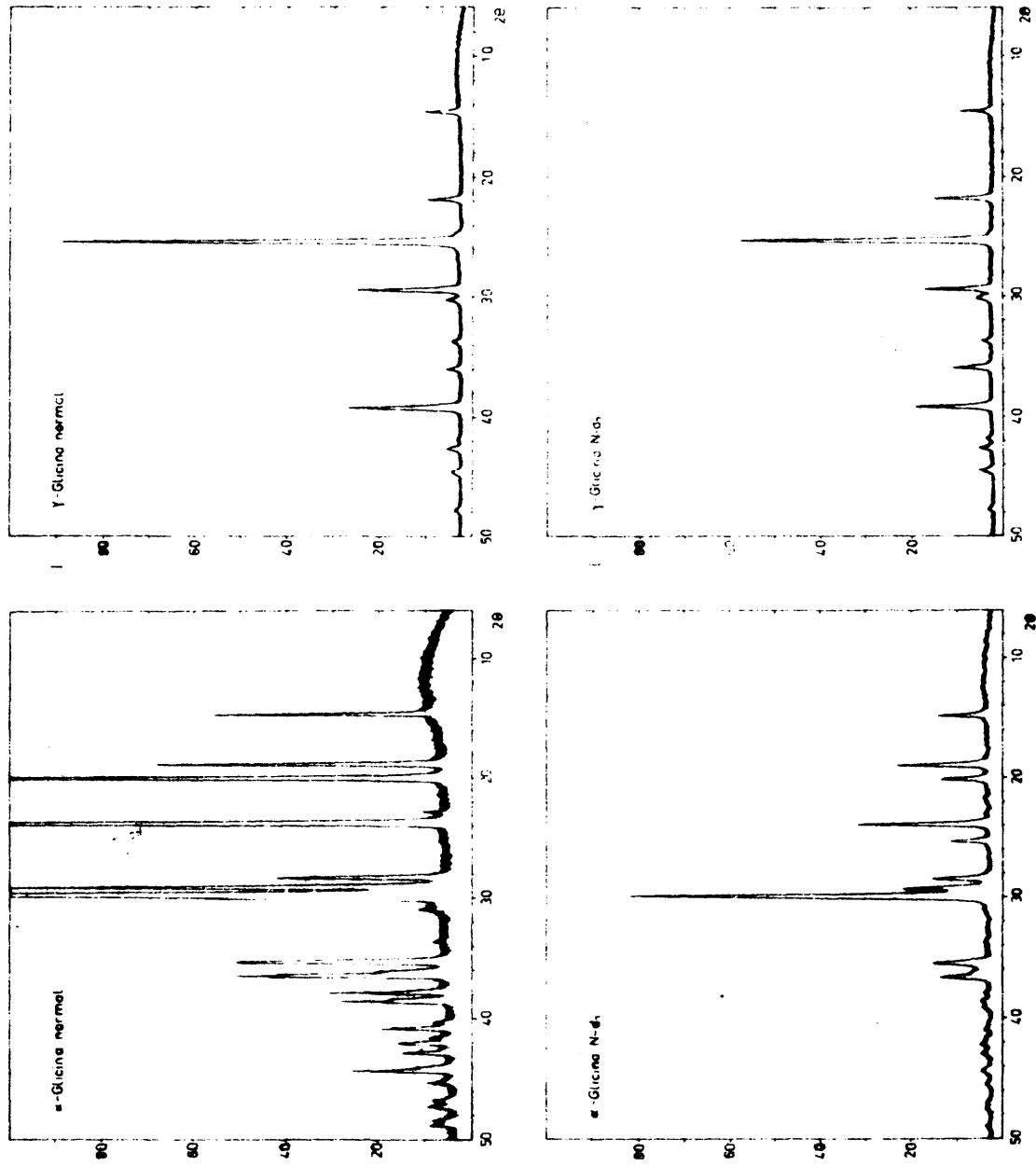


Fig. 1.- Difractogramas de Rayos X

TABLA I

DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X

Espaciados e intensidades relativas de α -glicina Nd_3

$d\text{\AA}$		I/I_1	
obs.	tab ^a .	obs.	tab ^a .
5,965	5,96	15	30
4,670	4,69	26	70
4,406	4,42	14	40
	4,13	--	20
3,709		40	
3,514	3,70	12	80
3,140	3,13	16	50
3,051	3,04	25	40
2,988	2,97	100	100
2,532	2,52	16	70
2,471	2,45	2	80

Espaciados e intensidades relativos de γ -glicina normal

$d\text{\AA}$		I/I_1	
obs.	tab ^a .	obs.	tab ^a .
6,085	6,08	10	10
4,040	4,07	9	60
3,506	3,51	100	100
3,038	3,04	26	40
2,955	2,95	5	30
2,667	2,66	3	30
2,495	2,50	4	80
2,298	2,30	29	60
-	2,16	--	30
2,122	2,12	4	20
2,031	2,03	3	40
1,903	1,90	2	20

Espaciados e intensidades relativas de γ -glicina Nd_3

$d\text{\AA}$		I/I_1	
obs.	tab ^a .	obs.	tab ^a .
6,053	6,08	14	10
4,077	4,07	24	60
3,520	3,51	100	100
3,038	3,04	27	40
2,959	2,95	6	30
2,822	2,66	5	30
2,501	2,50	16	80
2,304	2,30	31	60
2,161	2,16	4	30
2,122	2,12	6	20
2,036	2,03	6	40

a) Valores de espaciados e Intensidades relativas según:

X-Ray Powder Data File (A.S.T.M.)

b) Calibración de espectrógrafo

La comisión sobre "Molecular Structure and Spectroscopy" de la International Union of Pure and Applied Chemistry (7) ha publicado unas tablas de frecuencias patrones correspondientes a espectros de absorción de moléculas orgánicas sencillas en la zona 4.000 - 2.000 y 2.000 - 600 cm^{-1} y líneas patrones del espectro de emisión del H_g^{198} en la zona 10.000 - 4.000 cm^{-1} . Utilizando estas tablas de la I.U.P.A.C., se ha calibrado el espectrofotómetro infrarrojo de red Perkin-Elmer, mod. 125 (8) que es el que hemos utilizado en el presente trabajo. Las líneas patrón están verificadas con una exactitud

absoluta superior a $0,1 \text{ cm}^{-1}$ que es superior a la reproducibilidad de nuestro espectrógrafo y por tanto no limita la exactitud de la calibración.

i) Zona de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$:

Se han utilizado los siguientes gases: CO , CO_2 , CH_4 , NH_3 y vapor de H_2O . El NH_3 y CO_2 se han preparado por procedimientos generales sin atender excesivamente a su pureza ya que esto no tiene repercusión para fines de calibración. Un exceso de aire afecta la anchura de la banda pero no a su localización dentro de los límites de precisión que necesitamos. Las otras muestras se han recogido de balas industriales a presión.

Los espectros de vapor de agua en las regiones $3950 - 3447$, y $1890 - 1318 \text{ cm}^{-1}$ y de CO_2 en la región $702 - 629 \text{ cm}^{-1}$ se han registrado utilizando el espectrómetro en rayo simple, es decir, abriendo la ventana del rayo de referencia a la atmosfera y sustituyendo el rayo de compensación, que ha sido interrumpido cerrando la ventana, por una señal eléctrica convenientemente elegida ("Señal de prueba").

El resto de los espectros, es decir, CO , CO_2 , CH_4 , NH_3 y ClH se han obtenido utilizando el aparato en doble rayo. En la tabla II se indican las condiciones en las que se han verificado los espectros, y en las fig. 2 y 3 la representación de algunos de ellos.

TABLA II

ZONAS CALIBRADAS - REGION 4000 - 400 cm^{-1}

Muestra	Región (cm^{-1})	Presión (torr)	long.célula (cm.)	Rendija espectral (cm^{-1})	Señal de prueba
CO_2	702-629	atmosf.	-	0,4	3
H_2O	3950-3447	"	-	0,9	2,3,4
H_2O	1890-1318	"	-	0,7	3
CO	4343-4132	650	7	0,6	-
CO_2	3734-3682	280	7	0,6	-
CO_2	3640-3579	280	7	0,6	-
CH_4	3167-2936	100	7	0,6	-
ClH	3060-2650	175	7	0,7	-
CO_2	2381-2300	42	7	0,5	-
$^{13}\text{CO}_2$	2295-2247	75	7	0,5	-
CO	2242-2013	360	7	0,3	-
CH_4	1366-1248	300	3	0,3	-
NH_3	1213-800	-	7	0,3	-
NH_3	994-753	-	7	0,3	-

ii) Zona de 10000 - 4000 cm^{-1} :

Los espectros atómicos de emisión del mercurio se han obtenido colocando una lámpara de mercurio de 80 W, y 220-280 V. en el rayo de referencia y sustituyendo el otro por una señal de prueba adecuada (Ts). Se ha procurado operar con la máxima resolución, es decir, con rendijas espectrales inferiores o iguales a 1 y Ts comprendidas entre 2 y 4.

Esta zona ha sido calibrada mediante el registro de 12 bandas de emisión repartidas a lo largo de esta zona. En la tabla III se citan las condiciones en que han sido registradas.

TABLA III

LINEAS DE Hg CALIBRADO-REGION 10000-4000 cm^{-1}

<u>Número de Onda</u>	<u>Rendija espectral</u>	<u>Señal de prueba</u>	<u>Observada</u>
9859,432	2,4	4	9861,9
8857,006	1,4	4	8858,4
8281,568	1,5	3	8284,0
7366,568	0,5	3	7367,5
7311,471	0,5	3	7312,5
6535,882	0,6	4	6536,9
5908,322	0,4	3	5908,0
5900,714	0,4	3	5900,5
5855,561	0,6	4	5855,9
5842,976	0,3	3	5843,1
4444,560	0,5	3	4443,5
4299,330	0,6	3	4298,0

iii) Curva de calibrado:

Se representan en abscisas los números de onda y en ordenadas los Δv o desviaciones del dato experimental obteniéndose así cuatro curvas dadas con trazo continuo en la fig. 4. El valor calibrado de cualquier frecuencia comprendido en el intervalo 10.000 - 400 así se obtiene sin más que sumar el incremento correspondiente. Los valores numéricos de estos incrementos están dados en la tabla IV.

Las lecturas de v en el espectrógrafo deben realizarse de forma que correspondan a números de escala cuando la parte superior de dichos números sea tangente a la traza del visor. La frecuencia corregida se puede dar con una exactitud máxima de 1/10.000.

iv) Calibrado permanente:

La calibración está afectada por dos tipos de factores; unos permanentes, característicos de cada espectrógrafo en particular y otros temporales, que dependen de ajustes del aparato y que por tanto pueden variar con el tiempo.

Los primeros afectan fundamentalmente de igual forma a las cuatro zonas espectrales con las que trabaja el aparato (10.000 - 4000, 5000 - 2000, 2000 - 800, 1000 - 400 cm^{-1}), de forma que, en principio, la calibración de una zona es válida

TABLA IV

CALIBRACION DE FRECUENCIAS ^a

v	Δv	v	Δv	v	Δv	v	Δv
10000	-3,0	5000	-0,1	2000	-0,53	1000	-0,26
9800	-2,8	4900	-0,1	1960	-0,51	980	-0,26
9600	-2,7	4800	0,0	1920	-0,50	960	-0,26
9400	-2,6	4700	0,0	1880	-0,48	940	-0,26
9200	-2,5	4600	0,1	1840	-0,47	920	-0,26
9000	-2,4	4500	0,2	1800	-0,46	900	-0,25
8800	-2,3	4400	0,3	1760	-0,45	880	-0,24
8600	-2,2	4300	0,5	1720	-0,43	860	-0,23
8400	-2,1	4200	0,5	1680	-0,41	840	-0,22
8200	-2,0	4100	0,5	1640	-0,39	820	-0,20
8000	-1,8	4000	0,5	1600	-0,34	800	-0,20
7800	-1,6	3900	0,6	1560	-0,30	780	-0,18
7600	-1,5	3800	0,6	1520	-0,27	760	-0,16
7400	-1,3	3700	0,6	1480	-0,24	740	-0,14
7200	-1,2	3600	0,7	1440	-0,22	720	-0,11
7000	-1,0	3500	0,8	1400	-0,19	700	-0,08
6800	-0,9	3400	0,9	1360	-0,17	680	-0,05
6600	-0,7	3300	1,0	1320	-0,14	660	-0,03
6400	-0,5	3200	1,1	1280	-0,11	640	-0,01
6200	-0,4	3100	1,1	1240	-0,09	620	0,01
6000	-0,3	3000	1,2	1200	-0,05	600	0,02
5800	-0,2	2900	1,2	1160	-0,02	580	0,02
5600	0,0	2800	1,3	1120	0,01	560	0,03
5400	0,1	2700	1,4	1080	0,04	540	0,03
5200	0,2	2600	1,4	1040	0,06	520	0,04
5000	0,4	2500	1,5	1000	0,10	500	0,06
4800	0,5	2400	1,5	960	0,12	480	0,07
4600	0,6	2300	1,6	920	0,14	460	0,08
4400	0,7	2200	1,6	880	0,15	440	0,09
4200	0,9	2100	1,7	840	0,16	420	0,10
4000	1,0	2000	1,7	800	0,16	400	0,10

a) Frecuencia corregida = frecuencia leida v + corrección Δv

para las tres restantes. Los segundos son: desplazamiento de la red de difracción en un ángulo constante respecto a su posición correcta y que tiene igual influencia en los intervalos que utilizan la misma red (de 10.000 a 2000 cm^{-1} y de 2000 a 400 cm^{-1}) y desplazamiento de la escala de lectura que afecta la calibración de cada intervalo espectral simplemente en una cantidad constante pero diferente para cada intervalo.

Los desplazamientos relativos de las escalas respecto de la de 10.000 - 4000 cm^{-1} . han sido determinados y sus valores son: escala 5000 - 2000 = -1,25; escala 2000 - 800 = -0,014; escala 1000 - 400 = -0,023; Desplazando la curva de calibración en estos valores, se anula influencia del error que introduce el corrimiento de las escalas. En la figura 4, está dada con trazo discontinuo las curvas obtenidas después de corregir este error.

Para el error debido al desplazamiento de la red de difracción se puede también hacer una corrección sistemática que en nuestro caso ha demostrado ser menor que los errores experimentales.

Una vez efectuadas estas correcciones, las calibraciones para las cuatro zonas deben coincidir en una curva única que es la curva de calibrado permanente. Esta curva de-

be permitir recalibrar el espectrógrafo en posteriores oca
siones de manera mucho más simple.

v) Calibración del espectro Raman:

Se ha calibrado mediante las líneas del neon. Se ha ob
tenido la siguiente expresión para la curva de calibrado.

$$\nu = 109,484 x - 0,718 x^2$$

donde x es la distancia en medias pulgadas (usada por conve
niencia de la escala del registro) a partir de la posición
de $\nu = 0$. A los valores así calculados hay que sumarles los
incrementos dados en la Tabla V

TABLA V

CALIBRACION DEL ESPECTRO RAMAN (cm^{-1})

$\nu \cdot 10^{-2}$	1	2	3	4	5	6	7	8
$\Delta\nu$	1,5	1,5	1,4	1,4	1,3	1,3	1,2	1,0
$\nu \cdot 10^{-2}$	9	10	11	12	13	14	15	
$\Delta\nu$	0,8	0,6	0	-0,6	-1,1	-2,0	-3,0	

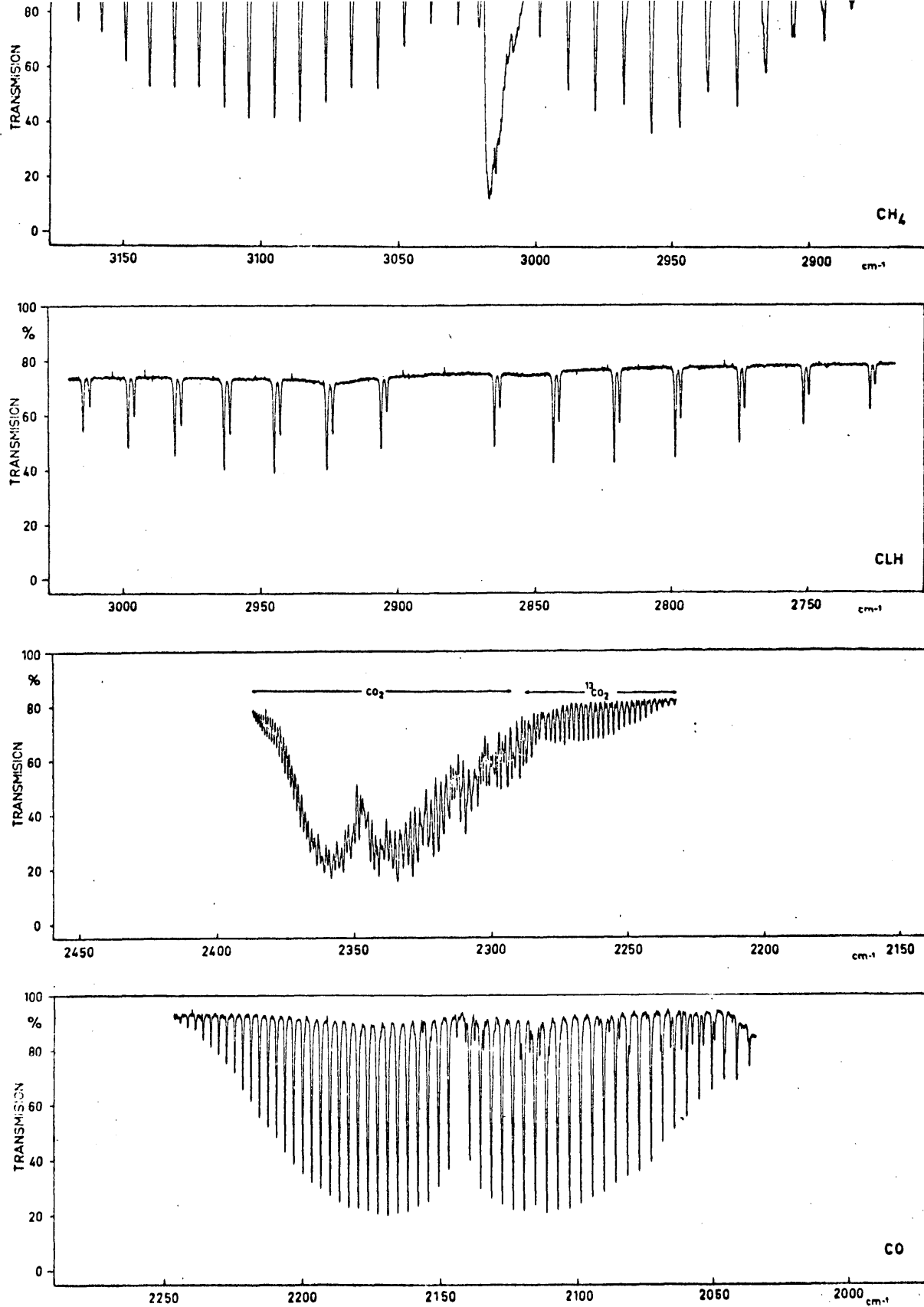


Fig. 2 Espectros IR de sustancias empleadas en la calibración del espectrógrafo.

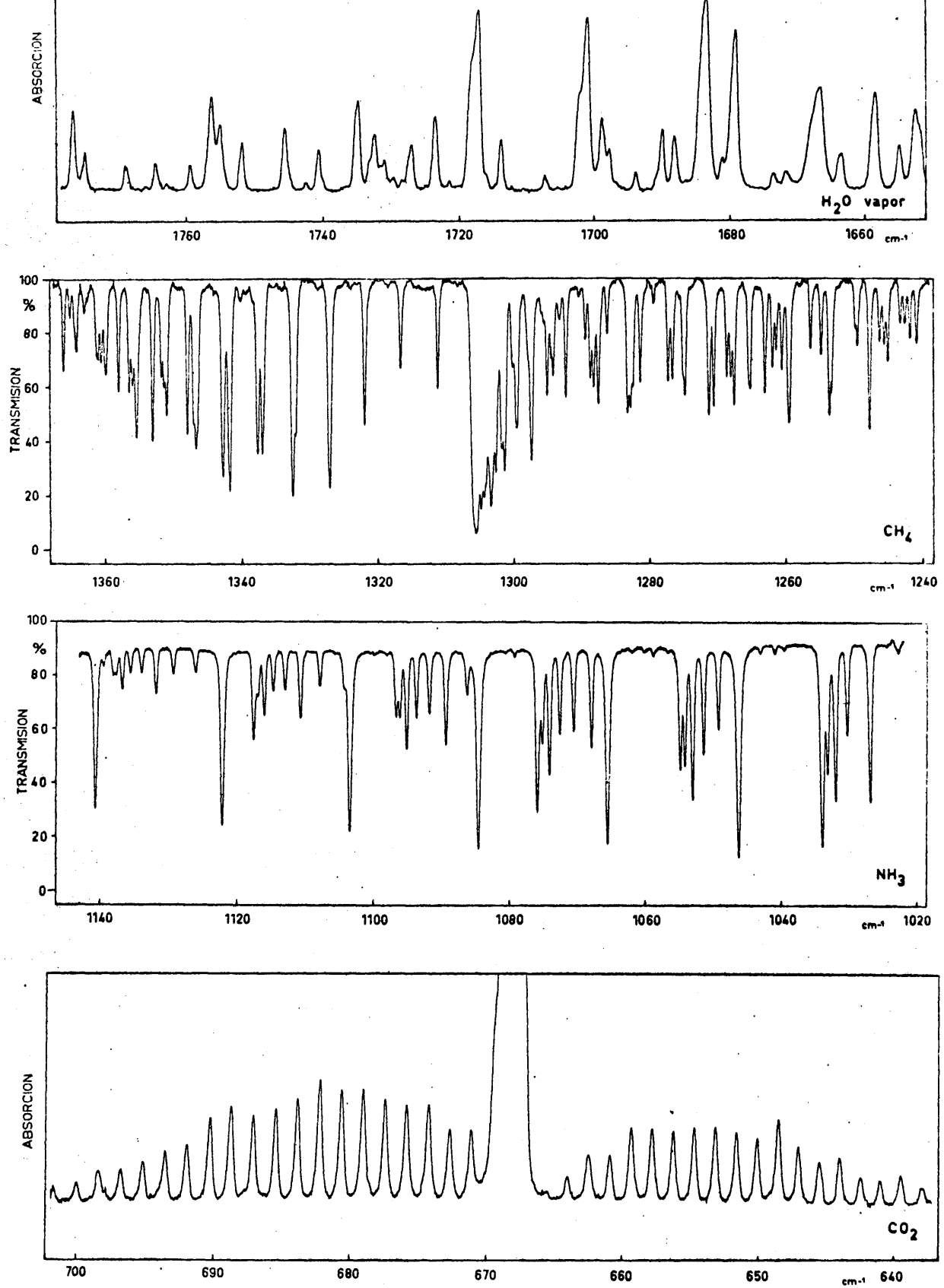


Fig. 3 Espectros IR de sustancias empleadas en la calibración del espectrógrafo.

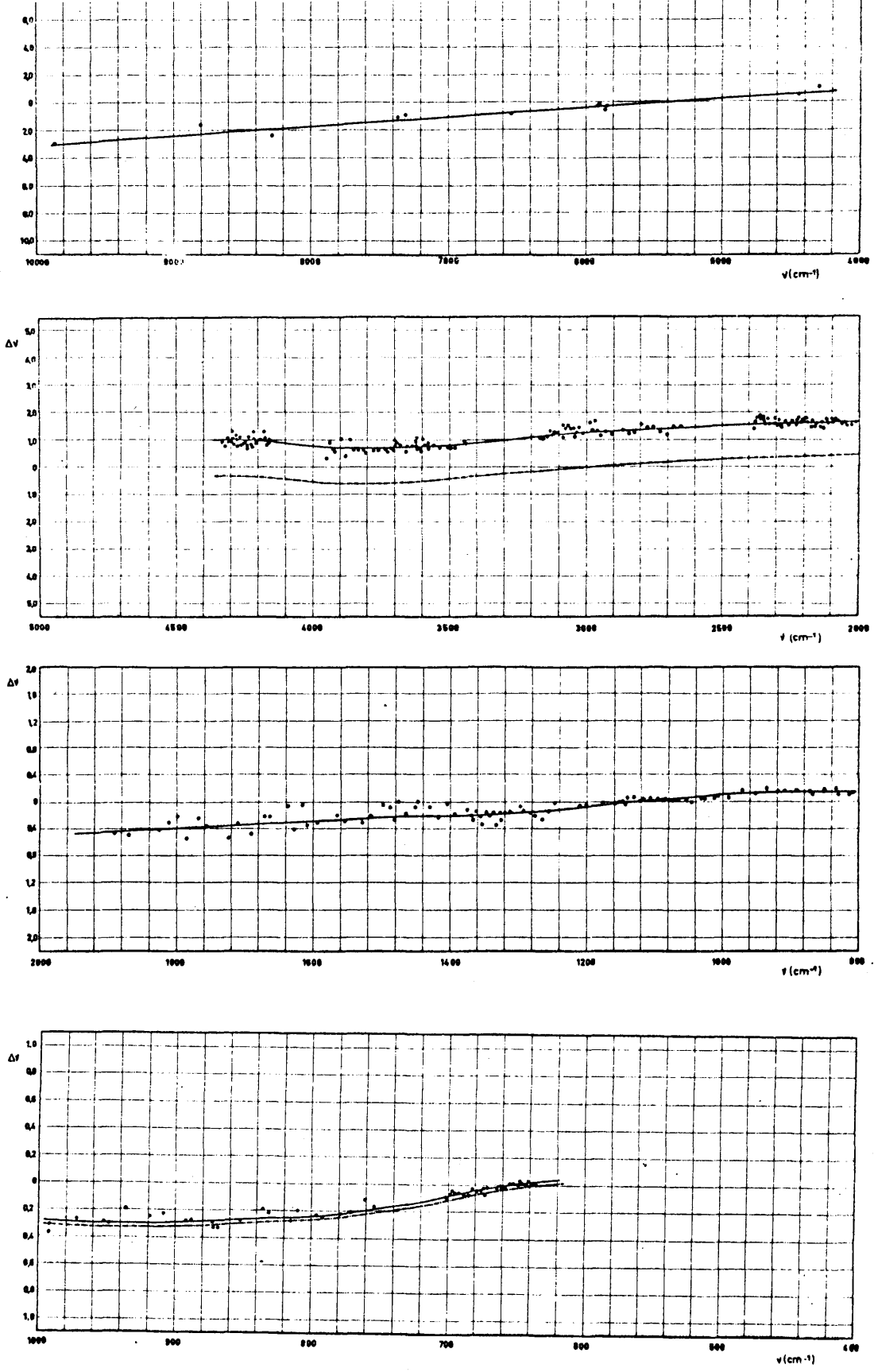


Fig. 4 Curvas de calibración

c) Medidas en sólidos

i) Preparación de comprimidos de bromuro potásico:

Tamizar todos los componentes sólidos por tamiz de malla 200 y desecarlos hasta peso constante en estufa a 110°C. Dejar enfriar en desecador, no debiéndose manipular antes de media hora. Pesar, en balanza de precisión, la proporciones debidas de KBr y glicina para hacer la mezcla determinada. Homogeneizar la mezcla y pasarla a un vibrador, provisto de un mortero de ágata, durante 15 minutos. Pesar de la mezcla homogénea las cantidades correspondientes a los comprimidos que se desean obtener. Las fracciones pesadas se introducen en la matriz de hacer comprimidos, y después de haberle hecho vacío durante 5 minutos, se le somete a una prensa a presión de 200 kg/cm². - Determinar el peso de los comprimidos obtenidos y guardarlos en desecador a vacío.

El material usado en este proceso ha sido el siguiente: balanza analítica METTLER, tipo H-16, que opera con precisiones de 10⁻⁴ g; vibrador "VIBRATION MILL" tipo MK-2 y matriz especial de hacer comprimidos, tipo KB-01 de la R.I.I.C.; prensa convencional de aceite que trabaja con presiones comprendidas entre 0 y 500 Kg/cm².

Los espectros se han conseguido usando en cada caso un comprimido de KBr en el rayo de compensación cuyo conteni-

do en KR sea igual al que existe en el de referencia, calculable a partir de su peso y de la composición de mezcla.

ii) Espectros de atenuación:

Para el estudio de los sobretonos en la región de $10.000 - 4.000 \text{ cm}^{-1}$, y debido a que en esta zona la radiación difundida no permite la apreciación de las bandas, se ha tenido que trabajar con atenuadores en el rayo de compensación y con concentraciones de glicina de hasta casi un 20%. La técnica de la atenuación consiste en registrar el espectro atenuando la intensidad del rayo compensador. Mediante ella se obtienen espectros más sensibles a las variaciones del coeficiente de extinción de la sustancia. Esta técnica es utilizada con frecuencia, pero que sepamos no ha sido analizada, y alguna de sus posibilidades no son bien conocidas, parece por tanto interesante discutir aquí su fundamento.

La transmisión de radiación por una sustancia está dada por la conocida fórmula:

$$T = (I/I_0) = 10^{-\epsilon cd}$$

donde los símbolos tienen el significado usual, con lo que la sensibilidad de I respecto a variaciones de ϵ viene dada por:

$$(dI/d\epsilon) = \frac{T(\ln T)I_0}{\epsilon}$$

Normalmente el espectrógrafo se utiliza de forma que I_0 corresponde a la totalidad de la escala de registro, que tomaremos como unidad, con lo que la sensibilidad se expresará por:

$$S_n = (dI/d\epsilon) = \frac{T \ln T}{\epsilon} \quad \{1\}$$

Mediante la técnica de atenuación se hace corresponder la totalidad de la escala de registro a la fracción ρ de I_0 que transmite el atenuador. Tomando como en el caso anterior la escala de registro como unidad, $\rho I_0 = 1$ tenemos la sensibilidad:

$$(dI/d\epsilon) = \frac{T \ln T}{\epsilon \rho} \quad \{2\}$$

Tenemos por consiguiente un aumento de sensibilidad, tanto mayor cuanto menor sea ρ , que en principio solo queda limitado por la condición de que debe ser igual o mayor que T para que la zona del espectro considerado no se salga de la escala de registro. En el caso extremo, $\rho = T$, tendremos para la sensibilidad con atenuación:

$$S_a = (dI/d\epsilon) = \frac{\ln T}{\epsilon} = \frac{\ln \rho}{\epsilon} \quad \{3\}$$

Las expresiones {1} y {3} muestran claramente la conveniencia de utilizar la técnica de atenuación especialmente si se registra una región con valores de T muy pequeños, y en este aspecto es usada con frecuencia. No parece sin embargo tan bien conocido que usando muestras con T pequeños y registrando el espectro con atenuación puede obtenerse mayor información sobre las peculiaridades de un espectro. Efectivamente la sensibilidad en el registro normal eq. {1} es máxima para $T = e^{-1}$ con un valor.

$$(S_n)_{\max.} = \frac{1}{\epsilon e}$$

Por consiguiente hay que utilizar muestras que en la región de interés tengan valores de c.d = $(\epsilon \ln 10)^{-1}$.

Con atenuación la máxima sensibilidad que se puede obtener eq. {3}, está limitada sólo por el mínimo valor $\rho_{\min.}$ para el cual el espectrógrafo es sensible. Es pues posible obtener espectros con una sensibilidad superior a la normal por un factor.

$$(S_a)_{\max.} / (S_n)_{\max.} = e \ln \rho_{\min.}$$

Utilizando la técnica de atenuación con muestras con valores de cd = $-(\epsilon \ln 10)^{-1} \ln \rho_{\min.}$, es decir $-\ln \rho_{\min.}$ veces mayores que en el registro normal óptimo.

En numerosos modelos de espectrofotómetros comerciales, utilizando condiciones apropiadas, $\rho_{\text{mín.}}$ puede dársele valores del orden de 1/100 (y menores), con lo que se obtiene una sensibilidad al menos 10 veces superior que con el registro normal óptimo.

Para utilizar la técnica de atenuación se ha construido una serie de atenuadores de tres tipos: placa metálica perforada (atenuadores M), red metálica de diferentes mallas (atenuadores T) y telas metálicas superpuestas (atenuadores S). Se han calibrado los valores de ρ para ellos y para algunas de sus combinaciones, estos valores están dados en la Tabla VI. La combinación para los valores más pequeños de ρ se ha efectuado utilizando la técnica de la compensación.

TABLA VI

ABSORCION DE LOS ATENUADORES

<u>Atenuador</u>	<u>Transmisión</u>	<u>Combinaciones</u>	<u>Transmisión</u>
T ₁	0,71	T ₁ + T ₂	0,47
T ₂	0,60	T ₁ + T ₃	0,39
T ₃	0,59	T ₂ + S ₁	0,36
S ₁	0,55	T ₃ + S ₁	0,30
S ₂	0,29	T ₁ + T ₂ + T ₃	0,26
M ₀	0,19	T ₂ + T ₃ + S ₁	0,20
S ₄	0,07	T ₃ + S ₂	0,17
M ₁	0,05	S ₁ + S ₂	0,15
M ₂	0,00	T ₁ + T ₃ + S ₂	0,10
S ₈	0,00	M ₁ + S ₂	0,01

Las transmisiones están dadas en tanto por uno. No existen variaciones apreciables cuando se utilizan programas de rendija 4, 5 ó 6.

d) Medidas en disolución.

Las medidas en disolución requieren 1°) preparación de las disoluciones; 2°) calibración de las células que se van a manejar; 3°) conocimiento exacto de las condiciones de compensación del disolvente.

i) Preparación de las disoluciones

Se han realizado, pesando las cantidades exactas, ya desecadas, en balanza analítica y llevando a volumen en matraces aforados según la concentración requerida. Se han usado matraces aforados "AFORA" cuyo contenido presenta los siguientes límites de error: Matraces aforados de: 25 ml.= 0,03 ml., de 50 ml.= 0,05 ml., de 10 ml.= 0,08 ml.

ii) Calibración de células

Para la determinación de los espesores reales de las células se ha recurrido al método de las interferencias. Sin embargo existen circunstancias por las cuales se hizo difícil obtener curvas de interferencias válidas para fines de calibración. La principal causa es la falta de paralelismo, que en nuestro caso es un problema crítico por que debemos medir espesores del orden de pocas micras. El paralelismo puede comprobarse observando los anillos de interferencia producidos cuando la célula es iluminada por luz difusa de mercurio. Cuando se hace esta prueba las ventananas deben mirarse situándolas perpendicularmente entre el observador y la lámpara de mercurio. El paralelismo se corrige por medio de tornillos adaptados para este fin en la célula de forma que se obtengan el menor número posible de anillos de interferencia en la superficie de las ventanas que se están observando.

Para la medida de espesores reales se han utilizado células de espesor variable de la Research Industrial Instrument Company (9) que opera con un espesor máximo de 6 milímetros y cuya escala micrométrica está dividida en 100 divisiones de 5 micras cada una. Las células están equipadas con ventanas de fluoruro bórico, suministradas por Perkin-Elmer, que permite el registro de espectros a partir de 800 cm^{-1} .

La determinación del espesor real requiere los siguientes pasos: colocar un espesor de 200 micras en la célula teniendo cuidado de no bajar por debajo de 180 micras para evitar hacer contacto con los cristales. Situar la célula vacía en el espectrografo y registrar la zona de $2000 - 1000 \text{ cm}^{-1}$. Las condiciones de registro utilizadas han sido programa de rendija = 4, Pen Traverse Time = 10 sec., Response = 2 y velocidad no inferior a $10 \text{ cm}^{-1}/\text{min}$. Obtener la curva sinusoidal. La altura de las ondas depende de la transparencia e índice de refracción del cristal (10) y en nuestro caso trabajando en condiciones apropiadas deberá alcanzar como mínimo un 4% de la escala total de transmitancias. En caso de que esto no ocurra verificar el paralelismo de las ventanas por observación de los anillos de Newton formados cuando se ilumina la célula con luz difusa de mercurio. Ajustar el paralelismo hasta obtener un número máximo de 10 anillos de interferencia. Registrar la curva para distintos espesores. La amplitud de la curva disminuye cuando aumentan los espesores. Calcular, para cada espesor utilizado, los espesores reales

de acuerdo con

$$b = \frac{n}{2(\nu_1 - \nu_2)}$$

Siendo b el espesor leído; n el número de máximos o mínimos; ν_1 y ν_2 la frecuencia inicial y final respectivamente. Representar los espesores leídos en la célula frente a los correspondientes espesores reales, el punto de corte de la recta con el eje de espesores leídos será el cero real de la célula.

La determinación de los espesores reales por el método descrito puede llegar a hacerse difícil o incluso imposible si la manipulación de las células no se hace con grandes precauciones ya que su manejo se nos ha revelado como muy delicado. Si no se trabaja debidamente puede ser frecuente la formación de depósitos en las partes mecánicas; la obstrucción del tornillo micrométrico y, el deterioro de los cristales por disolución o ataque de las disoluciones. Por todo esto conviene limpiarlas inmediatamente después del uso con disolventes orgánicos que no contengan agua por ejemplo: hexano, cloroformo, sulfuro de carbono (no usar acetona con ventanas de F_2Ba) y evaporarlos insuflando aire seco. La evaporación del disolvente puede producir un excesivo enfriamiento en los cristales por lo que se recomienda hacer esta operación cuando la célula está situada en el rayo de referencia del aparato o en cual-

quier otro foco térmico para mantener la célula templada.

Trabajando con la glicina en disolución hemos observado la formación de colonias de hongos que pueden producir unos residuos que aparecen al cabo del tiempo incluso cuando la célula haya sido previamente limpiada. En este caso conviene exponer la célula, una vez limpia y seca, a una fuente de radiación ultravioleta procedente de una lámpara de mercurio por ejemplo. Deben guardarse en desecador a vacío. Todas estas manipulaciones obligan a recalibrar frecuentemente el espesor real de la célula en intervalos de tiempo no superiores a dos meses, dependiendo del número de veces que haya sido cargada. Para cargar la célula con una muestra determinada hemos utilizado una jeringa HAMILTON Gas-tight de 2,5 ml. de capacidad. Se introduce la disolución colocando la célula a un espesor superior al requerido y se ajusta lentamente dicho espesor procurando que la disolución recubra bien las ventanas y que no tengan ocluidas burbujas de aire. La colocación de los espesores debe realizarse siempre en un sentido para estandarizar siempre las lecturas teniendo cuidado de quitar uno de los tapones de teflon de los orificios de entrada ya que al disminuir el espesor se produciría una sobrepresión que podría dañar los cristales. La reproducibilidad del ajuste puede ser de $\pm 1,5$ micras o aún mayor, dependiendo del cuidado que se tenga.

iii) Compensación en disolución.

En caso de disoluciones la compensación es mucho más fácil de establecer que en sólidos por las siguientes razones: no se puede precisar la dispersión de la radiación que origina el disolvente y por tanto se desconoce la localización de la línea base del espectro; la cantidad de disolvente en la célula de referencia no es determinable dentro de los límites de precisión requeridos y, los disolventes tienen zonas de absorción intensas en donde la compensación puede ser un problema grave porque aunque se consiguiera, se dejaría al aparato sin energía haciendo imposible el registro. Para obviar estos inconvenientes normalmente se tiende a usar disolventes que presenten máxima transparencia al Infrarrojo y un aceptable poder de disolución de la sustancia. Sin embargo para el estudio de la glicina en disolución no nos ha sido posible encontrar un disolvente que reúna tales condiciones ya que en ensayos de solubilidad efectuados sobre los siguientes disolventes: alcohol absoluto, etanol, alcohol isopropílico, alcohol isobutílico, acetona, piridina, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, diclorometano, ácido tricloroacético, hexaclorobutano y tetracloroetileno, han demostrado que la glicina no se disuelve en las cantidades necesarias. En esta relación de disolventes se encuentran los citados en el Beilsteins (11) que ofrecían algunas posibilidades y otros no citados, pero que nos pareció interesante probar. Por lo anteriormente expuesto se llega a la conclusión de que para efectos de disolución so-

lamente el agua es válida.

Debido a la gran absorción que presenta el agua en determinadas zonas, se comprende que la compensación ha sido el mayor problema que se nos ha planteado en el registro de los espectros en disolución. De todas formas su empleo no ha sido un recurso obligado, a la vista de la inexistencia de otros disolventes más idóneos. Desde un principio el agua ocupó nuestra atención por habernos interesado el estudio de la glicina, como punto de partida para un estudio más complejo de las proteínas, efectuado en condiciones biológicas, en donde este disolvente ocupa un papel fundamental.

iv) Condición general de compensación:

Sea la sustancia A disuelta en un disolvente B. El caso general viene definido por:

$$X = \epsilon_B \cdot C_B \cdot d + \epsilon_A C_A d - \epsilon_B d'$$

y por tanto,

$$\frac{d' - C_B \cdot d}{d} = \frac{\epsilon_A \cdot C_A - \frac{X}{d}}{\epsilon_B} \quad \{4\}$$

siendo ϵ_A , ϵ_B , C_A y C_B las absorptividades molares y las concentraciones en tanto por ciento, $\frac{V}{V}$, de la sustancia A y del

disolvente B; d y d' los espesores de las células de referencia y de compensación respectivamente y x la absorbancia resultante de las dos células:

Se pueden presentar los siguientes casos:

- a) La sustancia A no absorbe, $\epsilon_A = 0$, por tanto si está compensado debe cumplirse que $x = 0$ luego de la ec. {4} resulta que $d' - C_B d = 0$ lo que significa que hay compensación total y que la relación de espesores de referencia y de compensación viene determinado por la concentración del disolvente en la célula de referencia.
- b) La sustancia A absorbe mucho menos que B, $\epsilon_A \ll \epsilon_B$. El cociente de la ec. {4} tiene un valor muy pequeño y por tanto $d' - C_B d \approx 0$ luego en este caso puede también compensarse de forma casi total.
- c) La sustancia A y el disolvente B absorben igual, $\epsilon_A \sim \epsilon_B$, no puede haber compensación.

Por tanto hemos visto que la condición general para que haya compensación:

$$C_B = \frac{d'}{d} \quad \{5\}$$

se cumple solamente cuando A absorbe mucho menos que B, es decir,

$$\frac{\epsilon_A}{\epsilon_B} \ll 1$$

v) Forma de Compensar:

1) Compensación utilizando las medidas del aparato:

Se precisa conocer primero la frecuencia en la cual la sustancia absorba mucho menos que el disolvente. El caso ideal es aquel en que el valor de la absorción de la sustancia sea próximo a cero y el del disolvente sea alto, aunque sin tomar valores cercanos del 100% de transmisión ya que en este caso la compensación sería tan intensa que atenuaríamos casi la radiación total en esa zona y dejaríamos al espectrógrafo sin energía. La localización del punto en el cual se cumple que $\epsilon_A \ll \epsilon_B$ se determina por simple observación del espectro de la disolución sin compensar y del espectro del disolvente usando aproximadamente el mismo espesor en ambas células, o bien de los espectros de la sustancia y del disolvente puros.

Una vez determinada la frecuencia en la que vamos a compensar, se ajusta exactamente en la célula de referencia el espesor con el que se va a trabajar y se modifica gradualmente el espesor de la célula de compensación hasta que la pluma del registro marque un valor de transmisión igual al que tendría la glicina en ausencia de disolvente (≈ 0). Finalmente se comprueba que esté bien compensado en varios puntos que reúnan las condiciones $\epsilon_A \ll \epsilon_B$.

2) Cálculo teórico del espesor de la célula de compensación:

Las condiciones de compensación en este caso quedan establecidas mediante un cálculo previo del espesor de la célula de compensación, de forma que contenga el mismo volumen del disolvente que en la célula de referencia. Para ello necesitamos determinar el volumen de disolvente en ambas células.

Suponiendo que los volúmenes de la sustancia A y el disolvente B son aditivos tendremos que en 100 ml. de disolución:

$$v_B = 100 - v_A = 100 - \frac{x}{\rho}$$

y en un volumen total, V,

$$V_B = v_B \cdot \frac{V}{100} = \left(100 - \frac{x}{\rho}\right) \frac{V}{100} = \left[1 - \frac{x \cdot 10^{-2}}{\rho}\right] V$$

de donde v_B es el volumen de disolvente en 100 ml. de disolución, V_B , volumen de disolvente en un volumen total V, x es la concentración de la sustancia A que viene en g./100ml. y ρ es la densidad de la sustancia A en g./ml. En la célula de compensación, lógicamente $V'_B = V'$.

Ahora bien, los volúmenes totales de las células tienen que ser proporcionales a sus respectivos espesores, lue

go

$$V = K \cdot d_r \quad \text{y} \quad V' = k \cdot d_c$$

de donde V , V' , d_r y d_c son los volúmenes y los espesores de las células de referencia y compensación respectivamente.

Dividiendo $\frac{V_B}{V'_B}$ resulta,

$$\frac{V_B}{V'_B} = \frac{\left[1 - \frac{x \cdot 10^{-2}}{\rho}\right] d_r}{d_c}$$

pero para que exista compensación $V_B \equiv V'_B$ luego:

$$\frac{d_c}{d_r} = 1 - \frac{x \cdot 10^{-2}}{\rho} \quad \{6\}$$

observamos que la ec. {6} es equivalente a la ec. {5} ya que ambas expresan la concentración del disolvente en la disolución que viene expresada en ml. de disolvente por 100 ml. de disolución y son números adimensionales. En efecto, el conocimiento del valor de C_B que necesitaríamos para ver si se cumple la ec. {5} se realiza mediante la ec. {6} que es la forma de calcularlo.

Es conveniente que una vez que la célula se ha ajustado al espesor calculado, se comprueba la compensación

por el procedimiento 1) ya descrito.

e) Medida de intensidades.

La intensidad en el espectro se puede caracterizar por la absorptividad molar y la anchura media de las bandas o por la intensidad absoluta o integrada.

La absorptividad molar o coeficiente de extinción molecular o molar es característico para cada sustancia y se define de acuerdo con la ley de Beer como:

$$\epsilon_{(\nu)} = \frac{1}{b \cdot c} \log \left(\frac{I_0}{I} \right)_{\nu} \quad \{7\}$$

siendo $I_{0(\nu)}$ e $I_{(\nu)}$ las intensidades de radiación monocromática de frecuencia incidente y transmitida respectivamente, por una célula de espesor b (cm) en la que está contenida la sustancia absorbente a la concentración c (moles/l.). A la magnitud $\log \left(\frac{I_0}{I} \right)_{\nu}$ se le denomina absorptancia. Las unidades de la absorptividad molar vienen dadas, por tanto, en $\text{l. mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$.

La anchura media de la banda, $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$, se define como la diferencia en cm^{-1} entre dos puntos de la banda cuya absorptividad molar sea igual a la mitad de la absorptividad molar en el máximo de la banda. Al igual que ésta, es también un dato característico para cada banda y depende directamente

de la rendija espectral usada y de la absorbancia en el máximo de la banda sobre todo cuando se usan rendijas muy anchas.

La intensidad integrada absoluta es el parámetro más interesante. Existen varias definiciones dadas por ejemplo por THOMPSON (12), CRAWFORD (13) y otros varios (14). Para evitar la introducción de nuevas unidades de intensidad, la Commission On Molecular Structure and Spectroscopy of I.U.P.A.C. (15) ha recomendado provisionalmente el uso de las siguientes unidades.

Unidad absoluta: Se define como:

$$\frac{1}{b.n} \int \ln\left(\frac{I_0}{I}\right)_\nu d\nu$$

de donde b , es el espesor de la célula en cm ; n , la concentración en moléculas por ml. ; y ν la frecuencia en sec^{-1} . Esta unidad tiene las dimensiones de $\text{cm}^2 \times \text{sec}^{-1} \times \text{molec}^{-1}$.

Unidad secundaria:

$$\Gamma = \frac{1}{b.n} \int \ln\left(\frac{I_0}{I}\right)_\nu d(\ln \nu) \quad [8]$$

cuyas dimensiones son $\text{cm}^2 \cdot \text{molec}^{-1}$.

Unidad práctica:

$$\frac{1}{b \cdot c} \int \log \left(\frac{I_0}{I} \right)_v dv = \int \epsilon_v dv$$

de donde c , es la concentración en moles/l. de solución; b , en cm.; y v en cm^{-1} . Esta unidad tiene por dimensiones, $\text{cm}^{-2} \cdot \text{l. mol}^{-1}$.

Método de medida:

Se ha seguido el de las intensidades aparentes propuesto por WILSON (16) y se ha utilizado la unidad secundaria según la I.U.P.A.C. El cálculo de las intensidades absolutas se reduce a hallar los distintos valores de la integral y del término $\frac{1}{b \cdot n}$ que constan en la ec. (8). Las medidas se efectúan para distintos valores de $b \cdot n$ lo que permite formalmente aplicar el método de WILSON, y en todo caso, contrastar la reproducibilidad de las medidas y obtener valores medios de las intensidades.

i) Cálculo de la integral $\int \ln \left(\frac{I_0}{I} \right)_v d(\ln v)$:

Este término, que designaremos por A , define el área comprendida por la curva obtenida de la representación: absorbancia frente al logaritmo de las frecuencias y tendrá que obtenerse a partir de espectro registrado por espectrógrafo (porcentaje de transmitancia frente a frecuencias en

cm^{-1}). Para ello se necesita: Medida de las transmitancias del espectro obtenido en un número de frecuencias tales que se asegure una buena densidad de puntos a lo largo de la curva: $\log \frac{I_0}{I}$, $\log \nu$. Conversión de la transmitancia en absorbancias ($\log \frac{I_0}{I} = 2 - \log T$) y la frecuencia de su logaritmo. Estos datos se reúnen en una tabla en la que se expresan los siguientes datos: espectro n° , ν , $\log \nu$, T , $\log T$, $2 - \log T$. Representación de los valores de $\log \frac{I_0}{I}$ para todos los $\log \nu$ y obtención de un espectro equivalente al experimental con las nuevas unidades. Medida del área resultante con un planímetro. Mediante el factor de corrección de área se determina el área real en cm^2 . El área medida en la escala log: log se convierte en la correspondiente escala ln: ln, sin más que multiplicarla por el cuadrado del factor numérico 2,303585. Las áreas obtenidas se han representado frente a b.c. para comprobar que se cumple la ley de Beer, puesto que en nuestro caso por no presentar las bandas estructura de vibración-rotación era de esperar que se cumpliera con mucha aproximación esta Ley.

Se ha usado planímetro HAFF n° 315 con brazos de longitud variable que trabaja con precisión del 1% del área medida.

ii) Cálculo del término $1/b.n$:

En comprimido de KBr:

Debemos obtener $1/b.n$, que viene en $\text{cm}^2/\text{molécula}$, en función de P , peso del comprimido en g. y de x , porcentaje de glicina en la mezcla que es lo que conocemos. En efecto:

$$C = \frac{P \cdot x}{M} = \frac{10^3}{S \cdot b}$$

donde C , es la concentración en moles $\cdot \text{l}^{-1}$ y por tanto

$$b \cdot c = \frac{P \cdot x \cdot 10^3}{M \cdot S}$$

que vien en $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ cm}$, luego

$$b \cdot n = \frac{P \cdot x \cdot N}{M \cdot S}$$

expresado en molec/cm^2 , obteniéndose finalmente

$$\frac{1}{b \cdot n} = \frac{M \cdot S}{N} \cdot \frac{1}{P \cdot x} = \frac{16,441 \cdot 10^{-23}}{P \cdot x} \text{ (cm}^2/\text{molec) } \{9\}$$

En estas expresiones S , es la superficie del comprimido y es igual a $\pi \left(\frac{d}{2}\right)^2 = 1,319_2 \text{ cm}^2$ siendo d , el diámetro e igual a 1,296 cm, valor obtenido con un calibre; b , es espesor del comprimido en cm; M , el peso molecular de la glicina igual a 75,07; N , el número de Avogadro en $\text{molec} \cdot \text{mol}^{-1}$

e igual a $6,0235 \cdot 10^{23}$. El cálculo de $1/b.n$ se hará sustituyendo en la ec. {9} los valores de \underline{p} , y \underline{x} obtenidos en cada caso.

En disolución:

En este caso conocemos C' , concentración en g. l^{-1} , por tanto,

$$\frac{1}{b.n} = \frac{10^3 \cdot M}{N} \cdot \frac{1}{b.c!} = \frac{12,462 \cdot 10^{-20}}{b.c'}$$

b , es el espesor real de la célula en cm. obtenido por diferencia del espesor leído en el micrómetro y del cero determinado por el método de interferencias.

iii) Cálculo de Γ .

El producto de los valores obtenidos de $1/b.n$ por el de las áreas correspondientes nos dará el valor final de las intensidades aparentes, Γ_B .

De la extrapolación a cero en la representación de las intensidades aparentes, B , frente al producto $b.n$ obtenemos el valor de las intensidades absolutas, Γ .

B) RESULTADOS

a) Espectros de α - y γ -glicina normal.

En las figuras 5, 6 y 7 están representados los espectros IR de α y γ -glicina normal respectivamente en las regiones de 5.000 - 2.000, 2.000 - 800, 2.000 - 400 cm^{-1} . Estos espectros han sido registrados con rendijas espectrales comprendidas entre 1 y 2 cm^{-1} y un tiempo de registro de 2 h. para cada zona.

Las muestras corresponden a comprimidos de KBr al 1,00% con pesos de 127,3 mg. para el espectro de α -glicina y 125,1 mg. para el de γ -glicina. Se ha utilizado en el rayo de compensación un comprimido de KBr de igual peso que el de referencia.

En la figura 8 están dados los correspondientes espectros obtenidos en nujol.

En la figura 5 se muestra superpuesta la zona 3.300 - 2.400 cm^{-1} y en la figura 6 la 1.700 - 1.500 cm^{-1} , correspondientes a espectros registrados mediante la técnica de atenuación.

Los espectros de α -glicina han sido estudiados por varios autores, más recientemente por Suzuki (2) y Khanna (5).

Los datos publicados son incompletos y en algunos aspectos contradictorios. Los datos por nosotros tienen por objeto completar y confirmar estos datos anteriores así como facilitar la comparación con los correspondientes al espectro γ -glicina. Especial interés tiene la banda de alrededor de 1.500 cm^{-1} donde se ha observado la presencia de tres picos de forma muy clara trabajando con atenuación. Esto concuerda con lo observado por Tsuboi, sin embargo en el trabajo posterior de Khanna se pone en duda la existencia de estos picos. El vapor de H_2O presenta en esta región numerosas bandas pero hemos podido comprobar que no se corresponden con picos de glicina, y en consecuencia la aparición de los mismos no puede ser atribuida a que el espectrógrafo no estuviera suficientemente desecado.

La γ -glicina ha sido estudiada en la región de $1.600 - 400 \text{ cm}^{-1}$ por Tsuboi (2). En este trabajo se estudia el espectro de un monocristal con luz polarizada. Del espectro normal sólo se dan datos en la región $600 - 400 \text{ cm}^{-1}$.

En la Tabla VII están dadas las frecuencias de las bandas observadas en α - y γ -glicina. Los valores de las frecuencias entre paréntesis corresponden a bandas que, por aparecer como inflexiones en el espectro o debido a otras causas, hay que considerarlos como dudosos.

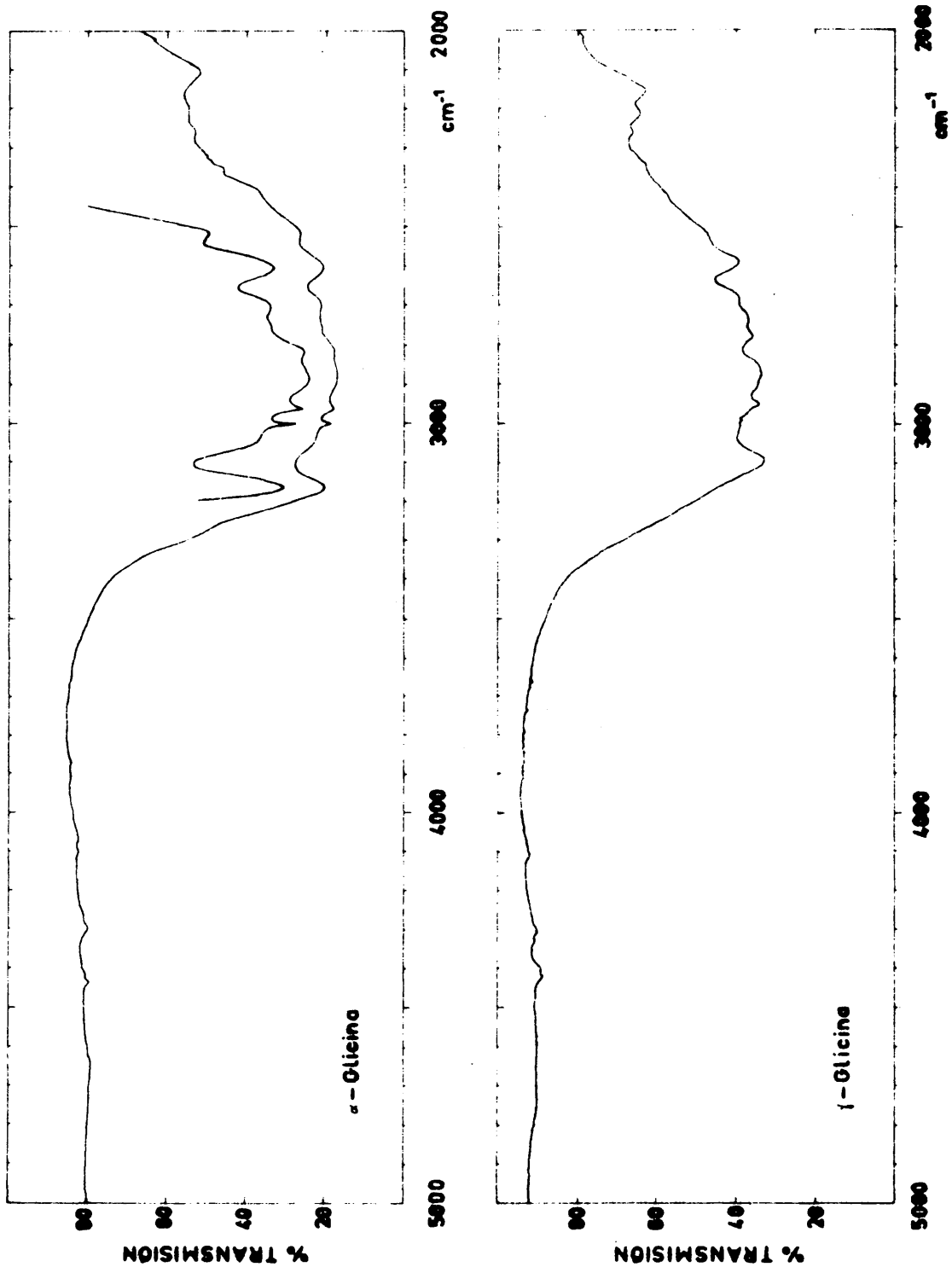


Fig. 5.- Espectros IR de α- y γ-glicina normal en comprimidos de KBr

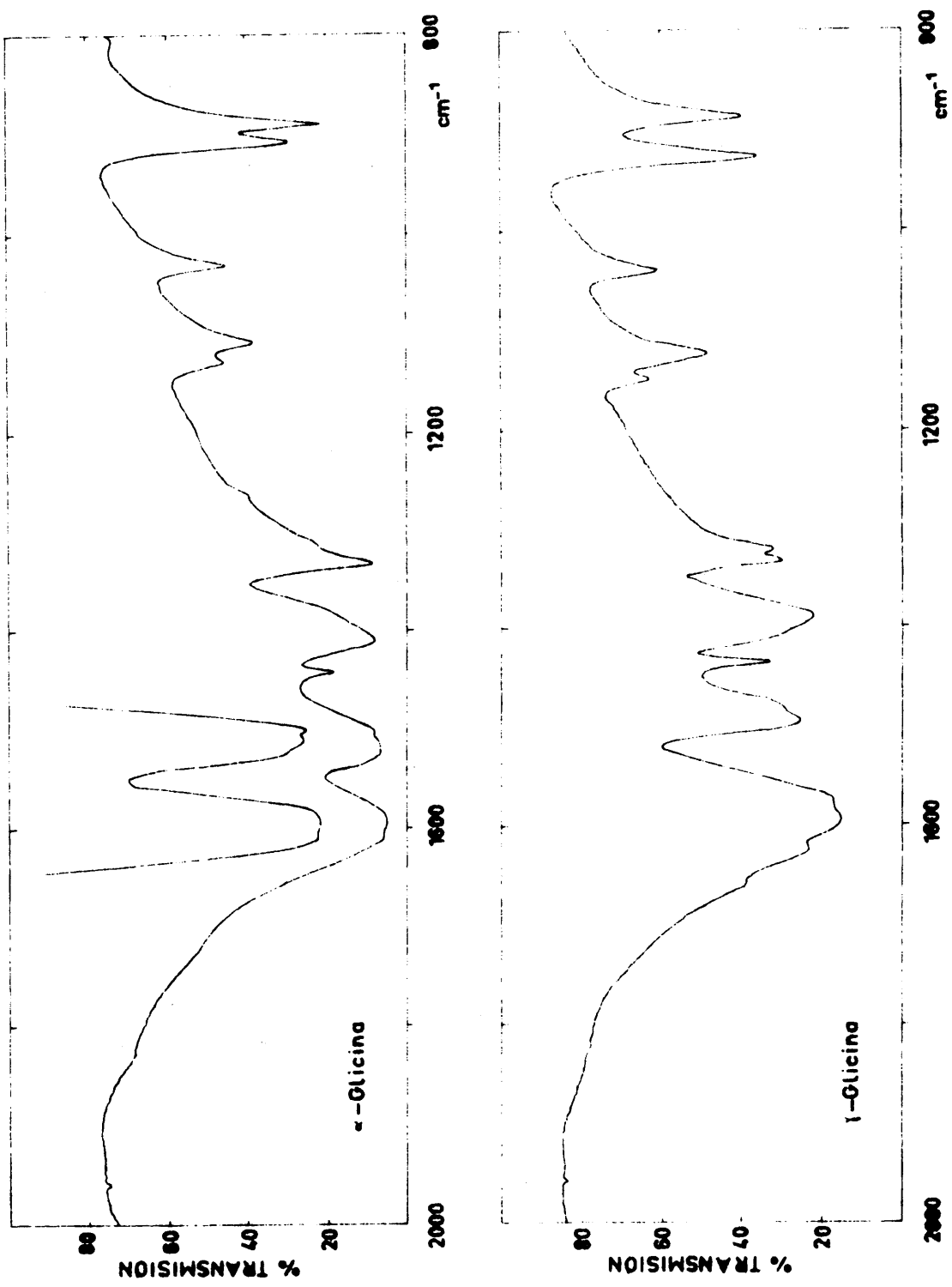


Fig. 6.- Espectros IR de α- y γ-glicina normal en comprimidos de KBr

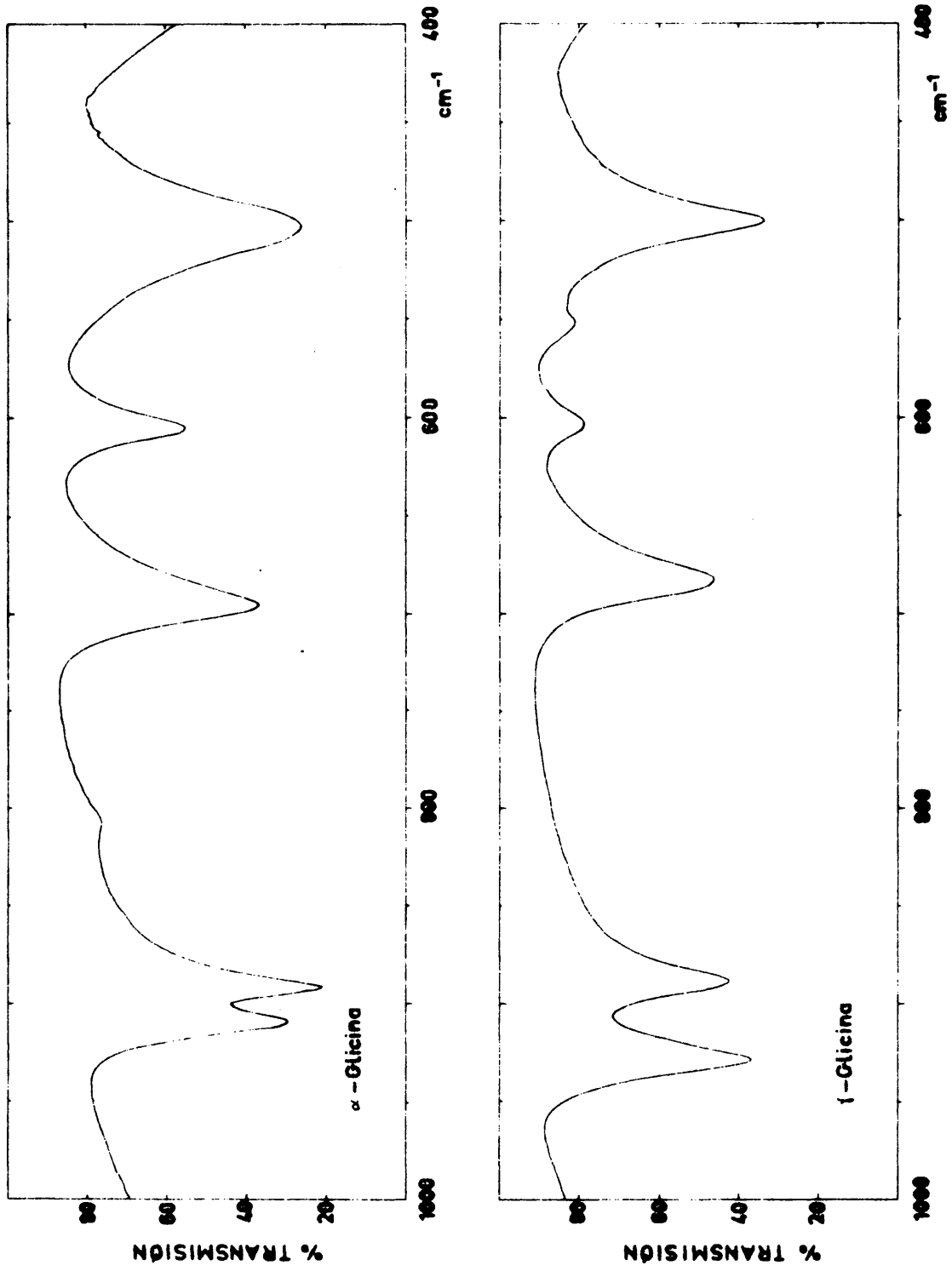


Fig. 7.- Espectros IR de α - y γ -glicina en comprimidos de KBr

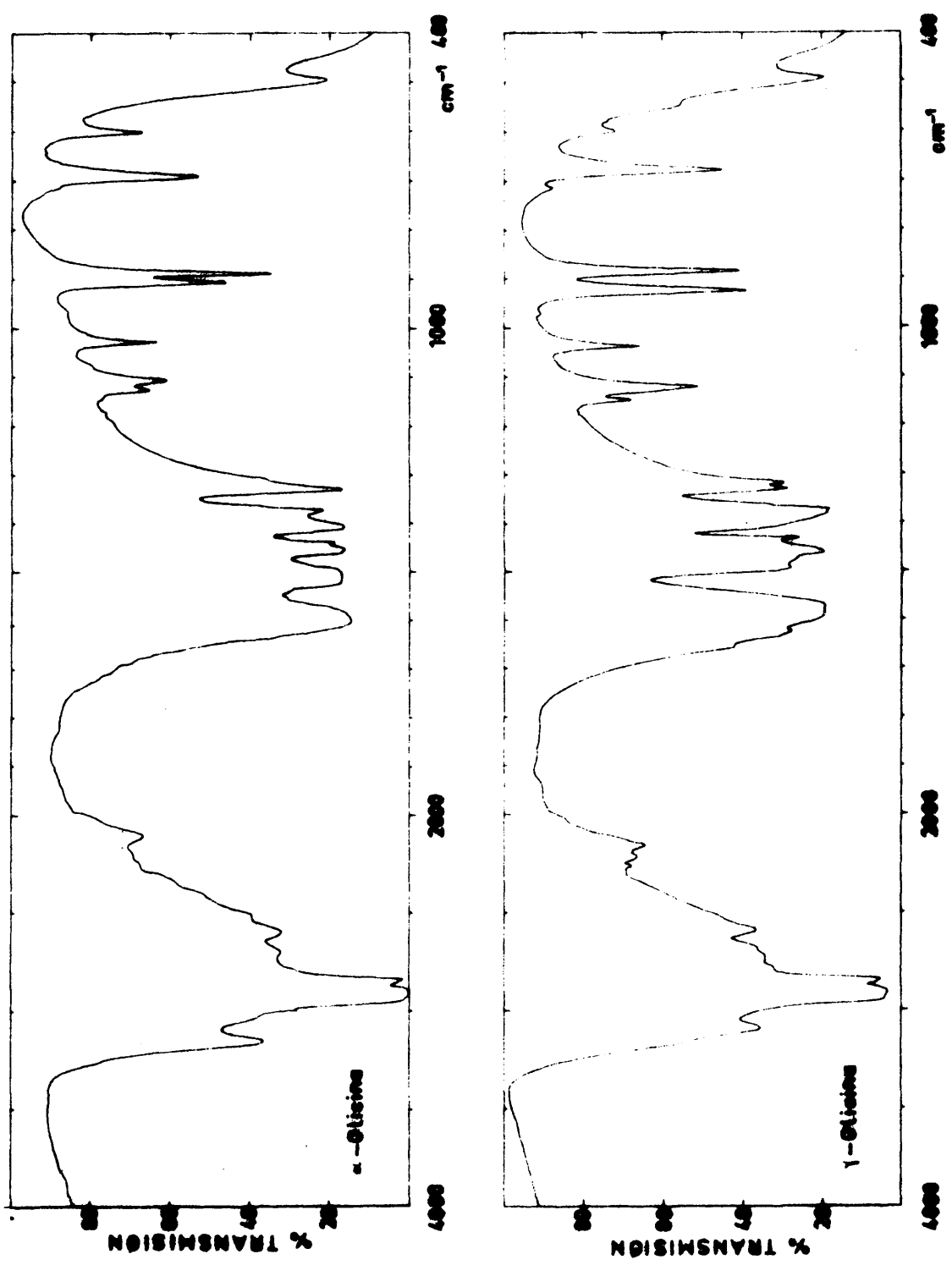


Fig. 8.- Espectros IR de α - y γ -glutamina normal en Nujol

TABLA VII

Frecuencias de α - y γ -glicina en KBr y Nujol

α -Glicina			γ -Glicina			α -Glicina			γ -Glicina		
KBr	Nujol		KBr	Nujol		KBr	Nujol		KBr	Nujol	
4646		--				2208	2209		2220	2224	
4437		4421				2116	2117		2161	2163	
4412		4396				(2024)	--		2020	--	
4382		--				(1930)	--		(1940)	1939	
--		4319				1830	1830		1840	--	
4300		4305				--	--		1662	1660	
4271		--				--	--		1626	1627	
4106		4108				1612	1610		1595	1694	
4069		--				1588	1590		1573	1573	
4002		--				1525	1523		--	--	
3912		(3912)				1513	1513		1495	1496	
(3875)		--				1503	1503		1480	1479	
3166	3163	3103		3098		1444	1444		1436	1435	
3040	3040	--		--		1413	1413		(1410)	--	
3005	3006	2999		--		1413	1413		1389	1389	
2969	--	2959		--		(1384)	--		1334	1334	
2888	--	2877		--		1334	1334		1322	1321	
2820	--	2785		2788		1312	1314		1152	1151	
2760	--	2742		2735		1130	1129		1126	1125	
2707	2708	2687		2689		1111	1110		1042	1041	
2608	2608	2595		2597		1033	1033		929	929	
2519	2516	2518		2518		910	910		889	889	
2413	2412	2415		--		892	893		683	684	
(2354)	(2352)	2348		--		696	697		604	605	
(2320)	2316	--		--		607	607		502	502	
2263	2260	2268		2269		504	502				

b) Espectros IR de α - y γ -glicina Nd_3

En las figuras 9, 10 y 11 están representados los espectros IR de α - y γ -glicina Nd_3 respectivamente, en las regiones de 5.000 - 2.000, 2.000 - 800, y 1.000 - 400 cm^{-1} . Estos espectros han sido registrados con rendijas espectrales comprendidas entre 1 y 2 cm^{-1} y un tiempo de registro de 2 h. para cada zona.

Las muestras corresponden a comprimidos de KBr al 1,00% con pesos de 131,5 mg. para el espectro de α -glicina Nd_3 y 116,5 mg para el de γ -glicina Nd_3 . Se ha utilizado en el rayo de compensación un comprimido de KBr de igual peso que el de referencia.

En la figura 12 están dados los correspondientes espectros obtenidos en nujol también compensados.

La α -glicina Nd_3 ha sido estudiada últimamente por SUZUKI (2) y KHANNA (5). Los datos dados por nosotros completan estos estudios.

En la bibliografía prácticamente no hay publicados datos de γ -glicina Nd_3 , sólo Tsuboi (2) da las frecuencias de tres bandas en la región 600 - 400 cm^{-1} .

En la Tabla VIII están dadas las frecuencias de las

bandas observadas en α - y γ -glicina Nd_3 . (Los valores entre paréntesis son dudosos).

c) Espectro Raman de γ -glicina Nd_3

En la figura 13 está representado el espectro de γ -glicina Nd_3 en la región de $2.000 - 0 \text{ cm}^{-1}$.

En la Tabla IX están dadas las correspondientes frecuencias con una estimación de las intensidades relativas.

Los espectros de γ -glicina normal y γ -glicina Cd_2 han sido estudiados por BALASUBRANANIAN (17) y NEELAKATAN (18). Debido al interés que para nuestro trabajo tenía el completar estos datos con el espectro de la γ -glicina Nd_3 , y al no sernos posible registrarlo, se envió una muestra de γ -glicina Nd_3 al Laboratoire de Spectroscopie Moleculaire, Chaise di Chimie Analytique, Université de Liege. El aparato utilizado para la obtención del espectro era de doble monocromador de red, con detector fotoeléctrico construido en aquel Centro y cuya fuente excitatriz era un Laser de Helio-Neón OIP de 100 mW de potencia en la línea del neón a 6328 Å. El espectro fue registrado sobre microcristales pulverizados.

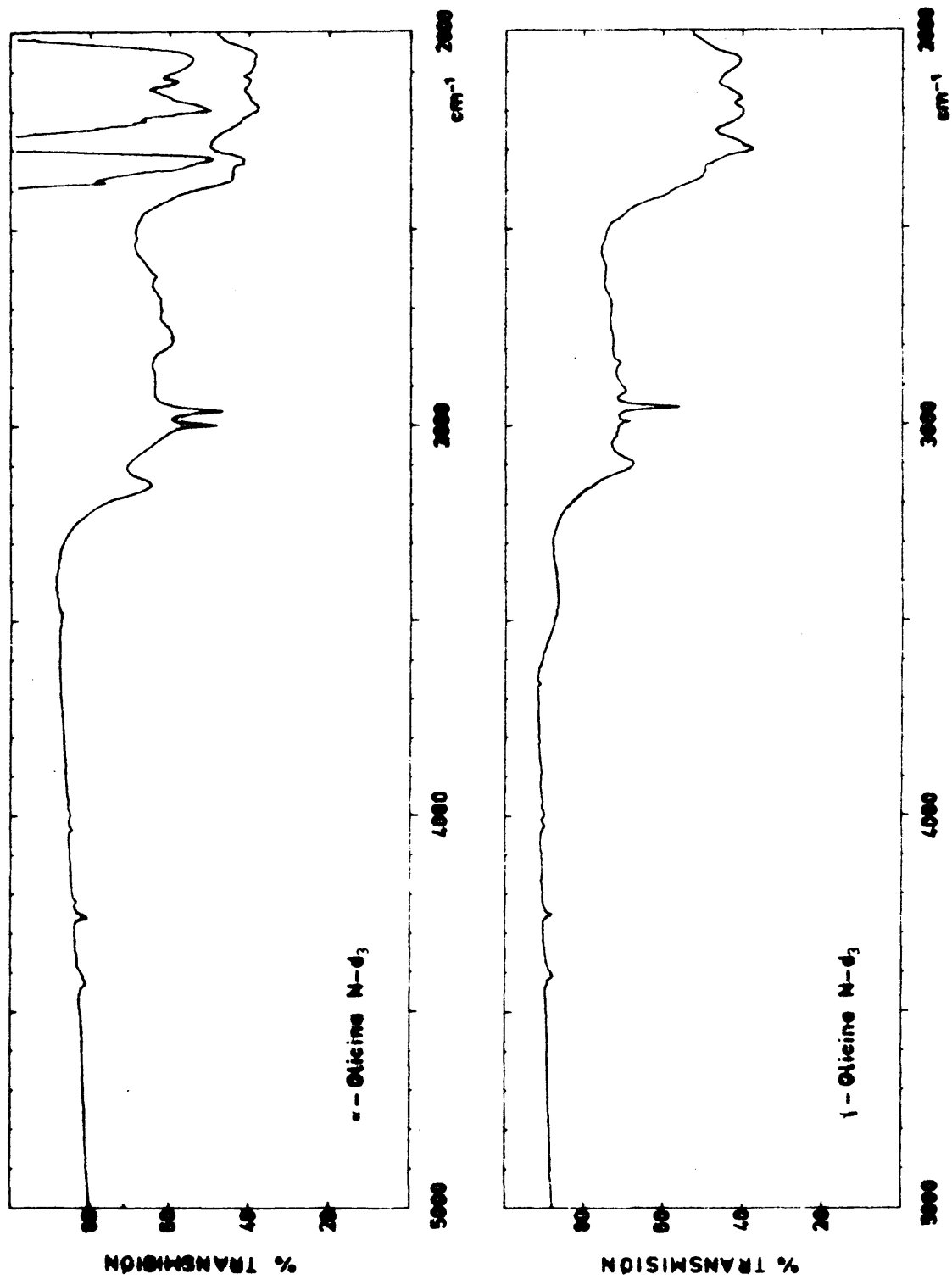


Fig. 9.- Espectros IR de α - y γ -glicina N-d₃ en comprimidos de KBr

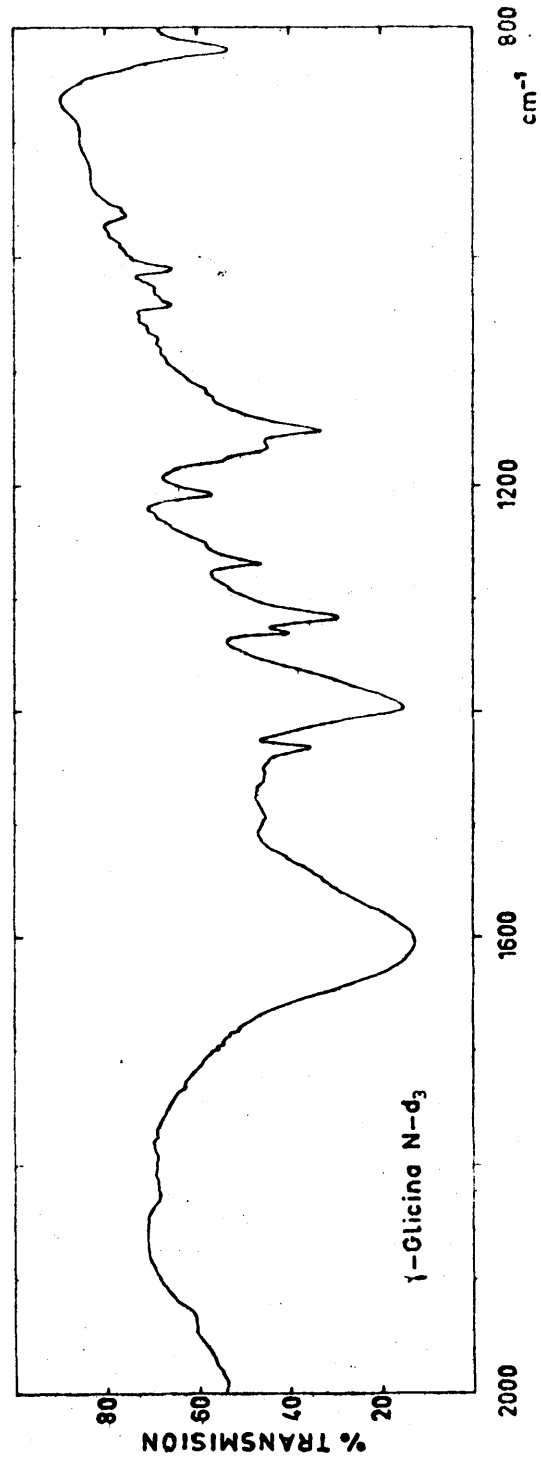
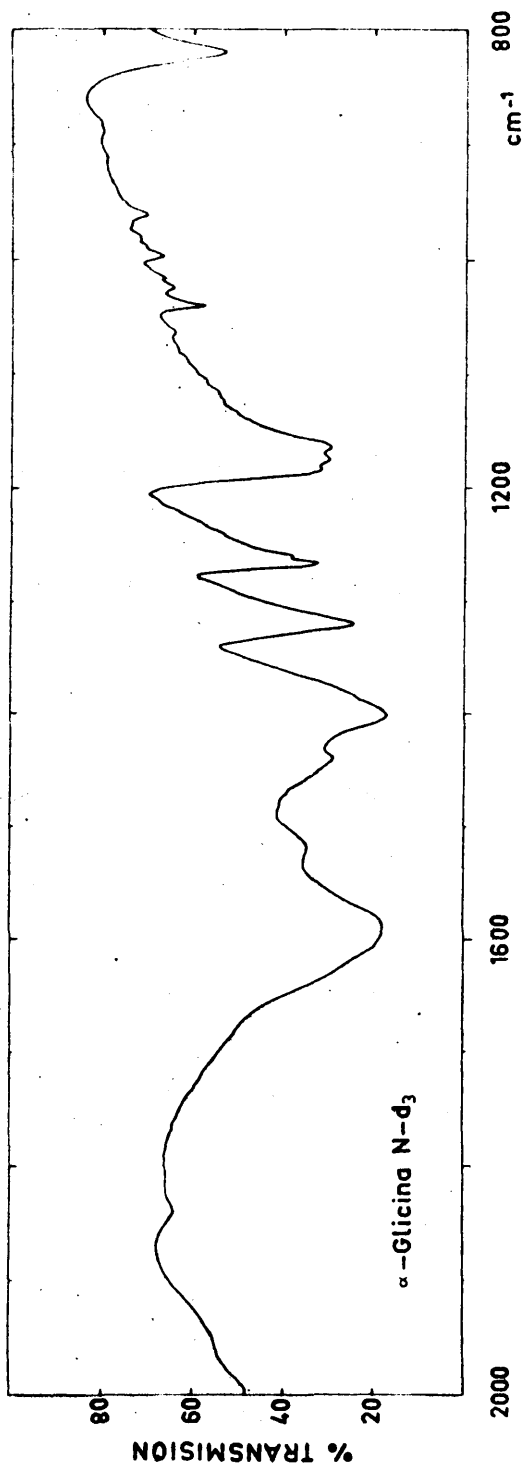


Fig. 10.- Espectros IR de α^- y γ^- glicina Nd₃ en comprimidos de KBr.

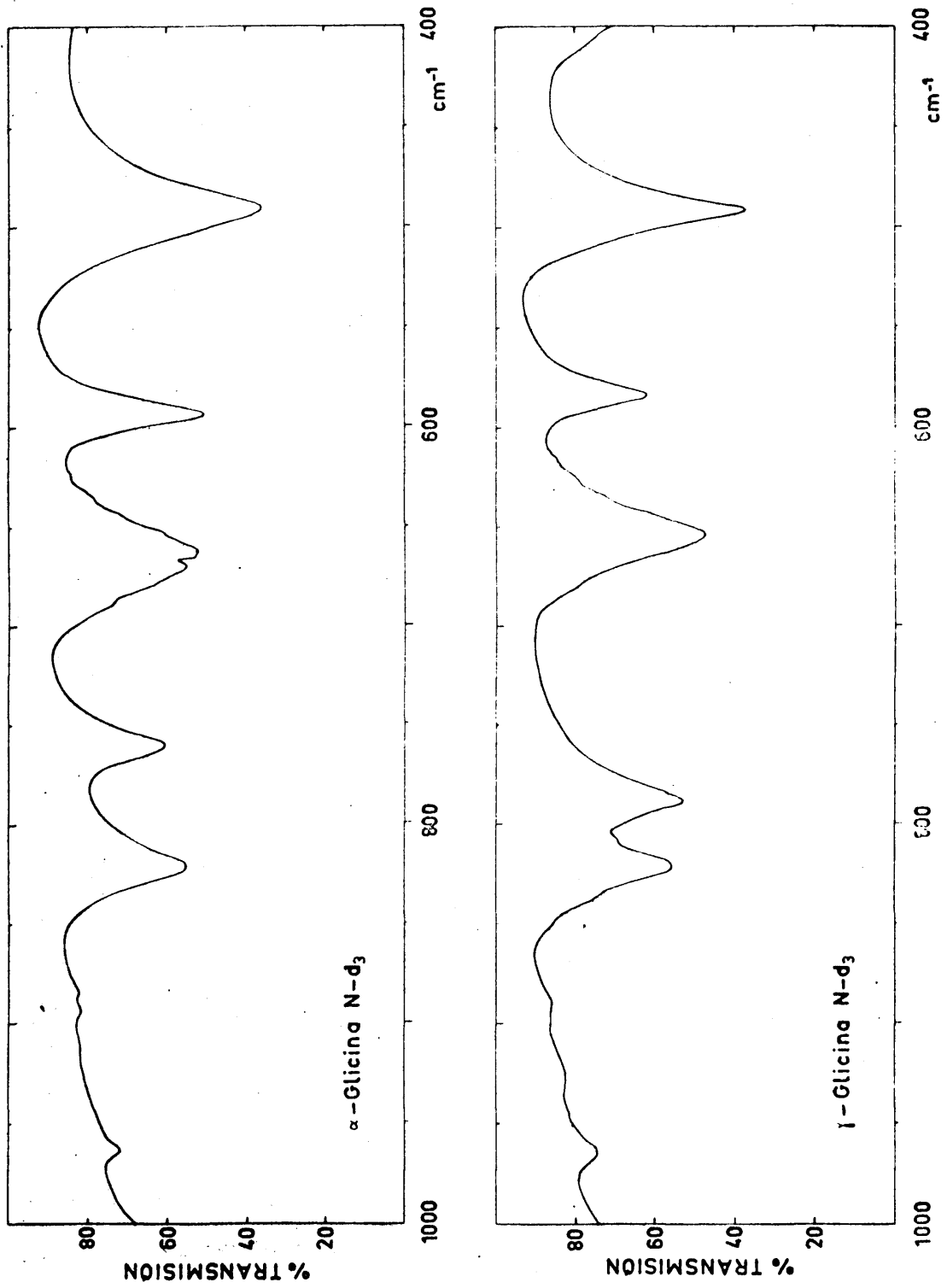


Fig. 11.- Espectros de α^- y γ^- glicina Nd₃ en comprimidos de KBr.

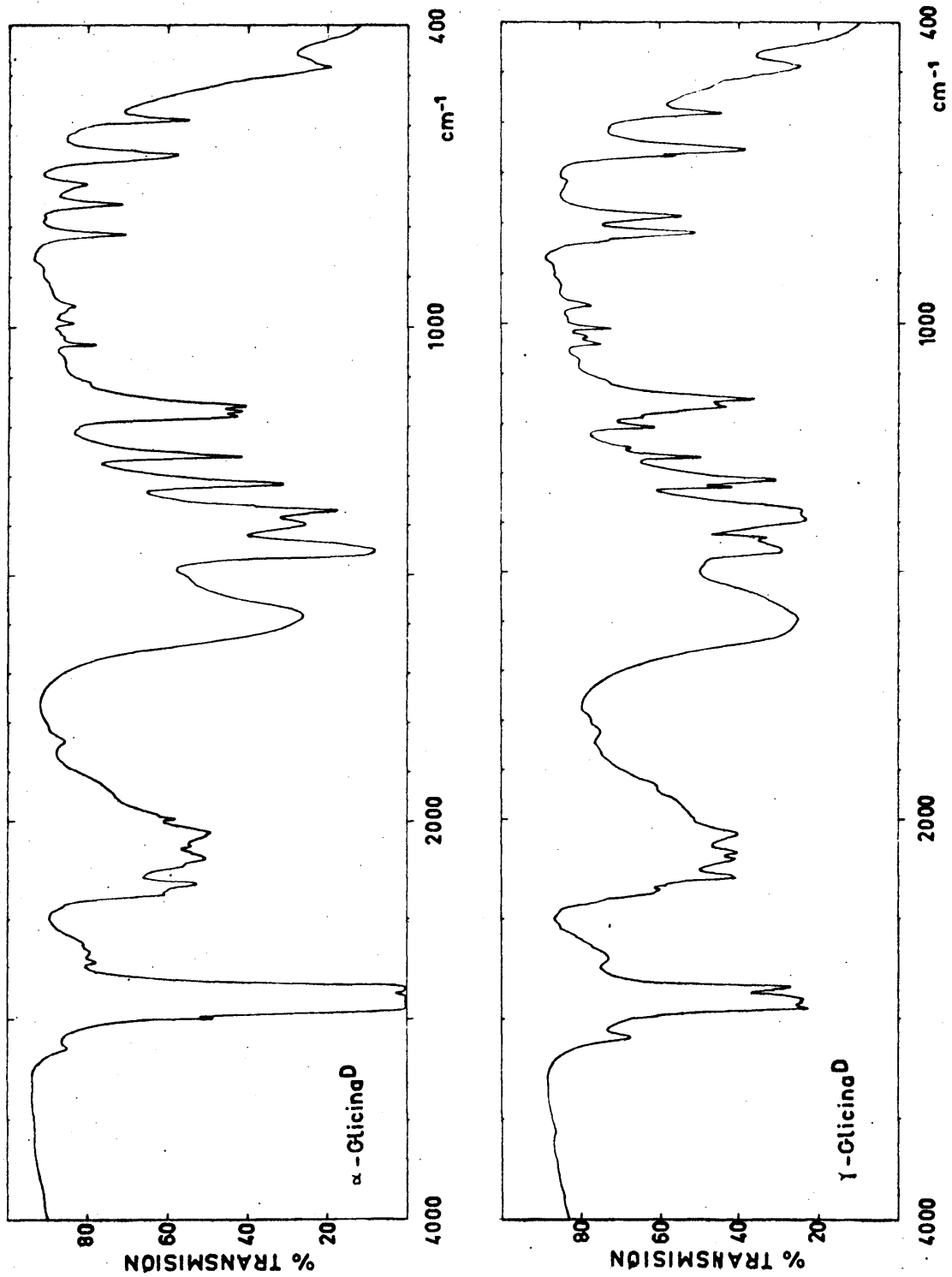


Fig. 12.- Espectros IR de α^- y γ^- glicina Nd3 en Nujol.

TABLA VIII

Frecuencias de α - y γ -glicinas Nd_3

α -Glicina Nd_3		γ -Glicina Nd_3		α -Glicina Nd_3		γ -Glicina Nd_3	
KBr	Nujol	KBr	Nujol	KBr	Nujol	KBr	Nujol
4431		4412		2070	2067	2084	2278
4372		4367		1997	1998	1995	1995
4262		4255		(1930)	(1930)	1931	1932
4223		4218		1840	1841	1928	1828
4041		4034					
4002		3999		1590	1589	1602	1600
3966		--		1517	--		
3490		3470		1440	--	1434	1434
				1404	1403	1398	1397
				--	--	1332	1332
3158	3156	3102	3102	1322	1321	1319	1317
				1269	1268	1271	1271
3005	3006	2996	--	1262	--	(1252)	(1252)
2967	--	2956	--	1186	1186	1210	1211
				1176	1176	1170	1171
2791	--	(2795)	--	1166	1165	1154	1154
2717	2718	--	--	1043	1043	1145	1046
2682	2675	(2690)	2700	--	--	(1030)	(1031)
2624	2626	(2607)	--	1000	1000	1013	1013
2527	(2530)	(2525)	--	963	964	967	968
				822	822	823	823
2383	2384	2373	2370	761	762	790	790
2332	2331	2311	2305	671	671		
2233	2234	2212	2210	664	664	656	657
2202	2200	2179	2178	594	593	585	584
2175	2172	--	--	492	491	493	493
2133	2135	--	--				

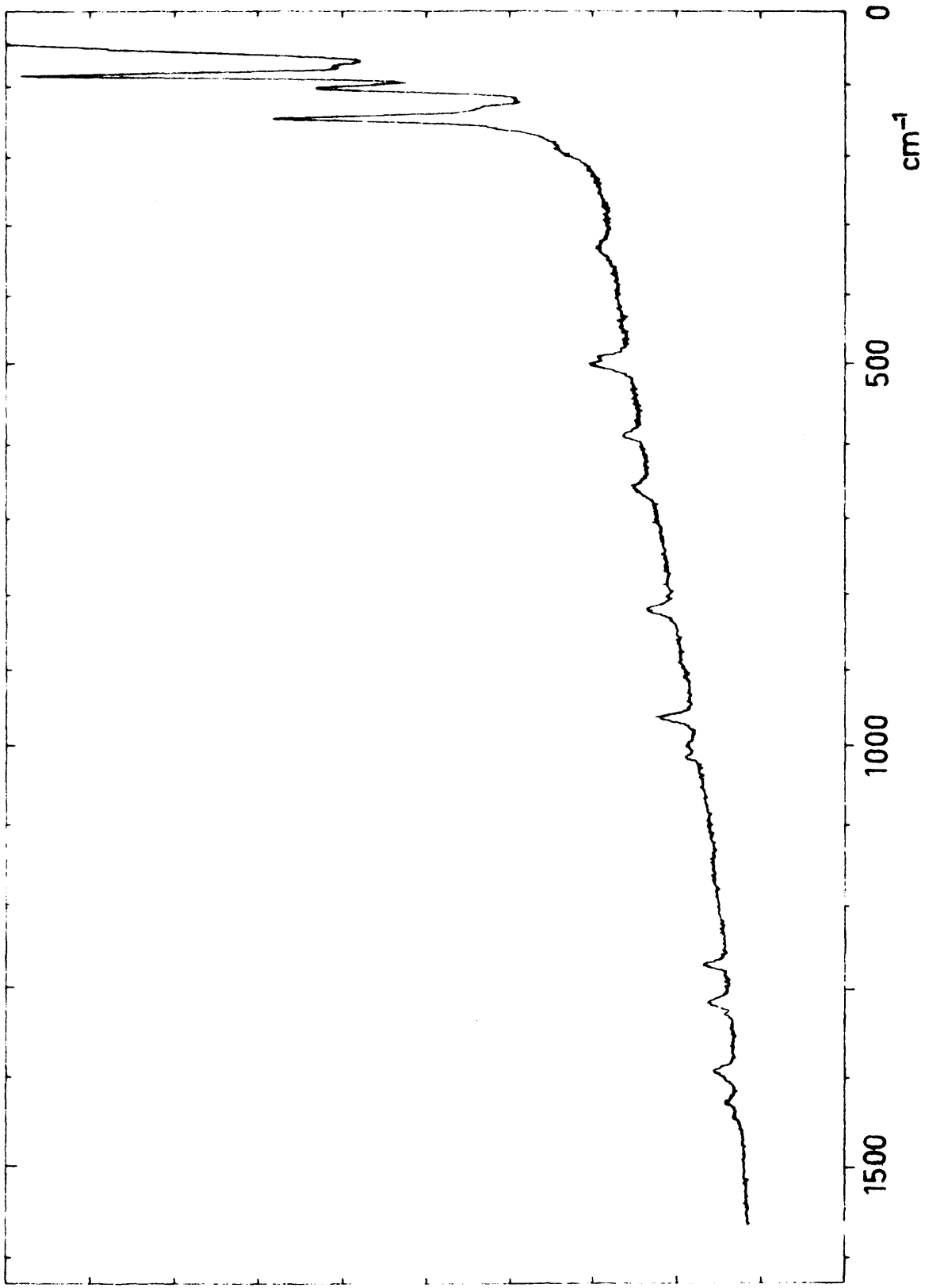


Fig. 13.- Espectro Raman de γ -glicina Nd_3

TABLA IX

Frecuencias del espectro Raman de γ -Glicina Nd_3

$\nu(\text{cm}^{-1})$	$I_{\text{rel.}}$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$I_{\text{rel.}}$
(1453)		492	(9)
1437	(4)	(483)	
(1410)		331	(3)
1398	(5)	198	(2)
1317	(6)	(180)	
1272	(6)	(166)	
1013	(2)	148	(35)
(998)		(129)	
964	(7)	103	(20)
823	(7)	85	(50)
660	(5)	71	(1)
588	(4)		

d) Espectros en el infrarrojo próximo

En la figura 14 están dados los espectros α -glicina normal, α -glicina Nd_3 y γ -glicina normal, obtenidos en comprimidos de KBr usando la técnica de la atenuación.

En cada espectro están representadas dos zonas cuyas condiciones de registro quedan descritas en la Tabla X

TABLA X

Sustancia	Zona espectral (cm^{-1})	Peso comp. (mg.)	Conc. (%)	Rendija espectral (cm^{-1})	Velocidad registro ($\text{cm}^{-1}/\text{min}$)	Atenua- ción (% T)
α -glicina	10000-6000	700	30	6-1	10	0,7
normal	7000-4000	550	10	2-1	10	3,0
γ -glicina	10000-5700	500	10	8-2	40	3
normal	7500-4200	500	10	2-1	40	4
α -glicina	10000-4500	585	17	8-2	30	1
Nd_3	5000-4000	250	10	2-1	30	8

Hasta el momento no se ha publicado ningún dato del espectro de glicina en esta zona.

En Tabla XI están dadas las frecuencias correspondientes.

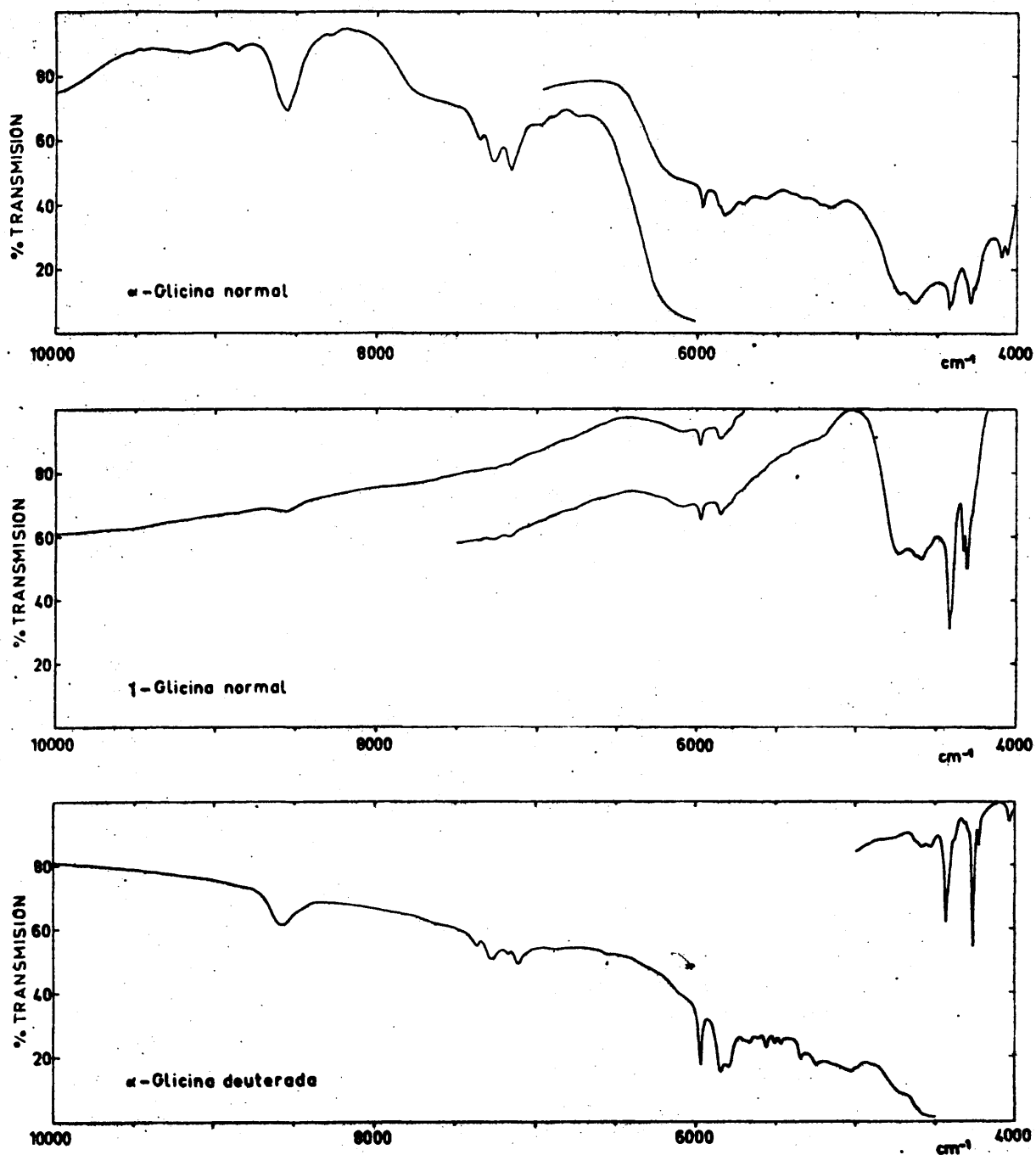


Fig. 14.- Espectros en IR próximo de α -glicina normal, γ -glicina normal y α -glicina D_3 en comprimidos de KBr.

TABLA XI

Frecuencias en IR próximo

α -Glicina	normal	γ -Glicina	normal	α -Glicina	Nd ₃
(9160)	--	--	4638	(8860)	5253
8870	4645	--	4600	8580	5022
8555	4435	8550	4420	7363	--
(7780)	4415	--	4400	7268	--
7365	(4380)	7365	--	(7170)	--
7280	--	7280	4330	7105	--
7165	4298	7170	4308	(6870)	4740
(6985)	4272	--	4280	(6550)	(4630)
(6980)	4105	--	--	5967	4585
6748	4070	--	--	5853	4225
(6180)	(4000)	6110	--	5788	4428
5976		5972		5695	(4375)
5832		5846		5662	(4313)
--		5780		5608	(4290)
5715		(5715)		5560	4260
5572		--		5502	4223
5165		(5185)		5464	4038
4740		4736		5342	

e) Espectros de glicina normal y glicina Nd₃ en disolución.

En la figura 15 están representados los espectros IR de disoluciones de glicina normal en agua y glicina Nd₃ en agua pesada en la región 3.500 - 800 cm⁻¹. Estos espectros han sido obtenidos con un espesor de célula de 15,8 micras, concentración de 200,02 g./l., rendija espectral de 1,5 cm⁻¹ y velocidad de 8,5 cm⁻¹/min. En la misma figura están dados los correspondientes espectros en la región de sobretonos (8.000 - 4.000 cm⁻¹). El espectro glicina normal fue obtenido con un espesor de célula de 278μ, una concentración a saturación (253 g/l.) y una rendija espectral de 1 cm⁻¹. El espectro de glicina Nd₃ con un espesor de célula de 846μ, una concentración de 200 g/l. y una rendija espectral de 1 cm⁻¹.

Han sido utilizadas células de espesor variable de la R.I.I.C. con ventanas de F₂Ba. La compensación ha sido muy crítica como quedó explicado en pág. 36 .

KIRSCHENBAUM (19) y GORE (20) han obtenido previamente espectros en disolución pero solamente en la región de 1.500 - 1.000 cm⁻¹. Por otra parte, están obtenidos sin compensación y debido a la gran absorción del agua proporcionan menor información que los nuestros.

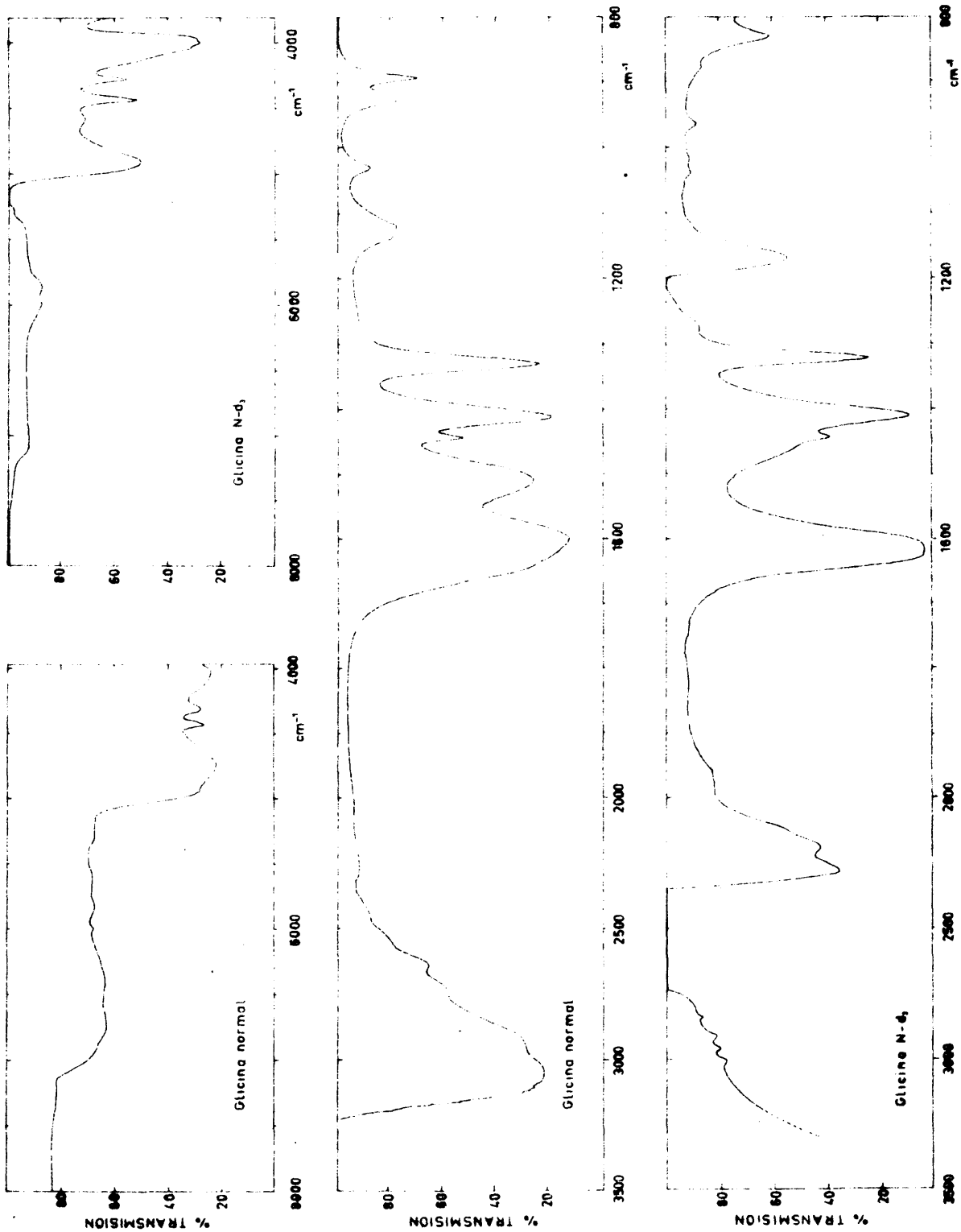


Fig. 15.- Espectros IR de glicina normal en disolución de H₂O y de glicina Nd₃ en disolución de D₂O

En la Tabla XII están dadas las frecuencias correspondientes.

TABLA XII

Frecuencias de Glicina normal y Nd₃ en disolución

Glicina	normal	Glicina	Nd ₃
6760	1508	(7065)	2202
6420		5982	(2129)
5994	1444	5856	(1958)
5834	1413	(5798)	1612
4748		(5680)	
4445	1332	(5560)	1442
4323		4900?	1412
4030	1132	4580	1322
3053	1121	4428	1273
2922	1032	4265	
2733	929	4042	
2647	896	4002	1169
2535		3962	
2442		3016	1041
(2263)		2970	1016
(2046)		2918	965
1598		2847	832
		2298	

f) Intensidades de glicina normal y Nd₃ en disolución de H₂O y D₂O.

i) Glicina normal en disolución acuosa:

Se ha medido la intensidad absoluta, Γ , definida anteriormente como,

$$\Gamma = \frac{1}{b.n} \int_{\nu_i}^{\nu_f} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right)_{\nu} d \ln \nu$$

de los espectros de glicina en disolución acuosa en la región de 3.200 - 800 cm⁻¹. Nos hemos limitado a esta zona porque por debajo de 800 cm⁻¹ la absorción del F₂Ba impide las medidas, y por encima de 3.200 cm⁻¹ no es posible la compensación del agua. Como se ha indicado en la técnica experimental, una de las mayores dificultades en las medidas estriba en la correcta compensación del agua, especialmente en la zona de alrededor de 1.600 cm⁻¹ y en el límite medido de 3.200 cm⁻¹ en donde las medidas pueden, por tanto, tener más errores.

Los espectros utilizados en estas medidas fueron obtenidos a partir de disoluciones de concentraciones conocidas, variando el espesor de la célula de referencia en cada caso. Se indica a continuación los valores de b.n. empleados, así como la concentración y los espesores de la célula.

Conc.	Cero célula	Lectura célula	Espesor real	b.n. 10^{-18}
(moles/l.)	(micras)	(micras)	(cm. 10^{-4})	(cm.molec/ml.)
2,001	196,5	205,5	9,0	1,09
2,001	196,5	204,5	8,0	0,97
2,001	196,5	203,5	7,0	0,85
2,665	171,7	174,5	2,8	0,45
2,665	171,6	179,0	7,3	1,17
2,665	154,2	180,0	25,8	4,14
2,665	154,2	180,0	25,8	4,14
2,665	154,2	175,0	20,8	3,34
2,665	154,2	175,0	20,8	3,34
2,665	154,2	170,0	15,8	2,53
2,665	154,2	165,0	10,8	1,73

El solapamiento de algunas bandas no hace posible un cálculo preciso de las intensidades de bandas aisladas, que es lo que nos interesa. Por ello se han delimitado intervalos de frecuencia bien definidos y tomados en mínimos de absorbancia, procurando que cada intervalo se corresponda con una banda.

Las áreas, $A = \int_{v_i}^{v_f} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) d \ln v$, se obtienen a partir de representaciones del tipo mostrado en la fig. 16 que corresponde al valor de b.n = $2,54 \cdot 10^{18}$. En esta figura están indicados los límites tomados en la integración. Los valores de las áreas, A, están dados en la

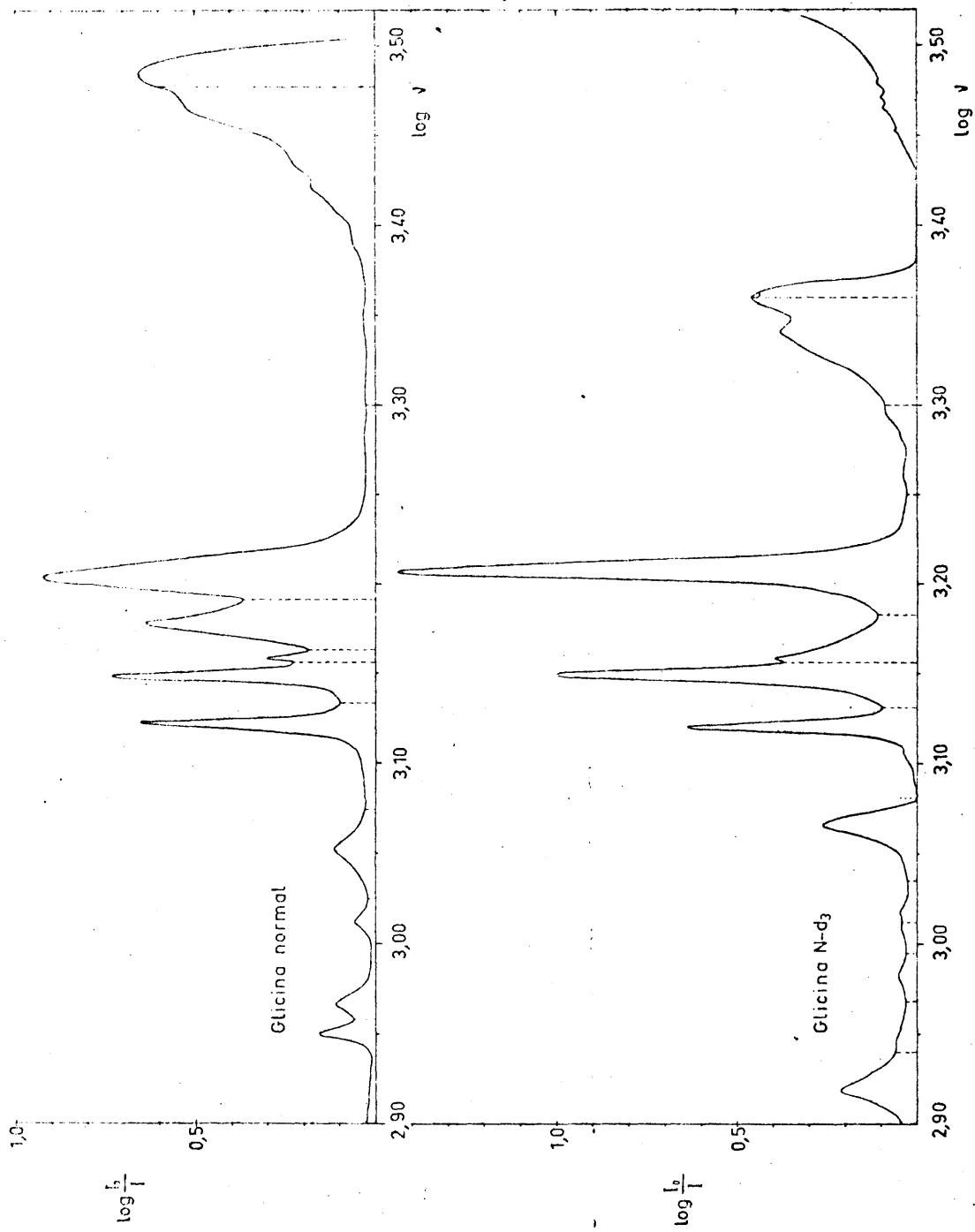


Fig. 16 Representación de $\log I_0/I$ frente a $\log V$ para glicina normal en disolución de H_2O y glicina $N-d_3$ en disolución de D_2O .

Tabla XIII, así como los valores inicial y final de la medida y el $\log v_i/v_f$ para cada valor de b.n.

En la Tabla XIV se indican los valores de las intensidades aparentes, Γ_B , el valor medio de dichas intensidades y la intensidad absoluta, Γ , del intervalo medido para cada valor de b.n.

En las figuras 17 y 18 están representados A y Γ_B frente a b.n. Los valores de Γ vienen determinados por la pendiente de las rectas en el gráfico de las Areas, A , y por la ordenada en el origen en el de las intensidades aparentes Γ_B .

Los valores de Γ obtenidos para las bandas fundamentales se dan en la Tabla XV así como la frecuencia de los máximos, las absorptividades molares y una estimación de la anchura media de las bandas. Estas estimaciones se han efectuado teniendo en cuenta la intensidad absoluta correspondiente a cada intervalo y la anchura media de la banda.

TABLA XIII

Valores de $(A = \int_{\nu_i}^{\nu_f} \ln(\frac{I_0}{I}) \nu \, d\nu) \cdot 10^2$ para glicina normal en disolución acuosa

región espectral		b.n 10^{-18} (cm. molec./ml)												
ν_i	ν_f	$\Delta \ln \nu$	0,45	0,85	0,97	1,09	1,17	1,73	2,53	3,33	3,33	3,33	4,14	4,14
800	908	0,058	0,37	0,66	0,70	0,74	0,80	1,12	1,90	2,09	2,30	2,77	2,95	
908	977	0,032	0,26	0,48	0,53	0,55	0,60	0,76	1,28	1,66	1,69	2,21	2,25	
977	1060	0,035	0,16	0,24	0,29	0,23	0,46	0,38	0,75	0,92	0,93	1,32	1,26	
1060	1190	0,050	0,30	0,63	0,69	0,74	0,89	1,03	1,85	2,41	2,43	3,38	3,31	
1190	1360	0,059	0,86	1,51	1,67	2,06	2,27	2,75	4,65	6,54	5,99	8,30	8,01	
1360	1430	0,022	0,82	1,53	1,71	2,04	2,09	2,76	4,44	5,93	5,97	7,73	7,49	
1430	1460	0,007	0,17	0,26	0,29	0,34	0,47	0,65	0,97	1,33	1,31	1,76	2,06	
1460	1550	0,027	1,23	2,11	2,33	2,68	2,99	4,31	6,57	8,77	8,92	10,66	10,64	
1550	2000	0,210	3,54	5,36	5,98	6,70	8,03	9,77	13,70	15,85	15,99	---	---	
2000	3000	0,177	2,90	---	5,47	---	---	---	14,63	18,53	---	22,86	---	
3000	3206	0,029	1,67	---	3,55	---	---	---	8,11	11,30	---	13,25	---	
800	977	0,090	0,66	1,14	1,24	1,29	1,43	1,83	3,07	3,75	3,99	4,99	5,38	
977	1190	0,085	0,49	0,87	0,99	0,98	1,41	1,38	2,61	3,35	3,38	4,70	4,56	
1190	2000	0,225	6,64	11,58	11,86	13,14	15,93	20,04	30,24	38,60	38,30	---	---	
800	2000	0,400	13,28	12,88	14,12	15,94	31,78	40,66	60,58	77,01	76,50	---	---	
2000	3206	0,206	4,60	---	9,02	---	---	---	22,74	29,83	---	36,11	---	

TABLA XIV

Intensidades aparentes ($\Gamma_B \cdot 10^{20}$) y absoluta ($\Gamma \cdot 10^{20}$) de glicina normal en disolución acuosa

región espectral		b.n. $\cdot 10^{-18}$											Valor Int.			
ν_i	ν_f	0,45	0,85	0,97	1,09	1,17	1,73	2,53	3,33	3,33	4,14	4,14	4,14	4,14	medio	abs.
800	908	0,82	0,78	0,72	0,68	0,68	0,64	0,75	0,63	0,69	0,67	0,71	0,71	0,71	0,71	0,69
908	977	0,58	0,56	0,55	0,50	0,51	0,44	0,51	0,50	0,51	0,53	0,54	0,54	0,52	0,51	0,51
977	1060	0,36	0,28	0,30	0,21	0,39	0,22	0,30	0,28	0,28	0,32	0,30	0,30	0,29	0,30	0,30
1060	1190	0,67	0,74	0,71	0,68	0,76	0,60	0,73	0,72	0,73	0,82	0,80	0,80	0,72	0,76	0,76
1190	1360	1,91	1,78	1,72	1,89	1,94	1,59	1,84	1,96	1,80	2,00	1,93	1,93	1,85	1,88	1,88
1360	1430	1,82	1,80	1,76	1,87	1,79	1,60	1,75	1,78	1,79	1,87	1,81	1,81	1,78	1,74	1,74
1430	1460	0,38	0,31	0,30	0,31	0,40	0,38	0,38	0,39	0,39	0,43	0,50	0,50	0,38	0,36	0,36
1460	1550	2,73	2,48	2,40	2,46	2,56	2,49	2,60	2,63	2,68	2,57	2,64	2,64	2,57	2,57	2,57
1550	2000	7,87	6,31	6,16	6,15	6,86	5,65	5,42	4,76	4,80	---	---	---	6,00	5,60	5,60
2000	3000	6,44	---	5,64	---	---	---	5,78	5,56	---	5,52	---	---	5,79	5,76	5,76
3000	3206	3,71	---	3,66	---	---	---	3,20	3,39	---	3,20	---	---	3,43	3,40	3,40
800	977	1,47	1,34	1,28	1,18	1,22	1,06	1,21	1,13	1,20	1,21	1,30	1,30	1,23	1,22	1,22
977	1190	1,09	1,02	1,02	0,90	1,21	0,80	1,03	1,01	1,02	1,14	1,10	1,10	1,03	1,05	1,05
1190	2000	14,75	13,62	12,22	12,06	13,61	11,56	11,95	11,59	11,50	---	---	---	12,54	13,6	13,6
2000	3300	10,22	---	9,30	---	---	---	8,98	8,96	---	8,72	---	---	9,23	9,4	9,4

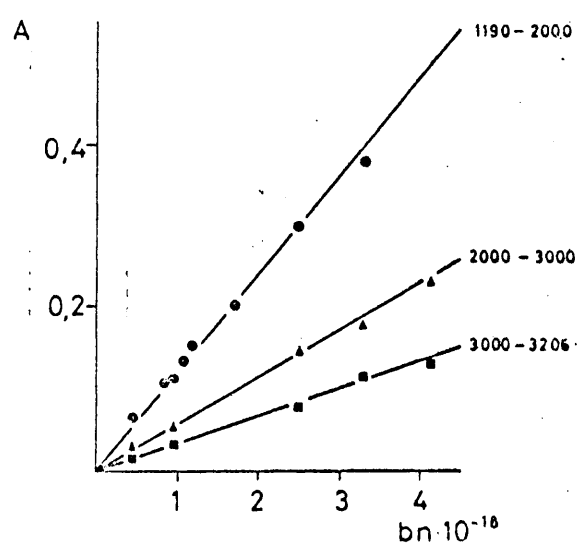
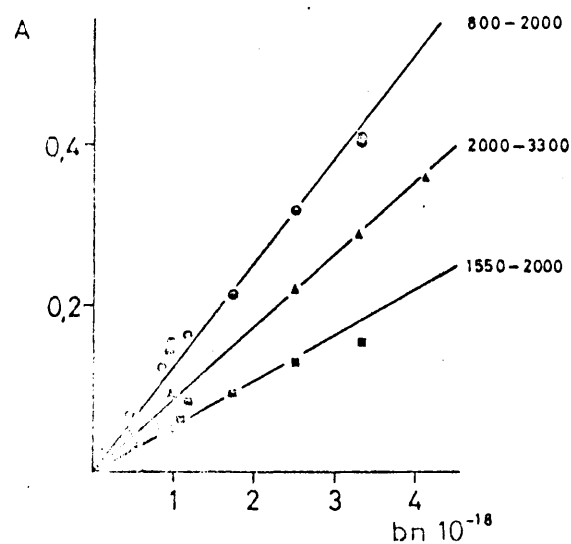
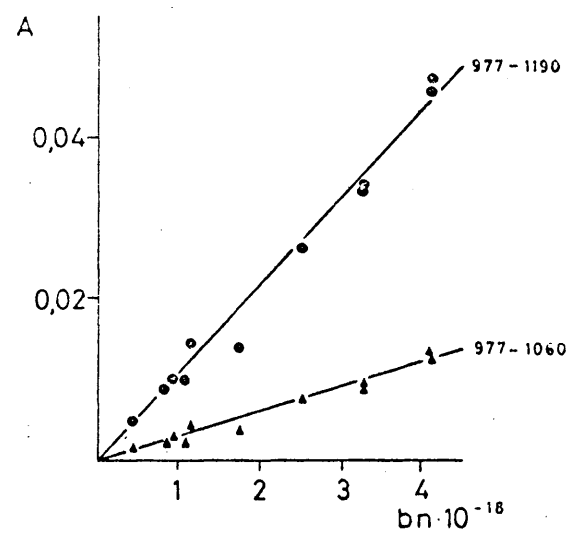
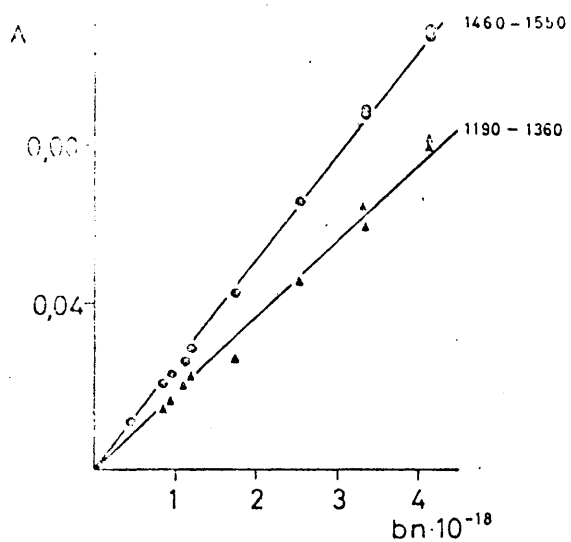
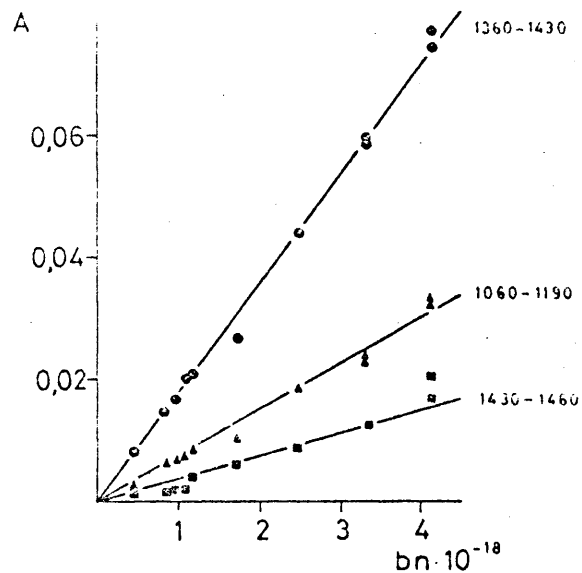
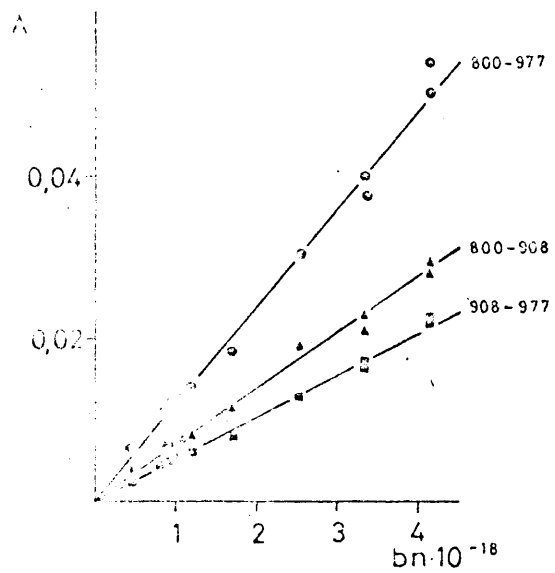


Fig. 17 Representación de $A = \int (\ln I_0/I) d(\ln v)$ frente a $b \cdot n$ para glicina normal en disolución acuosa.

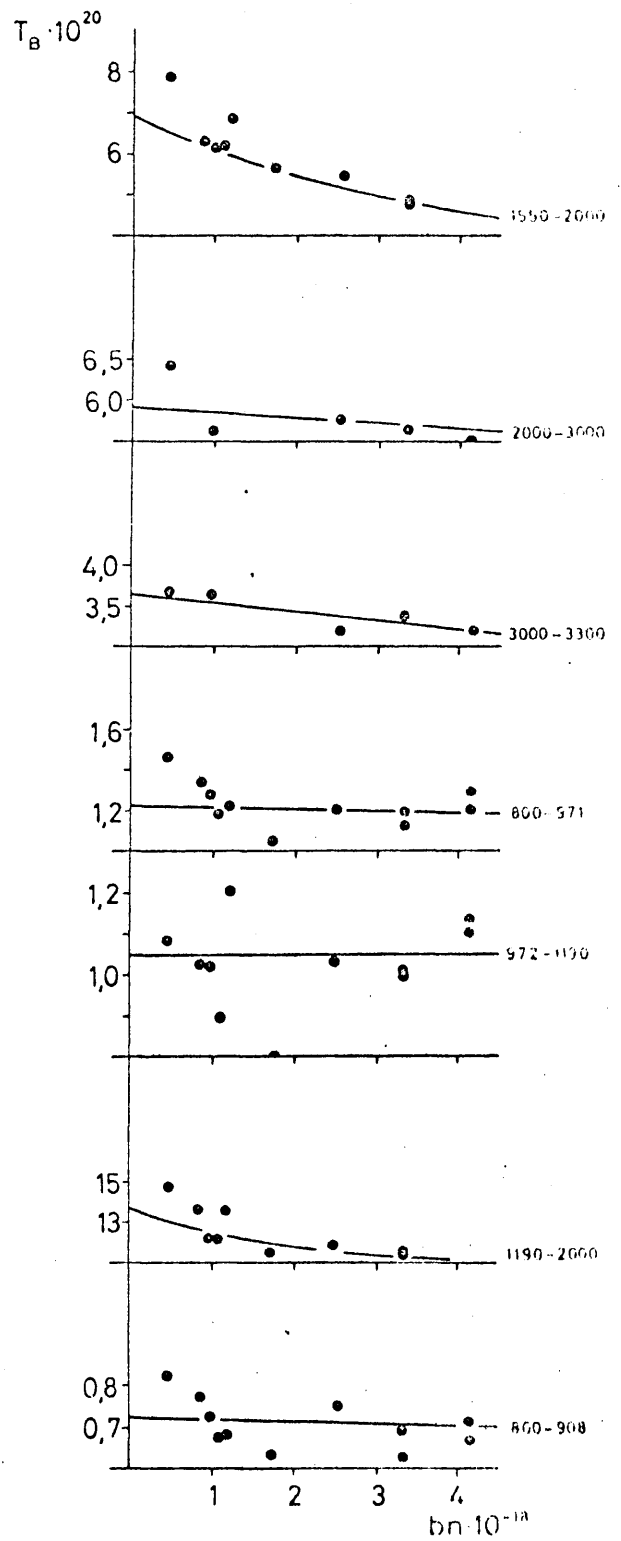
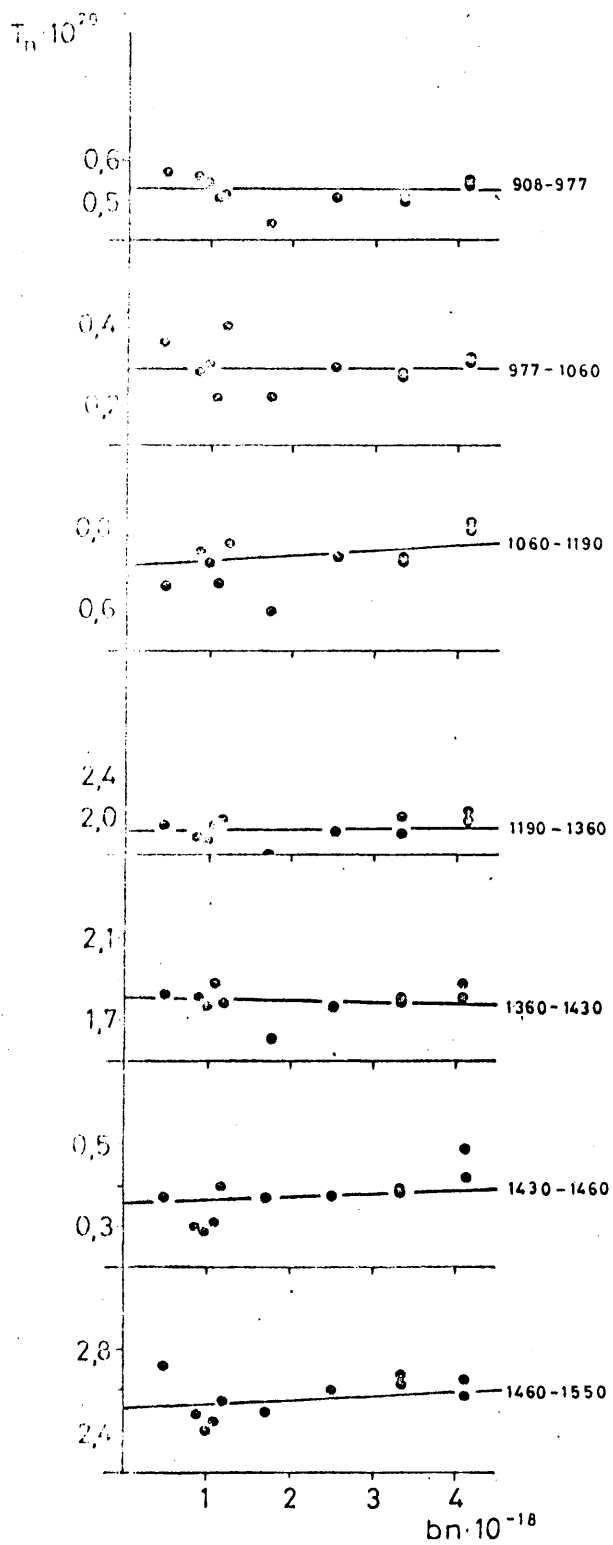


Fig. 18 Representación de Intensidades aparentes (T_n) frente a bn para glicina normal en disolución acuosa.

TABLA XV

Absortividad molar, anchura media e intensidad absoluta de bandas fundamentales de glicina normal en disolución acuosa

ν max. (cm^{-1})	ϵ ($1 \cdot \text{cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)	$\Delta \frac{1}{2} \nu$ (cm.)	$\Gamma \cdot 10^{20}$ ($\text{cm}^2 \text{ molec.}^{-1}$)
3053	138	195	3,60
2922	110	225	3,90
1598	230	84	5,75
1508	140	66	2,30
1444	45	(25)	0,45
1413	175	26	1,80
1332	160	22	1,75
1132	12	(30)	0,30
1121	17	(40)	0,50
1032	14	24	0,32
929	26	28	0,53
896	36	18	0,68

ii) Glicina Nd_3 en disolución de agua pesada

Se ha medido la intensidad absoluta, I , de la glicina Nd_3 en disolución de agua pesada en la región 3.200-800 cm^{-1} . Se indica a continuación los valores de b.n., así como la concentración y espesores de la célula.

Conc.	Cero célula	Lectura célula	Espesor real	b.n. 10^{-18}
(moles/l.)	(micras)	(micras)	(cm. 10^{-4})	(cm.molec/ml.)
2,665	154,2	170	15,8	2,54
2,665	154,2	170	15,8	2,54
2,665	154,2	177	22,8	3,66
2,665	154,2	180	25,8	4,14

Las áreas, A , se obtienen a partir de representaciones del tipo mostrada en la figura 16 que corresponde al valor de $b.n = 2,54 \cdot 10^{18}$. Se indica en la figura los límites tomados en la integración. Los valores de las áreas, A , están dados en la Tabla XVI, así como los valores inicial y final de la medida y el $\log v_i/v_f$ para cada valor de b.n. La absorción continua originada en gran parte por la fuerte banda hacia 3.400 cm^{-1} del H_2O , que está presente como impureza en la muestra, hace que los valores de las áreas para la

zona espectral $2.692 - 3.311 \text{ cm}^{-1}$, no sean los obtenidos directamente de las representaciones del tipo de la figura 16, sino que corresponden a una estimación de lo que absorbe la glicina descontando lo que se supone que absorbe el agua.

En la Tabla XVII se indican los valores de las intensidades aparentes, Γ_B , el valor medio de dichas intensidades y la intensidad absoluta, Γ , del intervalo medido para cada valor de b.n.

En la figura 19 están representados los valores de A frente a b.n. Los valores de Γ vienen determinados por la pendiente de las rectas.

Los valores de Γ obtenidos para las bandas fundamentales se dan en la Tabla XVIII, así como la frecuencia de los máximos, las absortividades molares y una estimación de la anchura media de las bandas. Estas estimaciones se han efectuado teniendo en cuenta la intensidad absoluta correspondiente a cada intervalo y la anchura media de la banda.

TABLA XVI

Valores de $(A = \int_{\nu_i}^{\nu_f} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right)_{\nu} d \ln \nu) \cdot 10^2$ para glicina en Nd_3 en disolución de D_2O

región espectral			b.n . 10^{-18} (cm.molec./ml.)			
ν_i	ν_f	$\Delta \ln \nu$	2,54	2,54	3,66	4,14
800	871	0,040	2,65	2,64	3,94	4,24
871	829	0,028	0,71	0,69	0,99	1,01
929	988,5	0,027	0,58	0,56	0,83	0,88
988,5	1030	0,017	0,33	0,34	0,50	0,53
1030	1085	0,023	0,42	0,44	0,63	0,68
1085	1205	0,046	2,56	2,66	3,92	4,13
1205	1350	0,049	3,54	3,17	5,03	6,11
1350	1434	0,026	5,94	6,04	7,47	9,28
1434	1521	0,026	3,02	2,75	4,40	3,82
1521	1778	0,068	11,9	12,83	17,29	--
1778	1995	0,050	1,27	1,32	1,96	2,22
1995	2243	0,059	8,27	8,40	11,30	13,26
2243	2399	0,020	2,51	2,51	3,62	4,10
2692	3311	0,090	1,37	--	--	1,80
800	1205	0,181	7,29	7,34	10,84	11,41
1205	1778	0,169	14,92	15,58	21,69	--
1778	2399	0,030	12,05	12,23	16,88	19,58

TABLA XVII

Intensidades aparentes ($\Gamma_B \cdot 10^{20}$) y absoluta ($\Gamma \cdot 10^{20}$)
de glicina Nd_3 en disolución de D_2O

región espectral		b.n . 10^{-18}				Valor medio	Int. abs.
ν_i	ν_f	2,54	2,54	3,66	4,14		
800	871	1,04	1,04	1,08	1,02	1,05	1,08
871	829	0,28	0,27	0,27	0,24	0,27	0,25
929	988,5	0,23	0,22	0,23	0,21	0,22	0,22
988,5	1030	0,13	0,13	0,14	0,13	0,13	0,13
1030	1085	0,17	0,17	0,17	0,16	0,17	0,17
1085	1205	1,01	1,05	1,07	1,00	1,03	1,05
1205	1350	1,39	1,25	1,37	1,48	1,37	1,38
1350	1434	2,34	2,38	2,04	2,24	2,25	2,26
1434	1521	1,19	1,08	1,20	0,92	1,10	1,10
1521	1778	4,69	5,05	4,72	--	4,82	4,74
1778	1995	0,50	0,52	0,54	0,54	0,52	0,53
1995	2243	3,26	3,31	3,09	3,20	3,17	3,20
2243	2399	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
2700	3300	0,54	--	--	0,43	0,49	0,48
800	1205	2,87	2,89	2,96	2,76	2,87	2,96
1205	1778	5,87	6,13	5,93	--	5,98	6,06
1778	2399	4,74	4,81	4,28	4,73	4,64	4,85

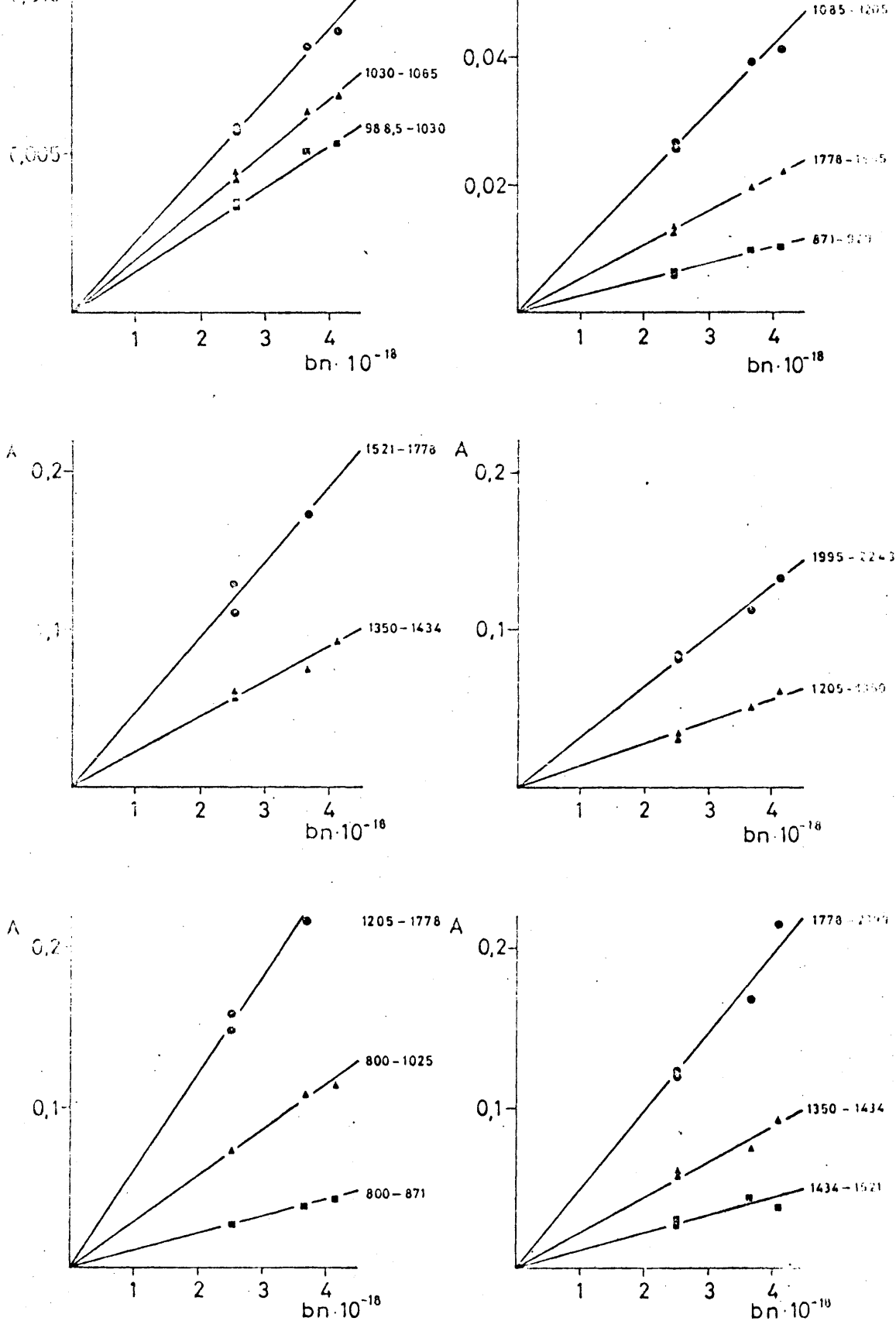


Fig. 19 Representación de $A = \int (\ln I_0/I) \nu d(\ln \nu)$ frente a $b \cdot n$ para glicina Nd_3 en disolución de D_2O .

TABLA XVIII

Absortividad molar, anchura media e intensidad absoluta de
bandas fundamentales de glicina Nd₃ en disolución de D₂O

ν max. (cm ⁻¹)	ϵ (1.cm ⁻¹ mol. ⁻¹)	$\Delta \frac{1}{2} \nu$ (cm.)	$\Gamma \cdot 10^{20}$ (cm ² molec. ⁻¹)
3016	--	--	(0,15)
2970	--	--	(0,12)
2298	104	120	2,10
2202	85	180	2,20
1612	342	48	4,90
1442	47	26	0,60
1412	247	29	2,40
1322	152	18	1,35
1273	13	37	0,25
1169	66	39	1,15
1041	13	33	0,18
1016	12	27	0,15
965	14	33	0,25
832	52	30	1,05

g) Intensidades de glicina normal y Nd_3 en comprimidos de KBr.

i) Glicina normal

Se ha medido la intensidad absoluta, I , de glicina normal en comprimidos de KBr en la región $5.000 - 400 \text{ cm}^{-1}$.

Se hicieron pruebas previas ensayando distintas concentraciones glicina/KBr para determinar la más apropiada. Para ello se obtuvieron espectros de 1 mg. de glicina en comprimidos de 100, 200, 300, 400, 500, 600 y 700 mg de KBr.

Los espectros fueron compensados con comprimidos de igual peso de KBr. Los comprimidos de KBr presentaron una $T = 85\%$ (absorbancia = 0,0706) que aumentaba muy ligeramente con el peso del mismo.

Absorbancia comprimido de 700 mg. = 0,0706

Absorbancia comprimido de 200 mg. = 0,0635

lo que demuestra una pérdida de transmisión principalmente localizada en la superficie del comprimido y una pérdida pequeña debida a dispersión en el medio. Los espectros coinciden con desviaciones máximas del 10% en la absorción tendiendo a presentar menor absorción cuanto menor peso tenía el comprimido.

Para realizar las medidas se decidió una concentración de glicina/KBr = 1% que parecía, por estas pruebas efectuadas, la más adecuada.

Se indica a continuación los valores de b.n y los pesos de los comprimidos utilizados en las medidas.

Peso comprimido (mg)	b.n . 10^{-18} (cm.molec./ml.)
66,1	4,0
127,3	7,7
249,4	15,2
498,3	30,3

Las áreas, A, se obtienen a partir de representaciones del tipo mostrado en la figura 20 que corresponden a valores de b.n = $7,7 \cdot 10^{18}$ y $15,2 \cdot 10^{18}$. Los valores de las áreas están dados en la Tabla XIX, así como los valores inicial y final de la medida y el $\log v_i/v_f$ para cada valor de b.n.

En la Tabla XX se indican los valores de las intensidades aparentes, r_B , el valor medio de dichas intensidades y la intensidad absoluta, r , del intervalo medido para ca-

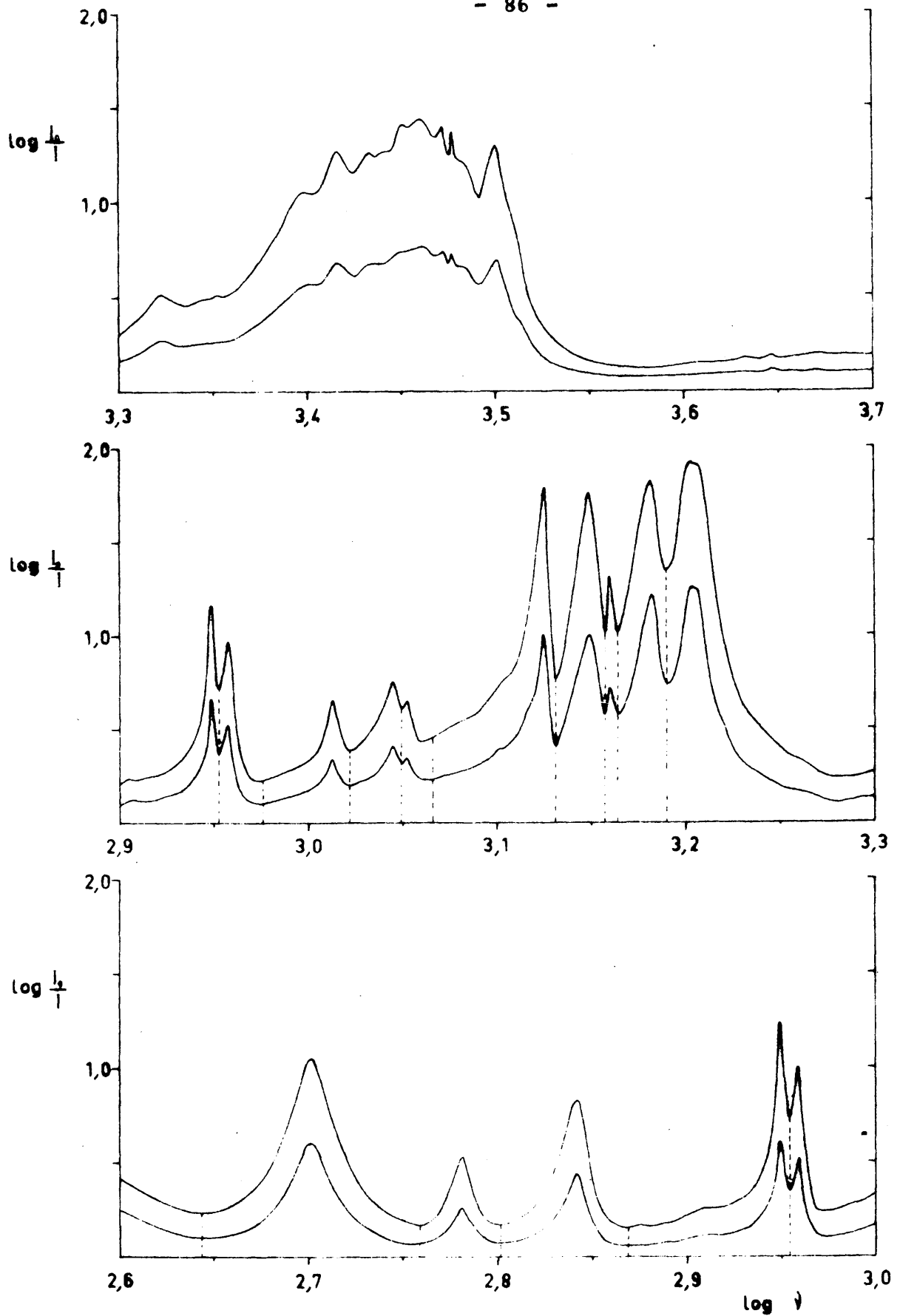


Fig. 20.- Representación de $\log I_0/I$ frente a $\log \nu$ para glicina normal en comprimidos de KBr

TABLA XIX

Valores de $(A = \int_{\nu_i}^{\nu_f} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right)_{\nu} d \ln \nu) \cdot 10^2$ para glicid

na normal en comprimidos de KBr

región espectral			b.n . 10 ⁻¹⁸			
ν_i	ν_f	$\Delta \ln \nu$	4,0	7,7	15,2	30,3
400	400	0,043	--	3,29	6,26	11,98
440	574	0,084	--	12,89	25,40	48,26
574	633	0,042	--	3,07	6,36	12,51
633	740	0,068	--	5,83	11,93	23,17
740	901	0,085	--	6,89	13,84	26,52
901	1000	0,045	--	4,50	8,85	17,50
400	1000	0,400	--	37,28	74,25	139,70
800	896	0,052	2,65	5,35	10,55	19,57
896	946	0,013	1,48	2,75	5,81	10,76
946	1050	0,045	2,07	4,19	8,32	15,64
1050	1120	0,028	1,96	3,71	7,64	13,52
1120	1150	0,017	0,79	1,69	2,97	6,15
1150	1350	0,065	8,11	15,54	30,76	--
1350	1430	0,026	5,57	9,97	19,62	--
1430	1457	0,006	1,06	2,12	4,19	--
1457	1550	0,026	6,84	12,36	24,39	--
1550	2000	0,210	11,72	22,06	43,49	--
2000	2239	0,050	3,58	6,63	12,46	--
2239	2261	0,075	8,75	18,35	35,38	--
2261	3548	0,125	17,90	34,47	65,61	--
3548	5000	0,150	4,37	6,05	12,73	--
400	800	0,301	26,62	53,24	102,87	--
800	946	0,076	4,34	8,17	16,65	30,70
946	1150	0,090	4,77	9,76	19,30	35,58
1150	2000	0,234	32,88	61,89	122,51	--
2000	5000	0,399	34,94	66,3	124,18	--

TABLA XX

Intensidades aparentes ($\Gamma_B \cdot 10^{20}$) y absoluta ($\Gamma \cdot 10^{20}$) de
glicina normal en comprimidos de KBr

región espectral		b.n. $\cdot 10^{-18}$				Valor medio	Int. abs.
ν_i	ν_f	4,0	7,7	15,2	30,3		
400	440	--	0,43	0,41	0,39	0,41	0,41
440	574	--	1,67	1,66	1,59	1,64	1,61
574	633	--	0,40	0,42	0,41	0,41	0,41
633	740	--	0,76	0,78	0,76	0,76	0,76
740	901	--	0,89	0,91	0,87	0,89	0,88
901	1000	--	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58
400	1000	--	4,84	4,88	4,61	4,77	--
800	896	0,66	0,69	0,69	0,64	0,67	0,68
896	946	0,37	0,35	0,38	0,35	0,36	0,36
946	1050	0,52	0,54	0,54	0,52	0,53	0,53
1050	1120	0,49	0,48	0,50	0,45	0,48	0,46
1120	1150	0,20	0,22	0,19	0,20	0,20	0,20
1150	1350	2,03	2,02	2,02	--	2,02	2,02
1350	1430	1,39	1,29	1,29	--	1,32	1,30
1430	1457	0,26	0,27	0,27	--	0,27	0,27
1457	1550	1,71	1,60	1,60	--	1,63	1,61
1550	2000	2,93	2,86	2,85	--	2,88	2,86
2000	2239	0,89	0,86	0,82	--	0,86	0,86
2239	2261	2,19	2,38	2,33	--	2,30	2,30
2261	3548	4,47	4,48	4,32	--	4,33	4,33
3548	5000	1,09	0,78	0,84	--	0,90	0,90
400	800	--	3,44	3,45	3,35	3,41	3,41
800	946	1,08	1,06	1,09	1,01	1,06	--
946	1150	1,19	1,27	1,26	1,17	1,22	--
1150	2000	8,22	8,03	8,04	--	8,10	--
2000	5000	8,74	8,61	8,19	--	8,51	--

da valor de b.n.

En la figura 21 están representados los valores de A frente a b.n. Los valores de Γ vienen determinados por la pendiente de las rectas.

Los valores de Γ , obtenidos para las bandas fundamentales se dan en la Tabla XXI, así como la frecuencia de los máximos, ν máx., las absorptividades molares, ϵ , y una estimación media de las bandas, $\Delta \frac{1}{2} \nu$.

ii) Glicina Nd_3

Se ha medido la intensidad absoluta, Γ de glicina Nd_3 en comprimidos de KBr en la región $5.000 - 400 \text{ cm}^{-1}$.

Se indica a continuación los valores de b.n y los pesos de los comprimidos utilizados en la medida.

Peso comprimido (mg)	b.n . 10^{-18} (cm.molec./ml)
131,5	8,0
253,0	15,3

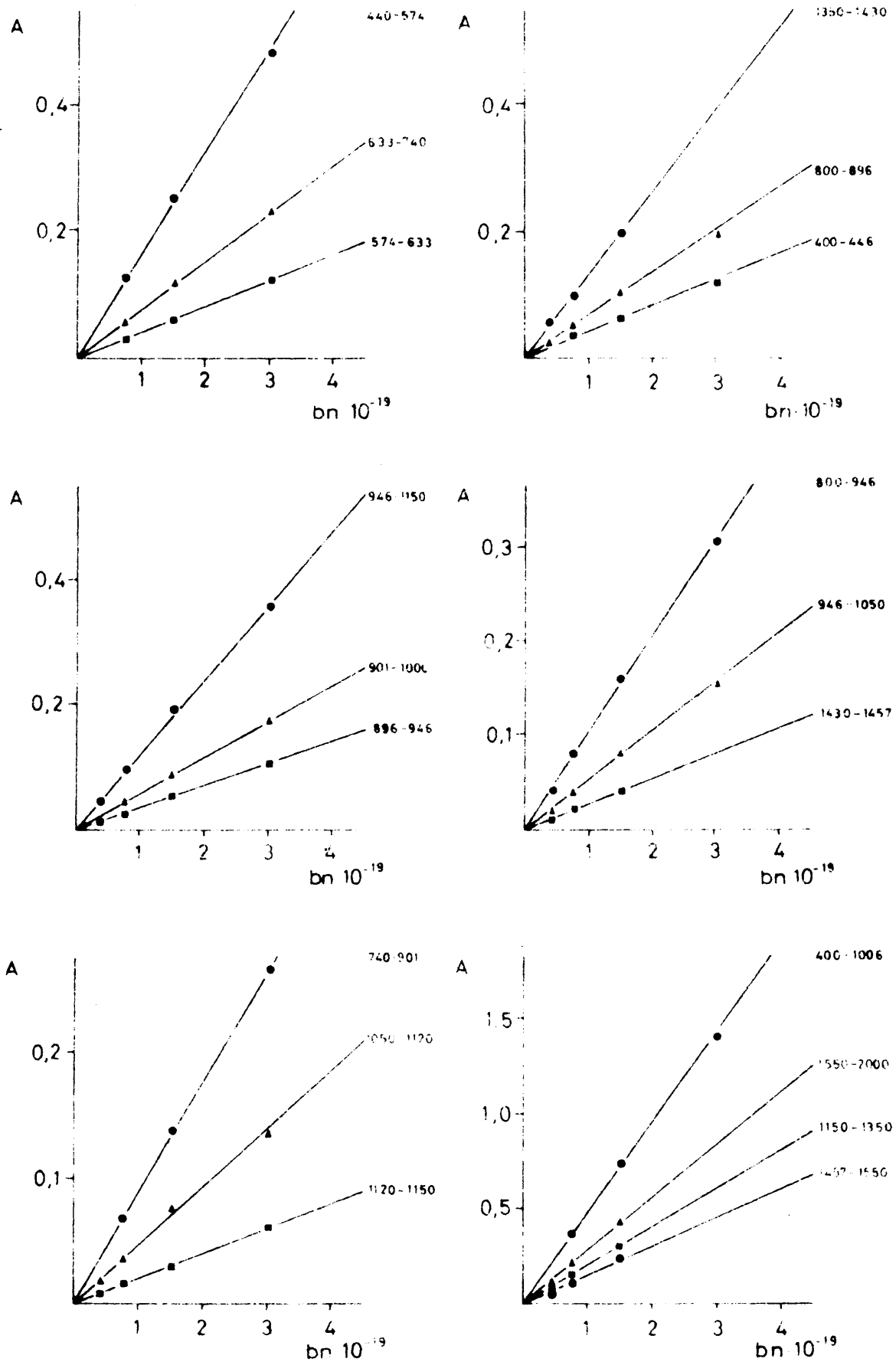


Fig. 21.- Representación de $A = f(\ln I_0/I) \cdot d(\ln \nu)$ frente a $b \cdot n$ para glicina normal en comprimidos de KBr

TABLA XXI

Absortividad molar, anchura media e intensidad absoluta de
bandas fundamentales de glicina normal en comprimidos de KBr

ν máx. (cm^{-1})	ϵ ($1. \text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$)	$\Delta \frac{1}{2} \nu$ (cm.)	$\Gamma : 10^{20}$ ($\text{cm}^2 \text{molec.}^{-1}$)
bandas de 3166 a 2519	--	(800)	5,62
1612 1588	92	85	2,85
1525 1513 1503	86	65	1,60
1444	31	26	0,35
1413 (1384)	70	54	1,30
1334	67	28	1,00
1312	17	26	0,30
1130	20	32	0,25
1111	28	40	0,50
1033	25	28	0,40
910	39	17	0,50
892	45	16	0,70
696	34	28	0,78
607	20	23	0,41
504	47	38	1,62

Las áreas, A , se han obtenido a partir de la representación mostrada en la figura 22. Los valores de las áreas están dados en la Tabla XXII, así como los valores inicial y final de la medida y el $\log v_i/v_f$ para cada valor de b.n.

En la Tabla XXIII se indican los valores de las intensidades aparentes, Γ_B , el valor medio de dichas intensidades y la intensidad absoluta, Γ , del intervalo medido para cada valor de b.n.

En la figura 23 están representados los valores de A frente a b.n.

Los valores de Γ obtenidos para las bandas fundamentales se dan en la Tabla XXIV, así como la frecuencia de los máximos, ν máx., las absorptividades molares, ϵ , y una estimación media de las bandas, $\Delta \frac{1}{2} \nu$.

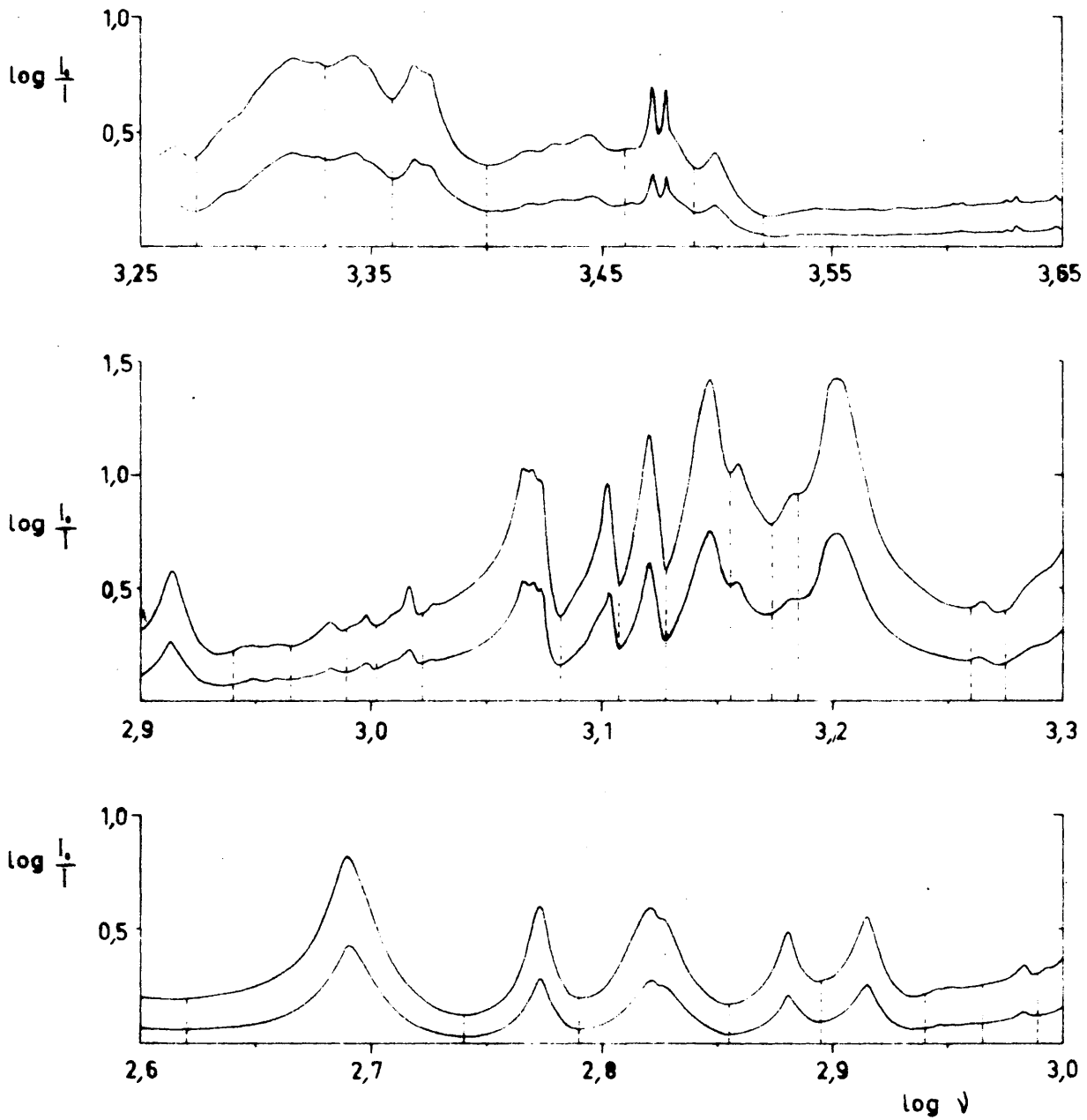


Fig. 22.- Representación de $\log \frac{I_0}{I}$ frente a $\log \nu$ para glicina Nd_3 en comprimidos de KBr

TABLA XXII

Valores de $(A = \int_{\nu_i}^{\nu_f} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right)_{\nu} d \ln \nu) \cdot 10^2$ para glicina Nd_3 en comprimidos de KBr

región espectral			b.n . 10^{-18}	
ν_i	ν_f	$A \ln \nu$	8,0	15,3
400	417	0,020	0,76	1,48
417	550	0,120	10,31	18,65
550	617	0,050	2,92	5,97
617	716	0,065	4,83	9,65
716	785	0,040	2,23	4,66
785	871	0,045	3,22	6,51
871	922	0,025	1,30	2,45
922	975	0,024	1,62	3,05
975	1005	0,013	1,05	2,00
1005	1052	0,020	1,95	3,61
1052	1208	0,060	9,62	18,46
1208	1279	0,025	3,98	7,33
1279	1340	0,020	4,14	8,06
1340	1429	0,028	7,87	14,18
1429	1493	0,019	4,43	8,66
1493	1531	0,011	2,51	4,70
1531	1820	0,075	15,19	29,44
1820	1884	0,015	1,39	2,78
1884	1995	0,025	3,18	6,30
1995	2138	0,030	6,17	11,53
2138	2286	0,029	5,74	10,97
2286	2512	0,041	5,98	11,37
2512	2884	0,060	6,14	11,77
2884	3090	0,030	3,50	6,68
3090	3311	0,030	1,78	3,50
3311	5000	0,180	7,16	12,41

TABLA XXIII

Intensidades aparentes ($\Gamma_B \cdot 10^{20}$) y absoluta ($\Gamma \cdot 10^{20}$)
de glicina Nd_3 en comprimidos de KBr

región espectral		b.n . 10^{-18}		Valor medio	Int. abs.
ν_i	ν_f	8,0	15,3		
400	417	0,10	0,10	0,10	0,10
417	550	1,29	1,22	1,25	1,25
550	617	0,37	0,39	0,38	0,39
617	716	0,60	0,63	0,62	0,61
716	785	0,28	0,30	0,29	0,29
785	871	0,40	0,43	0,41	0,42
871	922	0,16	0,16	0,16	0,17
922	975	0,20	0,20	0,20	0,21
975	1005	0,13	0,13	0,13	0,13
1005	1052	0,24	0,24	0,24	0,24
1052	1208	1,20	1,21	1,20	1,20
1208	1279	0,50	0,48	0,49	0,48
1279	1340	0,52	0,53	0,52	0,52
1340	1429	0,98	0,93	0,96	0,95
1429	1493	0,55	0,57	0,56	0,56
1493	1531	0,31	0,31	0,31	0,31
1531	1820	1,90	1,92	1,91	1,90
1820	1884	0,17	0,18	0,18	0,18
1884	1995	0,40	0,41	0,40	0,41
1995	2138	0,77	0,75	0,76	0,77
2138	2286	0,72	0,72	0,72	0,71
2286	2512	0,75	0,74	0,75	0,74
2512	2884	0,77	0,77	0,77	0,76
2884	3090	0,44	0,44	0,44	0,43
3090	3311	0,22	0,23	0,23	0,23
3311	5000	0,90	0,81	0,85	0,84
400	1052	3,77	3,80	3,79	--
1052	1820	5,97	5,94	5,95	--
1820	2512	2,81	2,81	2,81	--
2512	5000	2,32	2,25	2,28	--

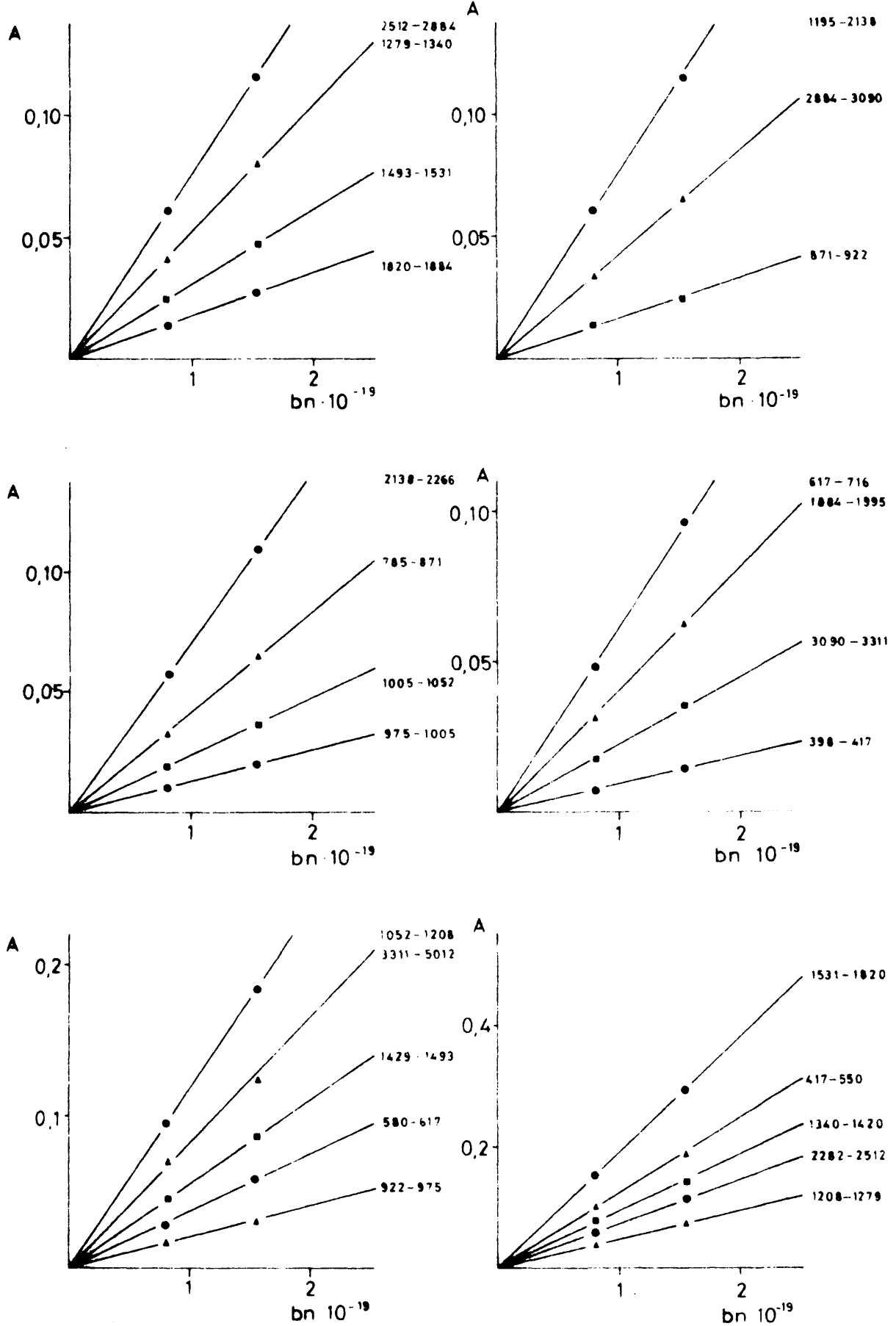


Fig. 23.- Representación de $A = \int (\ln I_0/I)_{\nu} d(\ln \nu)$ frente a $b.n$ para glicina Nd_3 en comprimidos de KBr

TABLA XXIV

Absortividad molar, anchura media e intensidad absoluta de bandas fundamentales de glicina Nd₃ en comprimidos de KBr

ν máx. (cm ⁻¹)	ϵ (l. cm ⁻¹ mol ⁻¹)	$\Delta \frac{1}{2} \nu$ (cm.)	$\Gamma \cdot 10^{20}$ (cm ² molec. ⁻¹)
3005	13	25	0,12
2967	16	35	0,18
bandas de 2383 a 1997	--	480	3,45*
1590	54	130	2,20
1440	19	(40)	0,40
1404	53	62	1,15
1322	43	41	0,55
1269	34	35	0,45
1262 1186 1176	41	72	1,20
1043	17	(25)	0,26
1000	13	35	0,15
963	11	35	0,20
822	20	31	0,42
761	16	26	0,30
671 664	21	42	0,62
594	22	18	0,39
492	32	32	1,25

* Incluye intensidad de zona 2000 - 3400 cm⁻¹, exceptuadas bandas a 3005 y 2967 cm⁻¹.

A. FRECUENCIAS

a) Características de los espectros de α y γ -glicina

En este estudio se han obtenido espectros de dos formas cristalinas de glicina: la forma α , que es la más estable y la forma γ . En estado cristalino la glicina se presenta como un ión doble ($\text{NH}_3^+ - \text{CH}_2 - \text{CO}_2^-$); cada uno de estos iones, considerados aislados, no tienen ningún elemento de simetría, es decir el grupo de simetría local es la identidad. Sin embargo, en ambos cristales, los átomos H-N-C-CO₂ están aproximadamente en un plano, que constituiría un plano de simetría y que llamaremos plano de la molécula (a este plano de la molécula le designaremos por ab y a la dirección perpendicular por c). En consecuencia el ión aislado tiene aproximadamente simetría $m(\text{Cs})$ y los 24 modos de vibración pueden clasificarse en 16 vibraciones en el plano (tipo A') que principalmente hacen variar las componentes η_a , η_b del momento dipolar α_{aa} , α_{bb} , α_{cc} y α_{ab} de la polarizabilidad y 8 vibraciones fuera del plano (tipo A''), que principalmente hacen variar las componentes η_c del momento dipolar y α_{ac} y α_{bc} de la polarizabilidad.

i) Estructura cristalina de la glicina

La α -glicina cristaliza (23) en el grupo espacial monoclinico P_{21}/n (C_{2h}^{24}) caracterizado por un eje helicoidal binario, un plano diagonal de deslizamiento y un centro de simetría. La celdilla unidad contiene cuatro moléculas. La estructura está

constituída por capas moleculares formadas por puentes de hidrógeno que están unidos entre sí por otros puentes de hidrógeno dando lugar así a la red tridimensional. El grupo factor es isomorfo con el grupo puntual $2/m$ en notación internacional (C_{2h} notación de Schoenflies). El plano de la molécula coincide en el plano $m_z(xy)$ del cristal.

La γ -glicina cristaliza (24) en el grupo espacial hexagonal P_{31} o P_{32} , caracterizadas por un eje terciario helicoidal. La celdilla unidad contiene tres moléculas. La estructura consiste en cadenas moleculares formadas por puentes de hidrógeno que están unidas entre sí por otros puentes de hidrógeno laterales dando así lugar a la red tridimensional. El grupo factor es isomorfo con el grupo puntual 3 (notación internacional, notación de Schoenflies C_3). (25). En γ -glicina el eje carbono-carbono de la molécula coincide aproximadamente con el eje terciario z del cristal, es decir, este eje está contenido en el plano ab de la molécula.

ii) Clasificación de los modos de vibración de glicina cristalina.

En este estudio nos limitaremos a considerar los modos de vibración del cristal totalmente simétricos a las traslaciones puesto que en principio son los que dan origen al espectro IR. y Raman. En tabla XXV y XXVI está dada la clasificación de estos modos según las especies del grupo factor

tor y según su carácter de modos internos de vibración i , vibraciones rotacionales R' (libraciones) y vibraciones traslacionales T' , respectivamente para α -glicina y γ -glicina. En estas tablas también están dados los caracteres de las representaciones de las vibraciones rotacionales y traslacionales $\chi(T')$ y $\chi(R')$.

TABLA XXV

Distribución de los modos normales de α -glicina cristalizada

<u>Grupo factor</u>					<u>modos normales</u>				<u>Actividad espectral</u>	
$2/m$	E	2_z	m_z	l	n	T'	R'	i	IR	RAMAN
A_g	1	1	1	1	30	3	3	24	α_{xx}	α_{yy} α_{zz} α_{xy}
B_g	1	-1	-1	1	30	3	3	24		α_{yz} α_{xz}
A_u	1	1	-1	-1	30	2	3	24	M_z	
B_u	1	-1	1	-1	30	1	3	24	M_y M_x	

$$\chi(T') 9 \quad 1 \quad -1 \quad 3$$

$$\chi(R') 12 \quad 0 \quad 0 \quad 0$$

T' : modos traslacionales

R' : modos rotacionales

n : modos normales totales

i : vibraciones internas

TABLA XXVI

Distribución de los modos normales de γ -glicina cristalizada

Grupo factor				Modos normales				Actividad espectral				
E	3_z	3_z^2		n	T'	R'	i	IR	RAMAN			
A	1	1	1	30	2	3	24	M_z	α_{zz}	$(\alpha_{xx} + \alpha_{yy})$		
E	1	ϵ	ϵ^2	30	2	3	24	M_x		$(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})$		
	1	ϵ^2	ϵ					M_y	α_{xy}	α_{yz}	α_{zx}	

$$\chi(T') \quad 6 \quad 0 \quad 0$$

$$\chi(R') \quad 9 \quad 0 \quad 0$$

n: modos normales totales

T': traslaciones

R': rotacionales

i: vibracionales internos, donde $\epsilon = \exp(2\pi i/3)$

E : comprende dos representaciones irreducibles complejas, para magnitudes de interés físico se comporta como una especie doble degenerada.

iii) Vibraciones normales de α -glicina.

De acuerdo con la Tabla XXV la α -glicina tiene 120 modos normales que se clasifican en tres traslaciones, 60 vibraciones activas en RAMAN y 57 activas en IR. Las vibra

ciones activas en RAMAN son 24 vibraciones internas de la especie A_g , 24 vibraciones internas de la especie B_g y 12 vibraciones reticulares. Las vibraciones activas en IR son 24 vibraciones internas de la especie A_u , 24 vibraciones internas de la especie B_u y 9 vibraciones reticulares. La molécula aislada tiene 24 modos de vibración que coinciden con los modos de vibración internos de cada una de las especies de simetría, de forma que a cada modo de vibración de la molécula aislada se corresponde dos bandas del espectro IR del cristal y dos bandas en el espectro RAMAN. Las frecuencias del espectro IR y RAMAN en general no coincidirán. Considerando que la molécula tiene un plano de simetría el espectro se simplifica pues de la tabla XXV y teniendo en cuenta que dicho plano es perpendicular a z, se tienen las siguientes reglas de selección:

IR { vibraciones en el plano: activas solo en especie B_u
 vibraciones fuera del plano: activas solo en especie A_u

RAMAN { vibraciones en el plano: activas solo en especie A_g
 vibraciones fuera del plano: activas sólo en especie B_g

Como consecuencia de lo anterior hay que esperar que cada vibración normal de la molécula aislada no se corresponda

con más de una banda fuerte del espectro IR del cristal ni con más de una banda fuerte del espectro RAMAN, que por otra parte apareceran a frecuencias diferentes.

iv) Vibraciones normales de γ -glicina.

La Tabla XXVI nos indica que la γ -glicina tiene 60 modos que se clasifican en dos traslaciones (una de ellas doblemente degenerada) y 58 vibraciones que son activas tanto en IR como en RAMAN, de las cuales 10 son vibraciones reticulares, 24 vibraciones internas pertenecientes a la especie A y 24 vibraciones internas doblemente degeneradas pertenecientes a la especie E. Al igual que en α -glicina cada uno de los 24 modos de vibración de la molécula aislada se corresponden con dos bandas del espectro IR del cristal y dos bandas en el espectro RAMAN. Sin embargo en γ -glicina las frecuencias de las bandas en los espectros IR y RAMAN deben coincidir exactamente puesto que están originadas por las mismas vibraciones. Considerando el plano de simetría de la molécula, de la Tabla XXVI y habida cuenta de que dicho plano contiene el eje z se tienen las siguientes reglas de selección:

IR {
 { Vibraciones en el plano { según z: Activa especie A
 { perpendicular a z: Activa especie E
 { Vibraciones fuera del plano perpendicular a z: Activa especie E

RAMAN {
 { Vibraciones en el plano { según z: Activa especie A
 { perpendicular a z: Activa especie E
 { Vibraciones fuera del plano perpendicular a z: Activa especie E

Como consecuencia de esta regla de selección hay que esperar que cada una de las vibraciones fuera del plano de la molécula aislada no se corresponda con más de una banda fuerte del espectro IR o del espectro RAMAN del cristal, que por otra parte aparecieran a la misma frecuencia. Por el contrario, las vibraciones en el plano pueden corresponderse con un doblete de bandas fuertes, tanto en IR como en RAMAN.

b) Determinación de los modos de vibración internos y externos

El primer problema en el análisis del espectro de vibración de glicina consiste en determinar cuales son las vibraciones internas fundamentales en los cristales y como

se corresponden con las vibraciones fundamentales de la molécula aislada. Estamos por tanto interesados en determinar: a) qué bandas del espectro del cristal se corresponden a modos de vibración internos y cuáles son las correspondientes a vibraciones reticulares, b) qué bandas del cristal se corresponden a bandas desdobladas de la molécula simple, c) finalmente es también interesante evaluar el grado de acoplamiento que tienen las vibraciones reticulares con las vibraciones internas a fin de determinar en qué grado estas últimas vibraciones son equivalentes a las vibraciones de la molécula libre.

La forma más directa de efectuar un estudio de este tipo es la comparación de los espectros de glicina cristalizadas con los espectros IR y RAMAN de glicina en disolución. En efecto, en principio los espectros en disolución se corresponderían con el hipotético espectro de la molécula aislada y el análisis sería inmediato. Sin embargo, hay que resaltar que el espectro de vibración de la glicina disuelta puede diferenciarse en algunos aspectos del que originaría una molécula libre con la estructura que tiene el cristal. Estas variaciones son originadas a) por tener diferente simetría, b) simplemente porque en el espectro de disolución una banda experimental englobe las bandas correspondientes a dos o más modos de vibración.

Las variaciones en el espectro originadas por las cau-

sas arriba señaladas no pueden ser previstas pues la estructura de la glicina en disolución no se conoce. Tiene interés considerar la posibilidad de que en disolución haya libre rotación alrededor del enlace N-C, en cuyo caso la banda de torsión de este enlace no aparecería pero además la simetría del grupo $-NH_3^+ : 3m(C_{3v})$, originaría el que dos bandas asociadas con las tensiones y flexiones de los enlaces N-H apareciesen degeneradas. En disolución acuosa, único disolvente apropiado, el grupo NH_3^+ forma fuertes enlaces de hidrógeno, y realmente no es de esperar una rotación de este grupo rigurosamente libre, sin embargo, si puede pensarse que la variación de la energía potencial sea mucho menor que en el cristal y el efecto en el espectro observable será equivalente. Finalmente también la facilidad de la torsión alrededor del enlace C-C puede ser muy afectada en disolución y la banda correspondiente puede desaparecer o desplazarse a frecuencias tan bajas que no sea observado.

Lo arriba expuesto hace que el estudio comparativo de los espectros de los cristales y de las disoluciones sea delicado e insuficiente por lo cual lo complementaremos con un examen de las diferencias entre los espectros IR y RAMAN de las glicinas en estado cristalino.

La mayor dificultad de este análisis consiste en determinar si las bandas que aparecen desdobladas en los espec

tros de glicina en estado cristalino respecto a los espectros en disolución, corresponden al mismo modo de vibración de la molécula libre, o a modos internos diferentes, cuyas bandas aparecen englobadas en el espectro de disolución. Esto puede suceder por tener la molécula otra geometría o simplemente porque en disolución las bandas son más anchas y no se resuelve el espectro. Para efectuar ese análisis se han utilizado los siguientes criterios:

1°) La frecuencia en IR y RAMAN de los espectros en disolución debe coincidir para bandas simples, mientras que en bandas englobadas, en general, serán diferentes.

2°) Las bandas intensas tanto en IR como en RAMAN del espectro de α -glicina, aún cuando aparezcan muy próximas y sólo se observe una banda única en disolución, deben corresponderse a modos diferentes de vibración de la molécula aislada.

3°) Las frecuencias en IR y RAMAN en γ -glicina de bandas desdobladas en el cristal (que se corresponden a un mismo modo de vibración de la molécula aislada) deben coincidir. Si por el contrario las bandas observadas del cristal no están originadas por un desdoblamiento englobarán los dos componentes correspondiente a las especies A y E lo que puede conducir a diferencias apreciables en las frecuencias IR y RAMAN.

4°) Si se observa una banda desdoblada en el espectro cristalino de glicina, debe esperarse que el correspondiente modo de vibración en glicina deuterada de origen también a bandas desdobladas. Es decir, las conclusiones a que lleguemos al comparar los espectros cristalinos y en disolución de glicina normal, y al comparar los espectros de glicina deuterada deben ser equivalentes.

i) Determinación de las frecuencias de las vibraciones normales de la molécula de glicina.

Nos limitaremos a considerar el espectro por debajo de los 1600 cm^{-1} , puesto que fuera de esta región solo aparecen las bandas fundamentales correspondientes a las tensiones C-H y N-H cuyas vibraciones por tener frecuencias muy características hacen su localización inmediata. El resto de las bandas por encima de 1600 cm^{-1} corresponden a tonos de combinación y sobretonos.

La concordancia general que los espectros de glicina cristalizada muestran con los correspondientes espectros en disolución, parece indicar que los espectros del cristal son muy equivalentes al de la molécula libre. Existen, sin embargo, algunas zonas en las que el espectro cristalino presenta bandas que claramente no son simples o muestran varios máximos. En estas bandas, correspondientes a bandas simples en el espectro de disolución, hay que determinar si

se asigna o no a vibraciones normales independientes.

En la Tabla XXVII y teniendo en cuenta los criterios apuntados anteriormente, están enumeradas, por orden decreciente de frecuencias, las bandas o grupo de bandas que consideramos se corresponden con los Q_n vibraciones normales independientes. Se ha empezado por el número 6 teniendo en cuenta las 5 vibraciones de tensión C-H y N-H de mayor frecuencia. En esta Tabla están dadas las frecuencias de los espectros IR de α -glicina y γ -glicina y glicina en disolución observadas por nosotros, así como las frecuencias e intensidades (i) de los espectros RAMAN tomados de la bibliografía, (26) (17) (3). Las frecuencias entre paréntesis corresponden a máximos no bien definidos y las columnas encabezadas por $\Delta\nu$ la diferencia entre las frecuencias RAMAN e IR.

La mayoría de las bandas que aparecen desdobladas en el espectro del cristal respecto al espectro de disolución se ve fácilmente que corresponden a modos de vibración de la molécula aislada diferente, es decir, no son bandas que se desdoblan en el cristal sino que estaban englobadas en la disolución.

Las frecuencias IR y RAMAN correspondientes al doblete 1130, 1111 cm^{-1} , en disolución y γ -glicina, no coinciden

TABLA XXVII

Comparación de los espectros IR y RAMAN de Glicina

Q _n	FORMA α			FORMA γ			Δν	DISOL. ACUOSA			Δν
	IR*	RAMAN ⁽¹⁾		IR*	RAMAN ⁽²⁾			IR*	RAMAN ⁽³⁾		
	v	v	i	v	v	i		v	v	i	
6	1612 (1595)	1640 1563	(12) (25)	1662 1626 1595	1682 1629 1605	? (5) (5)	3 10	1602	1615	(19)	13
7	1530	1509	(14)	1573	1586	(10)	13				
8	(1518)	1503		1496	1507	(7)	4	1508			
9	1502	1459	(20)	(1480)							
10	1444	1441	(27)	1437	1441	(31)	4	1442	1440	(8)	-2
11	{ 1415 (1385)	1414 (1395)	(41)	(1410)	1411	(25)	1	1410	1410	(20)	0
				1391	1405	(30)	0				
					1391	(30)					
12	1333	1330	(60)	1334	1341	(35)	7	1330	1327	(14)	-3
13	(1312)	1320	(60)	1324	1326	(25)	2				
14	1130	1140	(10)	1152	1165	(6)	13	1124	1118	(4)	-6
15	1111	1112	(9)	1126	1141	(10)	15				
16	1033	1038	(12)	1043	1049	(8)	6	1030	1127	(4)	-3
17	910			929	924		-5	928			
18	893	896	(42)	889	895	(27)		896	896	(11)	0
19	697	697	(7)	683	686	(4)		(no obs)	665	(1)	
20	607			604				(no obs)	557	(2)	
21	(516)	502		554							
22	504	496	(18)	503	503	(14)	0	(no obs)	502	(9)	

(*) Este trabajo

(1) Balasubramanian y Krishnan (1964)

(2) Balasubramanian, Krishnan e Iitaka (1962)

(3) Ghazanfar, Myers y Edsall (1964)

dentro de lo que podría considerarse como límite de error, si fueran originadas por la misma vibración. Además en γ -glicina está tan separada que difícilmente se puede pensar que se trate de una banda desdoblada en el cristal.

El doblete 1333-1312 cm^{-1} deben corresponderse a vibraciones diferentes a juzgar por los valores de $\Delta\nu$ y las intensidades en α -glicina.

Las bandas 1415, (1383) cm^{-1} parece ser un modo desdoblado pues coinciden las frecuencias en IR y RAMAN. Contradice esta interpretación las tres bandas encontradas en el espectro RAMAN de γ -glicina, pero son datos poco significativos y creemos tiene más valor el que la banda a 1395 cm^{-1} en α -glicina sea muy débil. Por otra parte esta conclusión se confirma al comparar los espectros de las glicinas deuteradas.

El grupo de bandas a 1530 - 1502 cm^{-1} no es fácil de analizar debido a la pequeña intensidad de los espectros RAMAN. Sin embargo se corresponden bien con las bandas a 1187, 1177, 1166 cm^{-1} de α -glicina Nd_3 y las de 1209, 1169, 1154 cm^{-1} de γ -glicina Nd_3 que por otra parte están tan separadas que parece deban corresponderse a modos de vibración independientes. El desplazamiento isotópico indica que se trata de 3 flexiones NH.

Finalmente el grupo 1612 (1595) cm^{-1} no parece se pueda hacer corresponder a un solo modo de vibración pues en el caso de la γ -glicina aparecen 3 picos. Creemos que solo se corresponde a una vibración fundamental y las otras bandas son sobretonos pues aparecen en forma de hombros sobre una banda muy ancha.

En la Tabla XXVIII se comparan los espectros de glicina Nd_3 en forma cristalina y en disolución. Al igual que en la Tabla XVII, las bandas o grupo de bandas están enumeradas del 6 al 21 de acuerdo con sus vibraciones normales independientes, Q_n . Las frecuencias e intensidades de los espectros RAMAN en la disolución acuosa están tomados de la bibliografía (27).

Los resultados obtenidos del examen de la Tabla XXVIII concuerdan con los obtenidos anteriormente a partir de los datos de la Tabla XXVII.

En este análisis hemos encontrado 22 bandas que suponemos se corresponden a vibraciones normales de la glicina. Nos falta por consiguiente otros dos para completar los 24 modos normales de la molécula aislada. Como se verá en el apartado siguiente estos modos creemos que se corresponden con las frecuencias 331 y 198 cm^{-1} del espectro RAMAN de γ -glicina Nd_3 .

TABLA XXVIII

Comparación de los espectros IR y RAMAN de Glicina Nd₃

Q _n	FORMA α		FORMA γ			DISOL. ACUOSA			Δν
	IR*	IR*	RAMAN*		IR*	RAMAN ⁽¹⁾			
	ν	ν	ν	i	ν	ν	i		
6	1592	1608	(no obs)			1618	1623	(3)	5
7	1442	1434	(1453) 1437	? (4)	3	1442	1438	(4)	-4
8	1404	1398	(1410) 1398	? (5)	0	1410	1409	(8)	-1
9	(1332) 1323	(1332) 1319	1317	(6)	-2	1322	1320	(6)	-2
10	1269	1271	1272	(6)	1	1272	1273	(4)	1
11	1187	1209							
12	1177	1169				1168	1200	(1)	38
13	1166	1154							
14	1043	1044				1038			
15	1000	1012	1013	(2)	1	1014	1000	(2)	14
16	966	967	964	(7)	-3	962	964	(5)	2
17	822	823	823	(7)	0	830	840	(3)	10
18	763	790				(no obs)			
19	667	657	660	(5)	3	(no obs)	640	(1)	
20	596	586	588	(4)	2	(no obs)	595	?	
21	495	494	492 (483)	(9) ?	-2	(no obs)	500	(1)	

* Este trabajo

(1) Takeda, Iavazzo, Garfinkel, Scheinberg y Edsall (1958)

c) Asignación de los modos de vibración externos

En este apartado hacemos un análisis de las vibraciones reticulares de γ -glicina de la que se dispone un gran número de datos. En efecto, se conocen los espectros de baja frecuencia IR y RAMAN de glicina normal (1) (26) (18) y de glicina Cd_2 , datos que nosotros hemos completado con los de glicina Nd_3 . Es de notar que las frecuencias a que aparecen las bandas en estos espectros deben ser muy próximas ya que la variación que sufre la molécula en las deuteraciones tiene poca influencia en las vibraciones reticulares.

i) Intensidades en IR y RAMAN

La asignación la basamos en las características que pueden predecirse sobre los espectros, especialmente las intensidades en IR y RAMAN y las frecuencias de las vibraciones traslacionales.

Como se muestra en la Tabla XXVI, la γ -glicina tiene 5 vibraciones reticulares, pertenecientes a la especie A, y otras 5, doblemente degeneradas, pertenecientes a la especie E. Todas ellas son activas en IR y RAMAN. Estas vibraciones pueden ser descritas de forma aproximada mediante traslaciones y rotaciones de las moléculas según los ejes coordinados solidarios a ellas, a, b y c que se definen a continuación. El eje a se corresponde con la direc-

ción del enlace carbono-carbono de cada molécula. El eje b es perpendicular al eje a y está contenido en el supuesto plano de simetría de la molécula y el eje c es perpendicular a dicho plano de simetría.

Se puede suponer que 2 vibraciones de la especie A se corresponden aproximadamente con traslaciones de las moléculas según los ejes b y c. A estas vibraciones las llamamos A_{tb} y A_{tc} (las traslaciones según el eje a que pertenecen a la especie A no son vibraciones sino solo una traslación del cristal). Las otras 3 vibraciones se corresponden con las rotaciones de la molécula según los tres ejes coordenados a, b, c que aproximadamente coinciden con los ejes principales de inercia de la molécula y los designaremos por A_{ra} , A_{rb} , A_{rc} . Análogamente puede suponerse que 2 vibraciones de la especie E se corresponden con traslaciones; una según el eje a y la otra según el plano bc que designamos como E_{ta} y E_{tbc} . Las tres restantes vibraciones reticulares de la especie E se corresponden aproximadamente con rotaciones de la molécula según los ejes abc y las designaremos por E_{ra} , E_{rb} , E_{rc} .

Aún cuando todas estas vibraciones son activas en IR y RAMAN, según la tabla XXVI, la variación del momento dipolar y polarizabilidad es causada solamente en primera aproximación, por el cambio de orientación de la molécula y por tanto debe esperarse que las vibraciones traslacionales

tengan intensidad pequeña. Por otra parte las vibraciones traslacionales, suponiendo igualmente que la variación de la polarizabilidad y momento dipolar es causada por la variación de la orientación de la molécula, tendrán intensidades aproximadamente proporcionales que damos en la Ta-
bla XXIX.

TABLA XXIX

Intensidad de la vibraciones rotacionales

tipo de vibración	γ -glicina		tipo de vibración	α -glicina	
	IR	RAMAN		IR	RAMAN
Ara	~ 0	0	Aga	~ 0	
Arb	~ 0	0	Agb	~ 0	
Arc	$\sim \mu_b^2$	0	Bgc	~ 0	
Era	$\sim \mu_b^2$	$(\alpha_{cc} - \alpha_{bb})^2 + \alpha_{ba}^2$	Bga	$(\alpha_{cc} - \alpha_{bb}) + \alpha_{ba}^2$	
Erb	$\sim \mu_a^2$	$(\alpha_{aa} - \alpha_{cc})^2 + \alpha_{ba}^2$	Bgb	$(\alpha_{aa} - \alpha_{cc})^2 + \alpha_{ba}^2$	
Erc	$\sim \mu_a^2$	$(\alpha_{bb} - \alpha_{aa})^2$	Agc	$(\alpha_{bb} - \alpha_{aa})^2$	

donde μ_a y μ_b son las componentes del momento dipolar de la molécula y α_{aa} , α_{ba} etc... las componentes del tensor de la polarizabilidad. Las vibraciones rotacionales de

α -glicina significan como en γ -glicina rotaciones según los ejes a b c.

La componente μ_a en la glicina tiene un valor bastante superior a la μ_b y en consecuencia en el espectro IR debe esperarse 2 bandas, Erb y Erc, bastante más intensas que las 8 restantes bandas de vibración reticulares. De igual forma en el espectro RAMAN las 3 bandas; Era, Erb y Erc deben tener intensidades superiores a las restantes.

ii) Asignación.

En Tabla XXX está dada la asignación de las bandas correspondientes a los espectros de baja frecuencia IR y RAMAN de γ -glicina normal así como dos espectros RAMAN de γ -glicina Nd_3 y Cd_2 . Los modos, que hemos numerado con el N° = 23, 24, los hemos asignado a modos de vibración de la molécula aislada mientras que los numerados del 1 al 10 a los diez modos de vibración reticular. Junto a las frecuencias experimentales se da una estimación de las intensidades, i.

La vibración N° 8 de la Tabla XXX origina la banda más intensa en el espectro RAMAN mientras que en IR su intensidad es débil, por tanto según la Tabla XXIX esta vibración es la Era que es la única que cumple estas condiciones.

TABLA XXX

Vibraciones reticulares de γ -glicina

Asignación	normal				Nd_3		Cd_2		
	IR ⁽¹⁾		RAMAN ⁽²⁾		RAMAN ^(*)		RAMAN ⁽³⁾		
	Nº	v	i	v	i	v	i	v	i
	23	357	f	362	(2)	331	(3)	358	(6)
	24	243	d	217	(9)	198	(2)	221	(6)
Atb	1			(186)	(8)	(180)		188	(15)
Etbc	2	173	f	(170)	(6)	(166)		(167)	
Erb	3	138	f	152	(40)	148	(35)	147	(30)
Arb	4	127	d	(137)	(15)	(129)		127	(9)
Arc	5	116	d						
Erc	6	105	f	106	(20)	103	(20)	106	(12)
Ara	7	101	d						
Era	8	90	d	89	(50)	85	(50)	86	(45)
Atc	9	(no obs.)		(58)	(15)	71	(1)		
Eta	10	"		(43)	(10)	(no obs.)		(45)	(15)

(*) Este trabajo

(1) Tsuboi (1958)

(2) Balasubramanian, Krishnan e Iitaca (1962)

(3) Keelakantan y Krishnan (1963)

La vibración N° 3 dá origen a la segunda banda más in tensa en el espectro RAMAN y a una banda intensa en el espectro IR. Según la Tabla XXIX se podría asignar a Erb ó a Erc que efectivamente darían lugar a bandas con fuerte intensidad en ambos espectros. Las bandas de γ -glicina correspondientes a N° 3 se correlacionan por su intensidad con la banda a 164 cm^{-1} del espectro IR de α -glicina (26) que está asignada a la especie Bg. Esto nos dice que la asignación para la vibración N° 3 debe ser Erb que según la Tabla XXIX se correlaciona con una banda Bg en α -glicina.

La vibración N° 6, al igual que la N° 3 dá origen a bandas intensas en RAMAN e IR, y por tanto se le asigna el modo Erc (esta banda a 103 cm^{-1} parece que se correlacionan con la de simetría A_g a 75 cm^{-1} del espectro RAMAN de α -glicina).

Es de esperar que las vibraciones de la especie A apa rezcan próximas a las correspondientes de la especie E pues to que las interacciones entre las tres moléculas pertene cientes a la celdilla unidad no son fuertes y en consecuencia he mos asignado las vibraciones 4, 5 y 7 a los modos Arb, Arc, Ara ya que dichas vibraciones apare cen como bandas satélites de las bandas ya asignadas Era, Erb, Erc.

Las restantes vibraciones 1, 2, 9 y 10 deben tratarse de vibraciones traslacionales. Para asignarlas hemos calculado sus posiciones relativas utilizando un campo potencial muy simplificado en el que se han hecho las siguientes suposiciones; a) las únicas fuerzas que intervienen en las vibraciones de traslación son originadas por los 6 enlaces de hidrógeno que unen cada molécula con las restantes en los cristales de γ -glicina; b) todos los enlaces de hidrógeno son equivalentes y c) la energía del enlace de hidrógeno varía solo al variar su longitud pero no al variar su orientación. En consecuencia la Energía Potencial puede expresarse en función de una única constante K_h correspondiente al alargamiento de los enlaces de hidrogeno. Con este modelo se obtienen para las coordenadas traslacionales anteriormente descritas las siguientes constantes de fuerza:

$$F_{Atb,Atb} = 10/3 \quad kh$$

$$F_{Etbc,Etba} = 8/3 \quad kh$$

$$F_{Atc,Atc} = 6/3 \quad Kh$$

$$F_{Eta,Eta} = 2/3 \quad kh$$

$$F_{Atb,Atc} = 2\sqrt{3}/3 \quad kh$$

$$F_{Eta,Etbc} = 2/3 \quad kh$$

Puesto que las constantes de interacción son pequeñas respecto a una de las constantes diagonales, los resultados de este cálculo nos dicen que, en efecto, las coordenadas tomadas aproximadamente son modos normales del cristal. Como a mayor constante de fuerza le debe corresponder mayor frecuencia es-

te cálculo nos dice que a las vibraciones 1, 2, 9, 10 hay que asignarles los modos Atb, Etbc, Atc y Eta.

A partir de los valores de {12} las frecuencias de las vibraciones traslacionales están dadas por:

$$\nu_1; (24/6 \text{ kh/M})^{1/2} = 175 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_2; (17/6 \text{ kh/M})^{1/2} = 145 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_3; (8/6 \text{ kh/M})^{1/2} = 100 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_4; (3/6 \text{ kh/M})^{1/2} = 60 \text{ cm}^{-1}$$

donde M es la masa de la glicina y se ha dado a kh el valor = 0,35 m dinas/Å. Estos valores concuerdan bien con los experimentales habida cuenta de las grandes simplificaciones que hemos introducido en el modelo de la función potencial y por consiguiente puede suponerse que dicho modelo es suficientemente aproximado para establecer una asignación correcta.

El valor encontrado para kh es aproximadamente la mitad del encontrado (0,76 m dinas/Å) para los enlaces de hidrógeno del ión bicarbonato (28) y del mismo orden (0,36 m dinas/Å) encontrada para el dímero del ácido fórmico. Dadas las simplificaciones introducidas por nosotros esta concordancia de valores es suficiente para avalar nuestra asignación.

Las vibraciones que hemos numerado 23 y 24 no pueden ser modos reticulares puesto que los 10 modos reticulares de γ -glicina los hemos encontrado a frecuencias menores. Deben ser debidos, y así lo asignamos, a modos de vibración de la molécula aislada, completando así los 24 modos internos de la glicina. Las intensidades en IR una de ellas fuerte y otra débil están de acuerdo, como oportunamente se verá, con las que cabría esperar para las frecuencias de vibración más bajas de la molécula de glicina. El hecho de que estos dos modos aparezcan muy débiles en el espectro RAMAN explica que no aparezcan en los espectros RAMAN de disoluciones de glicina.

d) Vibraciones en el plano y fuera del plano

Para efectuar la asignación de los modos de vibración internos de las moléculas de glicina es conveniente en primer lugar qué modos pueden ser considerados vibraciones en el plano A' y cuales vibraciones fuera del plano A". Este análisis lo hemos efectuado basándonos en las medidas de dichroísmo en IR de α - y γ -glicina, realizadas por Stahleberg (29) Tsuboi (1) en la región de $400 - 1800 \text{ cm}^{-1}$. Estos datos proporcionan información directa sobre las direcciones de los momentos de tránsito en las bandas observadas en el cristal, y pueden ser utilizados para determinar las direcciones del momento dipolar en las vibraciones de la molécula aislada. Sin embargo deben ser analizados con gran cuidado pues los errores

de los datos experimentales y la simplicidad del modelo que normalmente hay que usar para interpretarlos en función de las vibraciones de una molécula aislada, hace que con frecuencias se llegue a conclusiones contradictorias.

Las medidas de dicroísmo de α -glicina se han efectuado en un cristal exfoliado según el plano xy (ver Tabla XXV) y por tanto sólo deben aparecer las bandas en la especie Bu.

Como ya se ha dicho el plano xy coincide aproximadamente con el plano de simetría de la molécula ab, siendo a la dirección del enlace carbono-carbono.

El espectro se ha realizado con el vector eléctrico E paralelo || y perpendicular \perp al eje a y proporcionan las dos componentes del momento de transición de los modos Bu. Las bandas deben aparecer a la misma frecuencia puesto que se trata de la misma transición, (sin embargo esto no se cumple experimentalmente especialmente para la banda a 700 cm^{-1}).

En el espectro observado, con el vector eléctrico E paralelo al eje a, aparecerán sólo las bandas correspondientes a las vibraciones en el plano, A, con intensidades, $I_{||}$, proporcionales a μ_a^2 , siendo μ_a el momento de la transición según el eje a. En el observado con el vector perpendicular

aparecerán las bandas correspondientes a las vibraciones en el plano, A', y a las de fuera del plano, A'', con intensidades respectivamente proporcionales a $0,7 \mu_b^2$ y $0,3 \mu_c^2$, siendo μ_b la otra componente del momento de tránsito en el plano de la molécula, y μ_c la componente perpendicular al plano. Los factores numéricos 0,7 y 0,3 se originan porque el plano de la molécula no coincide completamente con el plano xy del cristal.

Las medidas de dicroísmo en γ -glicina se han efectuado con el vector eléctrico E de la radiación paralelo y perpendicular al eje terciario del cristal, dando lugar a espectros donde aparecen respectivamente las bandas de la especie A y de la especie B del cristal (ver Tabla XXVI). Como se ha dicho en γ -glicina al enlace carbono-carbono, dirección a de la molécula, coincide casi con el eje terciario, por consiguiente en el espectro obtenido con el vector eléctrico E || al enlace CC aparecerán sólo las bandas en el plano A' con intensidad $I_{||}$ proporcional a μ_a^2 mientras que en el obtenido con E perpendicular al enlace C-C, aparecerán las vibraciones en el plano, A', y fuera del plano, A'', con intensidades proporcionales a μ_b^2 y μ_c^2 respectivamente.

En la Tabla XXXI se ha dado la asignación de los modos internos de α - y γ -glicina a vibraciones en el plano A' y fuera del plano A'' de la molécula aislada.

TABLA XXXI

Vibraciones de la glicina dentro y fuera del plano

No.	α -glicina			γ -glicina			Asigna ción
	Poli- crist.	Mono- crist.	α_1 (*)	Poli- crist.	Mono- crist.	α_2 (*)	
				1650		1660,1660	30°
	1612	⊥ 1620,1620	76°	1626	⊥	1620	90°
6	1588	1590,1590	?	1595	⊥	1585,?	75°? A'
7	1525	1548		1573		1575,?	30°? A'
8	1513	⊥ 1530	72°	1495	⊥	1492	90° A''
9	1503			1480			A'
10	1444	⊥ 1445,1445	72°	1436		1435,1435	30° A'
11	1413	1421,1421	44°	(1389)		1389,1397	40° A'
12	1334	1330,1331	42°	1334		1324,1340	30° A'
13	(1312)	⊥ 1311	72°	1322	⊥	1317	90° A''
14	1130	1138	0°	1152	⊥	1154,1135	50° A'
15	1111	⊥ 1119	90°	1126	⊥	1126	90° A''
16	1033	1042,1033	28°	1042		1044,1050	10° A'
17	910	⊥ 918	62°	929	⊥	929,924	80° A''
18	892	902	25°	889	⊥	888,893	55° A'
19	696	701,687	45°	683	⊥	689,684	65° A''
20	607	621,628	17°	604		607,602	20° A'
21	<516>	533	20°	553	⊥	557,560	70° A'
22	504	⊥ 514	88°	502			A'

(*) α_1 ; Ángulo entre el enlace C-C y la proyección sobre el plano xy del cristal del momento dipolar de la vibración y α_2 ; ángulo entre el enlace C-C y el momento dipolar de la vibración.

Junto a las frecuencias medidas por nosotros, se dan a) las dos frecuencias correspondientes a los espectros observados con luz polarizada \parallel y \perp al enlace carbono-carbono, la más intensa en primer lugar precedida con el símbolo que indica si es \perp o \parallel ; b) El ángulo entre el enlace C-C y el momento dipolar de la vibración, en γ -glicina, y su proyección sobre el plano xy del cristal en α -glicina.

En la zona del espectro considerada hay 5 vibraciones fuera del plano, que quedan bastante bien localizadas teniendo en cuenta que deben corresponder a vibraciones con momento dipolar perpendicular al enlace CC. Las otras tres vibraciones de fuera del plano, que completan las 8 que tiene la molécula son: una vibración de tensión antisimétrica de los enlaces N-H, una vibración de tensión antisimétrica de los enlaces C-H y finalmente la torsión alrededor del enlace C-C. Estas vibraciones aparecen fuera de la región espectral considerada en la Tabla XXXI. Pero se pueden localizar con relativa facilidad debido a la frecuencia característica que tienen las vibraciones correspondientes a las tensiones de los enlaces N-H y C-H, y a que la torsión del enlace C-C es de esperar que se corresponda con el modo de vibración de frecuencia menor.

La asignación de las bandas del espectro a vibraciones en el plano y fuera del plano, puede, en principio ser cons-

trastadas por los valores de la polarización de las líneas de los espectros RAMAN de la disolución acuosa de glicina. Las vibraciones en el plano darán lugar a bandas polarizadas con grado de despolarización ρ comprendido entre 0 y $6/7$, mientras que bandas correspondientes a vibraciones fuera del plano estarán despolarizadas, esto es, tendrán valores de $\rho = 6/7$. Las bandas a 1513 , 1312 y 910 cm^{-1} que hemos asignado a vibraciones fuera del plano, no aparecen en los espectros RAMAN de las disoluciones de glicina (3), y por consiguiente no conocemos su grado de despolarización. Sin embargo, el hecho de tener intensidades pequeñas, sugiere que efectivamente se trata de bandas antisimétricas respecto al plano, ya que como es sabido, las vibraciones RAMAN no simétricas dan lugar en general a líneas débiles.

La banda a 1111 cm^{-1} que consideramos fuera del plano aparece en RAMAN englobada con la banda a 1130 cm^{-1} , por consiguiente no se puede conocer su estado de polarización. Finalmente la banda a 696 cm^{-1} , última asignada a las vibraciones fuera del plano en Tabla XXXI, se corresponde con la observada en RAMAN a 665 cm^{-1} con un coeficiente de despolarización $\rho = 0,65$. Este valor es un poco bajo respecto al esperado, pero no puede considerarse como contradictorio con la asignación que hemos dado, ya que la banda tiene una intensidad pequeña, y el valor de ρ puede estar

afectado de errores grandes. De hecho la única banda del espectro RAMAN de disolución que por el valor de ρ ($\rho = 0,86$) se puede considerar como despolarizada es la que aparece a 577 cm^{-1} que se correspondería con la banda a 607 cm^{-1} en el espectro IR. Sin embargo, el momento dipolar de esta vibración es paralelo al eje carbono - carbono según los datos concordantes de los espectros de α y γ glicina, y por tanto hay que asignarla a una vibración en el plano. Pese a que como hemos visto los datos de polarización del espectro RAMAN no son definitivos para contrastar la asignación que hemos efectuado, es de notar que indirectamente la confirman ya que las bandas más intensas en RAMAN, que claramente son polarizadas (bandas a 896, 1327 y 1410 con valores de ρ de 0,28; 0,27 y 0,42), se han asignado a vibraciones en el plano, mientras que las asignadas a vibraciones fuera del plano o no aparecen en el espectro RAMAN o tienen intensidad pequeña.

e) Correlación entre las vibraciones de los derivados isotópicos de la glicina.

Los datos de mayor interés para asignar las bandas de un espectro a modos aproximados de vibración son los desplazamientos isotópicos, que son los valores de la variación de la frecuencia de un modo de vibración originadas por la sustitución isotópica. Para poder obtener los desplazamientos isotópicos es necesario determinar que bandas de los derivados isotópicos, una de cada uno de ellos, están originadas por una misma vibra

ción (o vibraciones similares). Establecer este tipo de correlación entre las bandas de los espectros de derivados deuterados, no es fácil pues en estos casos las bandas originadas por vibraciones similares pueden aparecer a frecuencias muy diferentes. Por otra parte una correlación mal establecida conduce a una asignación errónea y por tanto es muy importante afectar esa correlación de frecuencias, con el máximo rigor constituyendo así uno de los primeros pasos en los trabajos de asignación.

En los trabajos previamente efectuados sobre la asignación de las bandas de glicina y glicina deuterada, la correlación de las bandas de los diferentes espectros no ha sido establecida de forma convincente. Uno de los propósitos de mayor interés de este trabajo ha sido aportar nuevos datos a fin de determinar de forma segura la correlación de las bandas de los espectros de glicina normal y Nd_3 . Con este objeto se han obtenido los espectros de dos formas de glicina cristalizada, la α - y la γ -. Los espectros de esas dos formas cristalinas son muy similares, las diferencias mayores consisten en pequeños desplazamientos de las bandas. Estos desplazamientos dependen del tipo de vibración molecular que da origen a la banda. Por ejemplo, las vibraciones moleculares que están más afectadas por los enlaces de hidrógeno mostrarán el mayor corrimiento de frecuencias al pasar de la forma α a la γ , puesto que los enlaces de hidrógeno que man-

tienen las moléculas unidas en el cristal, son muy diferentes de una forma cristalográfica a otra. Por tanto debe esperarse que los desplazamientos de las bandas de glicina y glicina Nd_3 , originados por vibraciones similares deben ser comparables. Sin embargo, hay que tener en cuenta que las vibraciones moleculares de derivados isotópicos no son idénticas, sino sólo parecidas, por consiguiente sólo debe esperarse una correspondencia cualitativa entre los desplazamientos de las bandas observados en glicina normal y glicina Nd_3 . Si hay una mezcla de los modos de vibración al pasar del compuesto normal al deuterado, los desplazamientos de las bandas al pasar de la forma α a la γ , también se mezclarán. En consecuencia las sumas de los desplazamientos para las bandas que se mezclan correspondientes a uno y otro compuesto debe tener valores más próximos entre sí que los valores correspondientes a un par de bandas aisladas.

En la Tabla XXXII están dados los desplazamientos de frecuencias entre los espectros de las formas cristalinas α y γ y la correlación de las vibraciones moleculares de glicina normal y glicina Nd_3 que hemos establecido. Puede observarse que existe una correspondencia, al menos cualitativa, entre los desplazamientos de las bandas en las dos especies isotópicas. Por otra parte, la suma de los desplazamientos para grupos de bandas próximas, concuerdan mejor, como es de esperar, que los valores correspondientes a bandas aisladas.

TABLA XXXII

Correlación de vibraciones de glicina normal y glicina Nd₃

n-glicina			glicina Nd ₃		
ν_{α}	$\nu_{\gamma} - \nu_{\alpha}$	$\nu_{dis} - \nu_{\alpha}$	ν_{α}	$\nu_{\gamma} - \nu_{\alpha}$	$\nu_{dis} - \nu_{\alpha}$
3005	-6		3005	-9	
2969	-10		2967	-8	
1588	+7	10	1590	+12	+22
1525	+48		1186	+24	
1513	-18	-5	1176	-6	-7
1503	-23		1166	-12	
1444	-8	0	1440	-6	+2
1413	-8	0	1404	-6	+8
1334	0	-2	1322	-3	0
1315	+7	-	1269	+2	+4
1130	+5	+2	1043	+2	-2
1110	+15	+10	1000	+13	+16
1033	+9	-1	963	+4	+2
910	+19	+19	761	+29	-
892	-3	+4	822	+1	+10
696	-13		664	-8	
607	-3		594	-9	
504	-2		492	+1	

α , γ , dis. indican α -glicina, γ -glicina y glicina en disolución.

En la Tabla XXXII no están dadas las bandas correspondientes a las tensiones del grupo $-\text{NH}_3^+$ ya que como es sabido estas bandas presentan una estructura múltiple y no se puede determinar con suficiente seguridad la correspondencia entre los máximos observados en α - y γ -glicina. En α -glicina se aprecian tres máximos principales a 3166, 2888 y 2608 cm^{-1} que aparentemente se corresponden con máximos a 3103, 2877 y 2595 cm^{-1} de γ -glicina lo que supone desplazamientos $\nu_\gamma - \nu_\alpha$ con valores -63, -11 y -13 respectivamente. En α -glicina Nd_3 se pueden observar 3 máximos principales a 2332, 2202 y 2070 cm^{-1} que parece se corresponden con máximos en γ -glicina a 2311, 2179 y 2084 cm^{-1} lo que presupone desplazamientos $\nu_\gamma - \nu_\alpha$ de -21, -23 y +14. Como puede verse no hay demasiada concordancia entre los desplazamientos encontrados en glicina normal y deuterada, sin embargo es de notar que posiblemente sea debido a que no se puede establecer con seguridad la correspondencia entre las dos formas cristalinas.

Supuesto que al pasar la glicina de la forma α a la γ varía la matriz F de las constantes de fuerza, pero que la matriz G , que es función de las masas y geometría, varía muy poco, puede escribirse:

$$\prod_i (\nu_{\gamma i} / \nu_{\alpha i})^2 = |F_\gamma| \cdot |F_\alpha|^{-1} \quad \{13\}$$

donde el producto \prod_i se extiende a todos los modos de vibra-

ción de la molécula con frecuencia ν_i , $|F|$ es el determinante de la matriz F de las constantes de fuerza y el índice α y γ indica la forma cristalográfica de la glicina. Puesto que $\nu_{\gamma i} - \nu_{\alpha i} \ll \nu_{\alpha i}$ la expresión {13} se transforma en:

$$1 + 2 \sum_i (\nu_{\gamma i} - \nu_{\alpha i})/\nu_{\alpha i} = |F_{\gamma}| |F_{\alpha}|^{-1} \quad \{14\}$$

El valor de esta expresión debe ser el mismo para glicina normal y glicina Nd_3 .

A partir de la Tabla XXXII se obtiene, para la expresión {14} en α -glicina el valor de 1,028 y en γ 1,068 que presentan una buena concordancia entre ellas, y que constituye un buen contraste de las medidas experimentales de los desplazamientos de las bandas.

También se dan en la Tabla XXXII, cuando se dispone de estos datos, los desplazamientos de frecuencias entre los espectros de disolución y los de α -glicina, $\nu_{\text{dis}} - \nu_{\alpha}$. Estos valores tienen un significado muy similar al desplazamiento de frecuencia entre las dos formas cristalinas, aunque sus valores pueden estar sujetos a mayor número de errores. En la Tabla XXXII puede verse que hay buena correspondencia en los desplazamientos observados entre glicina y glicina deuterada.

Los valores de las intensidades de las bandas son también de gran interés para establecer la correlación entre las bandas de los espectros de derivados isotópicos que están originadas por vibraciones moleculares similares.

En efecto, los valores Γ_i/ν_i , donde Γ_i es la intensidad definida en pág. 42 de la banda que aparece a la frecuencia ν_i , deben ser aproximadamente iguales para las bandas de derivados isotópicos que están originadas por vibraciones moleculares iguales. De hecho como las vibraciones de un compuesto no son idénticas a los de sus derivados isotópicos solo debe esperarse una concordancia cualitativa para los valores de Γ_i/ν_i que se corresponden a vibraciones moleculares similares.

En la Tabla XXXIII están dados los valores Γ_i/ν_i para las bandas de glicina y glicina Nd_3 que consideramos son originadas por vibraciones similares. La correspondencia entre las parejas Γ_i/ν_i para glicina normal y deuterada dadas en la Tabla XXXIII puede considerarse como satisfactoria, sobre todo si se considera los errores experimentales que tienen estas medidas, sin embargo hay que notar que teniendo en cuenta solo las intensidades de las bandas a 1130 y 1110 cm^{-1} de glicina normal, habría que hacerlas corresponder con las bandas a 1000 y 1043 cm^{-1} respectivamente de glicina Nd_3 .

Como puede verse estas discrepancias observadas en la

TABLA XXXIII

Valores de Γ_i/v_i en $\text{cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1}$

No.	glicina normal				glicina Nd ₃			
	sólido		disolución		sólido		disolución	
v	$\Gamma/v \cdot 10^{24}$	v	$\Gamma/v \cdot 10^{24}$	v	$\Gamma/v \cdot 10^{24}$	v	$\Gamma/v \cdot 10^{24}$	
1	3005	-		3005	0,4	3016	0,5	
2	2969	-		2967	0,6	2970	0,4	
3	3166	20,8	3053	25,1	2332	17,4	2298	19,1
4	2888		2922		2202		2202	
5	2608				2070			
6	1588	16,8	1598	36,0	1590	13,8	1612	30,4
7	1525	10,6	1508	15,3	1186	10,0	1169	9,8
8	1513				1176			
9	1503				1166			
10	1444	2,4	1444	3,1	1440	2,8	1442	4,2
11	1413	9,2	1413	12,7	1404	8,2	1412	17,0
12	1334	7,5	1332	13,3	1322	4,2	1322	10,2
13	1315	2,3			1269	3,5	1273	1,9
14	1130	2,2	1132	2,7	1043	2,5	1041	1,7
15	1110	4,5	1121	4,5	1000	1,5	1016	1,5
16	1033	3,9	1032	3,1	963	2,1	965	2,6
17	910	5,5	829	5,7	761	4,0	-	-
18	892	7,8	896	7,6	822	5,7	832	10,6
19	696	11,2			664	9,3		
20	607	6,8			594	6,6		
21	<516>	32,1			-	-		
22	504					492	25,4	

Tabla XXXIII respecto a la correlación establecida en la Tabla XXXII se dan para bandas de intensidad débil, lo cual tiene una explicación sencilla con sólo admitir que esas bandas tienen un pequeño grado de mezcla con vibraciones correspondientes a bandas intensas. En este caso aún suponiendo que las vibraciones normales en glicina normal y glicina Nd_3 fuesen muy semejantes podían tener intensidades bastante diferentes.

La suma $\sum_i \Gamma_i/\nu_i$ a todos los modos de vibración es con bastante aproximación cuantitativamente invariante en la sustitución isotópica (30) (aunque para moléculas polares, hay que incluir correctivos, generalmente pequeños, difíciles de evaluar por depender de la función potencial). Puede también considerarse un invariante isotópico aunque con menos rigor las sumas $\sum_i \Gamma_i/\nu_i$ extendidas a un conjunto de bandas de derivados isotópicos que se correspondan entre sí. Esto se cumplirá tanto mejor cuanto mayor sea el número de bandas impli cadas en la sumación.

Los valores $\sum_i \Gamma_i/\nu_i$ para las bandas de α -glicina normal y Nd_3 dadas en la Tabla XXXIII son respectivamente $143,5 \cdot 10^{-24}$ y $117,3 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec.}^{-1}$. La concordancia de los valores es aceptable y nos dá un contraste de la exactitud de los datos experimentales. Para dichos valores en disolución se obtienen los valores $123,1 \cdot 10^{-24}$ en glici

na normal y $120,6 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec.}^{-1}$ en glicina Nd_3 . En la suma correspondiente a glicina normal no se han incluido la banda a 910 cm^{-1} puesto que no se ha podido medir la intensidad de la correspondiente banda de glicina deuterada.

La correlación entre las bandas del espectro de glicina normal y Nd_3 originadas por vibraciones similares, que hemos obtenido en este trabajo, está en gran parte de acuerdo con los resultados de los análisis más recientes realizados sobre estos espectros, en especial con los estudios de Suzuki (2) que son los más completos efectuados hasta ahora. En realidad, en muchos casos, los datos por nosotros utilizados, que son totalmente independientes de los empleados previamente, confirman con mucha seguridad varios aspectos de estos estudios. Sin embargo, nuestros resultados están en contradicción con los de Suzuki para un grupo de 5 bandas que en α -glicina aparecen a 1130, 1110, 1033, 910 y 892 cm^{-1} . Estas bandas son las que normalmente se llaman de esqueleto y en general no pueden ser atribuidas a la vibración de un enlace simple. Este tipo de bandas son las que presentan mayores dificultades para establecer sus desplazamientos isotópicos.

En la Tabla XXXIV se dan junto a la correlación propuesta por nosotros las dadas en los trabajos anteriores más recientes. Nuestra correlación en esta zona se basa no solo

TABLA XXXIV

Correlación de vibraciones de glicina normal y deuterada

Tsuboi (1958) ¹	Nakamura (1959) ²	Suzuki (1963) ³ Khanna (1966) ⁴	Este trabajo
<u>Normal Deuter.</u>	<u>Normal Deuter.</u>	<u>Normal Deuter.</u>	<u>Normal Deuter.</u>
1130 1111 1033 — 1043 1000 966 910 893 — (885) 822 763	1130 1111 1033 — 1043 1000 966 910 893 — 822 763	1130 1111 1033 — 1043 1000 966 910 893 — 822 763	1130 1111 1033 — 1043 1000 966 910 893 — 822 763

1 ref. (1), 2 ref. (31), 3 ref. (2) y 4 ref. (5)

en los datos de los desplazamientos de frecuencias de una a otra forma cristalina (Tabla XXXII) e intensidades de los espectros IR (Tabla XXXIII) sino también en la comparación de las intensidades de los espectros RAMAN de γ -glicina Nd_3 obtenidos por nosotros y los de γ -glicina normal dados por Balasubramanian (26) (17) y los de glicina en disolución (3). Estos datos están dados en la Tabla XXXV. Los valores de las

intensidades se corresponden a las estimaciones realizadas por los diversos autores, normalizadas a valor 10 para la banda más intensa de la zona, a fin de hacer dichos valores comparables. Las frecuencias en glicina Nd_3 están ordenadas según la correlación propuesta por nosotros y se ha puesto entre paréntesis la frecuencia del espectro IR de la α -glicina, cuando no aparece en esa zona del espectro RAMAN ninguna banda. La correlación propuesta por nosotros para las bandas 1130-1043, 910-763 y 894-822 cm^{-1} puede considerarse como muy bien establecida puesto que los desplazamientos de frecuencias $\alpha \rightarrow \gamma$ y las intensidades IR y RAMAN lo confirman.

TABLA XXXV

Comparación de las intensidades del espectro RAMAN

γ -glicina				glicina en disolución ⁽²⁾			
normal ⁽¹⁾		Nd_3 ^(*)		normal		Nd_3	
v	i	v	i	v	i	v	i
1165	2	(~1043)	0	(~1130)	0	(~1043)	0
1049	3	1013	3	1027	4	1000	4
1141	4	964	10	1118	4	964	10
924	~0	(~763)	0	(~910)	0	(~910)	0
895	10	823	10	896	10	840	6

(*) Este trabajo, 1) Balasubramanian (1964), 2) Ghazanfar (1964).

La correlación de las bandas 1111-1000 cm^{-1} y 1033-963 cm^{-1} no puede considerarse tan segura ya que tomando 1111-963 cm^{-1} y 1033-1000, quedarían algo mejor interpretadas las intensidades IR y RAMAN aunque se explicaría peor los desplazamientos $\alpha \rightarrow \gamma$. Sin embargo ninguna de las dos correlaciones indicadas permite dar cuenta de los desplazamientos $\alpha \rightarrow \gamma$ de forma simple.

Otros datos de posible interés para establecer la correlación entre las vibraciones de glicina y glicina Nd_3 , son los valores de los desplazamientos de las bandas al pasar la glicina de la forma de ión doble a la aniónica o catiónica. Sin embargo estos cambios de frecuencias no son fáciles de determinar debido a que el cambio de estructura presupone la aparición de nuevas bandas.

En la Tabla XXXVI se dan las frecuencias del espectro RAMAN en disolución de $\text{NH}_3^+ \text{-CH}_2 \text{-CO}_2^-$ (zona 800-1200 cm^{-1}) y los desplazamientos de frecuencias $\Delta \nu_c = \nu_{\text{NH}_3^+ \text{-CH}_2 \text{-COOH}} - \nu_{\text{NH}_3^+ \text{-CH}_2 \text{-CO}_2^-}$ y $\Delta \nu_a = \nu_{\text{H}_2\text{N-CH}_2 \text{-CO}_2^-} - \nu_{\text{NH}_3^+ \text{-CH}_2 \text{-CO}_2^-}$ deducidos de los datos de Gaazanfar (3) y Takeda (27).

En la Tabla XXXVII están dados los desplazamientos $\Delta \nu_c = \nu_{\text{NH}_3^+ \text{-CH}_2 \text{-COOH}} - \nu_{\text{NH}_3^+ \text{-CH}_2 \text{-CO}_2^-}$ para el espectro de cristales de glicina normal y Nd_3 , obtenidos a partir de los datos de Khanna (5).

TABLA XXXVI

Comparación espectros RAMAN disolución

glicina normal			glicina Nd ₃		
ν	$\Delta\nu_c$	$\Delta\nu_a$	ν	$\Delta\nu_c$	$\Delta\nu_a$
1118	+5	-18	1000	+5	-30
1027	+5	-59	964	-18	-41
896	-30	+3	840	-66	-6

$$\Delta\nu_c = \nu_{\text{H}_3\text{N}^+ \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}} - \nu_{\text{H}_3\text{N}^+ \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2^-}$$

$$\Delta\nu_a = \nu_{\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2^-} - \nu_{\text{H}_3\text{N}^+ \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2^-}$$

TABLA XXXVII

Comparación de espectros IR de glicina cristalina

glicina normal		glicina Nd ₃	
ν	$\Delta\nu_c$ (*)	ν	$\Delta\nu_c$
1130	-6	1043	-13
1111	-6	1000	+2
1033	+12	966	?
910	-3	763	-11
894	-33	822	-22
	-41		-52

(*) $\Delta\nu_c = \nu_{\text{H}_3\text{N}^+ \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}} - \nu_{\text{H}_3\text{N}^+ \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2^-}$

Los datos de las Tablas XXXVI y XXXVII concuerdan entre sí bien y quedan razonablemente explicados mediante la correlación de bandas entre glicina normal y deuterada propuesta por nosotros. Sin embargo no son lo suficiente claros para considerarlas como una confirmación segura de dicha correlación.

Correlación de las vibraciones de glicina con las de glicina Cd_2 y d_5 .

A partir de la correlación establecida entre las vibraciones de $^+\text{NH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2^-$ y $^+\text{ND}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2^-$ y teniendo en cuenta que las vibraciones de $^+\text{NH}_3\cdot\text{CD}_2\cdot\text{CO}_2^-$ y $^+\text{ND}_3\cdot\text{CD}_2\cdot\text{CO}_2^-$ deben presentar relaciones de características similares a aquellos, hemos establecido una correlación entre las bandas de los espectros de los 4 derivados isotópicos en la región $1600-650 \text{ cm}^{-1}$ dada en la Tabla XXXVIII.

Las frecuencias para las especies deuteradas en el carbono son las dadas por Suzuki (2). Para efectuar esta correlación hemos considerado también otros datos de la bibliografía, en especial los datos de intensidades RAMAN de Gaazanfar y Neelakantan (3) (18). En la misma Tabla se da la relación entre las frecuencias de los isótopos. Puede observarse que se obtienen valores muy semejantes entre

$$\nu_a(^+\text{NH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2^-) / \nu_b(^+\text{ND}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2^-) \quad \text{y}$$

$$\nu_c(^+NH_3 \cdot CD_2 \cdot CO_2^-) / \nu_d(^+ND_3 \cdot CD_2 \cdot CO_2^-)$$

y entre

$$\nu_a(^+NH_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2^-) / \nu_c(^+NH_3 \cdot CD_2 \cdot CO_2^-) \quad y$$

$$\nu_b(^+ND_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2^-) / \nu_d(^+ND_3 \cdot CD_2 \cdot CO_2^-)$$

Esto presupone una consistencia interna en la explicación de las variaciones de los espectros en deuteración que avala la correlación entre las bandas de glicina y glicina ND_3 utilizada como punto de partida.

Para comentar la Tabla XXXVIII nos referimos a un grupo de bandas correlacionadas por el número que le hemos asignado a la izquierda.

La correlación de los grupos de bandas No. 6, 11 y 18 que en RAMAN se corresponden a las bandas (1615, 1623, 1617, 1610 cm^{-1}), (1410, 1409, 1404, 1402 cm^{-1}) y (896, 840, 872, 812 cm^{-1}) pueden considerarse bien establecida dado los valores concordantes de sus intensidades para los espectros RAMAN en disolución dados en los trabajos (3) y (27).

La correlación de los grupos de bandas No. 7, 8, 9, 17 y 19 también hay que considerarla de confianza por no aparecer o aparecer con intensidades débiles en los espectros RAMAN (3), (27).

Las seis bandas restantes No. 10, 12, 13, 14, 15 y 16 de cada compuesto deben correlacionarse entre sí. Los cocientes entre los productos de las frecuencias al cuadrado de estas seis bandas tiene los siguientes valores:

$$\begin{aligned} \text{glicina normal}/\text{Nd}_3 &= 1,9 \\ \text{Cd}_2 / \text{d}_5 &= 2,2 \\ \text{normal}/\text{Cd}_2 &= 5,6 \\ \text{Nd}_3 / \text{d}_5 &= 6,3 \end{aligned}$$

Estos cocientes coinciden dos a dos como era de esperar si efectivamente se tratan de un conjunto de bandas que se corresponden entre sí. Para el compuesto Cd_2 , Suzuki considera como banda fundamental un pequeño hombro a 1056 cm^{-1} . Nosotros hemos sustituido por la banda a 908 cm^{-1} que aparece con mayor intensidad y que por otra parte hace que los cocientes de los valores arriba indicados tengan mejor concordancia. Por otra parte estos cocientes nos indican que de las seis vibraciones que estamos considerando una se corresponderá a un modo de vibrar que afecte a los enlaces N-H y tres a los enlaces C-H.

En los grupos 10 y 12 están correlacionadas las bandas más intensas en el espectro RAMAN compatibles con los desplazamientos isotópicos posibles. (Es de notar que las bandas a 1210 y 1185 cm^{-1} de glicina Cd_2 parece que están en

TABLA XXXVIII

Correlación de las vibraciones de glicina

No.	Especie simetría	NH ₃ ⁺		ND ₃ ⁺		NH ₃		ND ₃		$(\nu_a/\nu_b)^2$	$(\nu_c/\nu_d)^2$	$(\nu_a/\nu_c)^2$	$(\nu_b/\nu_d)^2$	$(\nu_a/\nu_d)^2$
		CH ₂ - CO ₂	CH ₂ CO ₂	CH ₂ - CO ₂	CH ₂ - CO ₂	CD ₂ - CO ₂	CD ₂ - CO ₂	ν_a	ν_b					
6	A'	1588	1590	1603	1576	0,98	1,04	0,98	1,00	1,00	0,98	1,00	1,00	1,00
7	A'	1525	1186	1521	1197	1,63	1,61	1,00	1,61	0,98	1,00	0,98	1,61	1,61
8	A'	1513	1176	1507	1178	1,63	1,64	1,00	1,64	1,00	1,00	1,00	1,64	1,64
9	A'	1503	1166	1499	1168	1,63	1,64	1,00	1,64	1,00	1,00	1,00	1,64	1,64
10	A'	1444	1440	1210	1134	1,00	1,12	1,00	1,12	1,61	1,41	1,61	1,61	1,61
11	A'	1413	1404	1417	1411	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,98	1,00	1,00
12	A'	1334	1322	1185	1074	1,00	1,21	1,00	1,21	1,25	1,25	1,51	1,51	1,53
13	A"	1315	1269	927	921	1,06	1,00	1,06	1,00	2,02	2,02	1,90	1,90	2,02
14	A'	1130	1043	1110	1015	1,16	1,12	1,16	1,12	1,04	1,04	1,06	1,06	1,23
15	A"	1111	1000	909	872	1,23	1,08	1,23	1,08	1,48	1,48	1,32	1,32	1,61
16	A'	1033	964	1040	954	1,14	1,19	1,14	1,19	0,98	0,98	1,02	1,02	1,17
17	A"	910	761	799	702	1,41	1,30	1,41	1,30	1,30	1,30	1,16	1,16	1,69
18	A'	892	822	872	804	1,16	1,17	1,16	1,17	1,04	1,04	1,04	1,04	1,21
19	A"	696	664	668	646	1,08	1,06	1,08	1,06	1,08	1,08	1,06	1,06	1,17

globadas en los espectros RAMAN).

Las bandas a 1130 y 1043 cm^{-1} del grupo No. 14 tienen poca intensidad en RAMAN y por ello las hacemos corresponder con las bandas a 1110 y 1015 cm^{-1} que no aparecen en el espectro.

Las correlaciones en los grupos No. 13, 15 y 16 se han realizado de forma que los desplazamientos de frecuencia de glicina normal a glicina Nd_3 fuesen más o menos equivalentes a los de glicina Cd_2 a glicina d_5 . Por otra parte las intensidades de los espectros RAMAN presentan una buena concordancia.

Los cocientes entre los productos de las frecuencias al cuadrado de los grupos 13, 15, 17 y 19 que están asignados a vibración fuera del plano son:

$$\text{normal} / \text{Nd}_3 = 2,0$$

$$\text{Cd}_2 / \text{d}_5 = 1,5$$

$$\text{normal} / \text{Cd}_2 = 4,2$$

$$\text{Nd}_3 / \text{d}_5 = 3,1$$

Los valores numéricos de los cocientes nos indican que una vibración afectará los enlaces N-H mientras que las otras dos los enlaces C-H.

f) Asignación de los modos de vibración internos

En la Tabla XXXIX está dada la asignación de las bandas fundamentales de glicina normal a modos aproximados de vibración dadas en los trabajos más recientes, así como la asignación propuesta por nosotros.

Los modos aproximados de vibración están descritos mediante los siguientes símbolos:

- v : tensión (stretching)
- δ : deformación, tijeras (deformation, scissors)
- ω : aleteo (wagging)
- ρ : balanceo (rocking)
- τ : torsión (twisting o torsion)

Los subíndices s, as y \perp indican respectivamente vibraciones simétricas, antisimétricas y perpendiculares al plano de la molécula. Todas estas asignaciones están fundamentalmente basadas en los desplazamientos isotópicos de la frecuencia de las bandas de las especies deuteradas de glicina. En este aspecto todas las asignaciones previas a la nuestra toman los valores para dicho desplazamiento dadas por Suzuki (2), sin analizar si están o no bien establecidas; por ello no pueden considerarse como trabajos que confirmen directamente los resultados de Suzuki. Las nuevas asignaciones que proponen, suponen pequeñas modificaciones

TABLA XXXIX

Asignación de las bandas fundamentales de glicina normal

No.	Espezie simetría	Frecuencia ν (cm ⁻¹)	Suzuki 1963	Laulicht 1966	Khanna 1966	Stahlberg 1967	Este trabajo
1	A''	3166		$\nu_{as} NH_3^+$			ν_{NH_C}
2	A''	3005	$\nu_{as} CH_2$	$\nu_{as} CH_2$	$\nu_{as} CH_2$		$\nu_{as} CH_2$
3	A'	2969	$\nu_s CH_2$				$\nu_s CH_2$
4	A'	2888					νNH_b
5	A'	2608		$\nu_s NH_3^+$			νNH_a
6	A'	1588	$\nu_{as} CO_2^-$	$\nu_{as} CO_2^-$		$\nu_{as} CO_2^-$	$\nu_{as} CO_2^-$
7	A''	1525	δNH_3^+	δNH_3^+		$\delta_{as} NH_3^+$	$\delta_{as} NH_3^+$
8	A'	1513	δNH_3^+	δNH_3^+		$\delta_{as} NH_3^+$	$\delta_{as} NH_3^+$
9	A'	1505	δNH_3^+	δNH_3		$\delta_s NH_3$	$\delta_s NH_3$
10	A'	1444	δCH_2	δCH_2		δCH_2	δCH_2
11	A'	1413	$\nu_s CO_2^-$	$\nu_s CO_2^-$		$\nu_s CO_2^-$	$\nu_s CO_2^-$
12	A'	1334	ωCH_2	$\omega CH_2 + (\nu_{CC})$		ωCH_2	ωCH_2
13	A''	1315	τCH_2	τCH_2		τCH_2	τCH_2
14	A'	1130	ρNH_3^+	ρNH_3^+		ρNH_3^+	$\rho NH_3^+ + (\nu_{CN})$

TABLA XXXIX (continuación)

Asignación de las bandas fundamentales de glicina normal

No.	Especie simetría	Frecuencia ν (cm ⁻¹)	Suzuki 1963	Laulicht 1966	Khanna 1966	Stahlberg 1967	Este trabajo
15	A''	1110	ρ NH ₃ ⁺	ρ NH ₃ ⁺	ρ NH ₃ ⁺	ρ NH ₃ ⁺	ρ CH ₂ ⁺ (ρ NH ₃)
16	A'	1033	ν CN	ν CN	ν CN	ν as	ν CN ⁺ (ρ NH ₃ ⁺)
17	A''	910	ρ CH ₂	ρ CH ₂	ρ CH ₂	ν s	ρ NH ₃ ⁺ + (ρ CH ₂)
18	A'	892	ν CC	δ CO ₂ ⁻	ν CC	ρ CH ₂	δ CO ₂ ⁺ (ν CC)
19	A''	696	δ CO ₂ ⁻	ρ CO ₂ ⁻	δ CO ₂ ⁻	ω CO ₂	ω CO ₂
20	A'	607	ω CO ₂ ⁻	ω CO ₂ ⁻	ω CO ₂ ⁻	δ CO ₂ ⁻	ν CC ⁺ (δ CO ₂ ⁻)
21	A'	516	τ NH ₃ ⁺	τ NH ₃ ⁺	τ NH ₃ ⁺	τ NH ₃ ⁺	τ NH ₃ ⁺
22	A'	504	ρ CO ₂	τ NH ₃ ⁺	ρ CO ₂	ρ CO ₂	ρ CO ₂
23	A'	357	δ CCN		δ CCN		δ CCN
24	A''	243	τ CC				τ CC

ν : tensión; δ : deformación, tijera; ω : aleteo; ρ : balanceo; τ : torsión; s : simétrico;

as: antisimétrico; |: perpendicular

a la de Suzuki para explicar mejor algunos datos adicionales a los desplazamientos de frecuencias debidas a la sustitución $^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$ Laulicht (4) los espectros de dicroísmo de α -glicina, Stahlberg (29) y los espectros obtenidos a bajas temperaturas, y en consecuencia con mayor resolución Khanna (15). La asignación dada por nosotros se basa en primer lugar en un análisis muy detallado de los desplazamientos de frecuencias en la sustitución isotópica. Esos desplazamientos de frecuencia que se pueden obtener de las correlaciones dadas en las Tablas XXXVIII y XXXII, se han determinado utilizando datos mucho más directos que los empleados por Suzuki; en consecuencia nuestra asignación, en cuanto concuerda con la de Suzuki; es la primera confirmación directa de la misma. En la asignación dada por nosotros se han tenido en cuenta los datos de los desplazamientos de frecuencias $^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$ (4) y de $^{14}\text{N} \rightarrow ^{15}\text{N}$ (32) (43) y la asignación en modos de vibración dentro y fuera del plano, dadas en la Tabla XXXI en parte basados en los estudios de Stahlberg.

La asignación de los modos 2, 3, 10, 11, 12 y 13 no ofrece dificultades, habida cuenta de los valores de los desplazamientos isotópicos y las frecuencias características de las vibraciones consideradas. Los modos n° 6, 7, 8 y 9 presentan la única dificultad de decidir si la banda ancha a 1588 cm^{-1} se corresponde a uno o dos modos funda-

mentales. Nosotros creemos, como se indica en la Tabla XXVII que dicha banda sólo implica un modo fundamental y en consecuencia la asignamos a $\nu_{as} \cdot \text{CO}_2^-$. Khanna (5) considera que ~ 1513 en α -glicina sólo hay una banda y por ello tiene que asignar un modo NH_3^+ a la zona ~ 1588 , sin embargo los desplazamientos de frecuencias $\nu_\gamma - \nu_\alpha$ sólo concuerdan en glicina normal y Nd_3 , tomando como bandas fundamentales las dadas por nosotros en la Tabla XXVII. La asignación de los modos 23 y 24, se basa exclusivamente en la suposición de que son los modos de menor frecuencia, como no disponemos de datos nuevos aceptamos la asignación de Suzuki. Como se muestra en la Tabla XXX, en donde se analiza la región de bajas frecuencias, estas dos bandas hay que considerarlas como las vibraciones correspondientes a modos internos de frecuencia menor.

Los modos 13, 15, 17 y 19, son vibraciones fuera del plano, y en conjunto deben corresponderse a los siguientes modos de vibración: τCH_2 , ρCH_2 , $\rho_\perp\text{NH}_3^+$ y ωCO_2^- . Los desplazamientos isotópicos de la Tabla XXXVIII confirman esta correspondencia conjunta e indican además que los modos 15, 17 deben ser asignados a una mezcla, con participación importante de las vibraciones ρCH_2 y $\rho_\perp\text{NH}_3$. En el modo No. 15 ρCH_2 tiene una mayor participación que $\rho_\perp\text{NH}_3$ lo cual se indica en la Tabla XXXIX poniendo esta vibración entre paréntesis. Esto se cumple a la inversa en el modo No. 17.

Al hacer esta asignación se ha supuesto, como se admite generalmente, que el modo No. 13 hay que asignarlo a τCH_2 .

Las bandas No. 14, 16, 18, 20, 21 y 22 son vibraciones en el plano que en conjunto tienen que corresponderse con los siguientes modos de vibrar ρNH_3 , τNH_3^+ , νCC , νCN , δCO_2^- , ρCO_2^- . El trabajo de Lauicht indica que los modos No. 18 y 20 de glicina normal sufren un corrimiento isotópico de -24 y -7 cm^{-1} en la sustitución $^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$. Hay que suponer por las frecuencias, que estas bandas participan de vibraciones de tensión νCC . En efecto, disminuirá su frecuencia al aumentar la masa del grupo CO_2^- aunque no en el grado observado. En consecuencia hemos asignado estas vibraciones a una mezcla de νCC y δCO_2 . Para explicar el mayor corrimiento isotópico del modo No. 18 se ha supuesto que la participación de δCO_2 en él es mayor. En la Tabla XXXIX queda esto indicado poniendo el otro modo νCC entre paréntesis.

Los desplazamientos isotópicos dados en la Tabla XXXVIII de los modos No. 14 y 16 indican que en ellos participan los enlaces N-H, aunque no puede considerarse que de forma exclusiva, sino que deben originarse por mezcla con otro modo que no cambie en la deuteración. Los corrimientos isotópicos debidos a ^{15}N de esas bandas (1130 y 1033 cm^{-1}) son los mayores encontrados con valor de -8 y -19 cm^{-1} lo que indica que el átomo de nitrógeno tiene una intervención

muy importante en estas vibraciones. Por tanto los asignamos a una mezcla de νHN_3^+ con νCN . Se puede suponer que νNH_3^+ tendrá una mayor participación que νCN en la vibración de mayor frecuencia, lo que está indicado en la Tabla XXXIX, poniendo νCN entre paréntesis. No creemos que intervenga en las bandas 14 y 16 el modo restante νCO_2 porque debe aparecer a frecuencias menores. Este modo habrá que asignarle a la vibración No. 22 ya que de la correlación dada en la Tabla XXXIII en esta vibración no participan los enlaces N-H y por tanto no puede tratarse de la torsión NH_3^+ que es la única otra posibilidad de asignación. Además según la Tabla XXXI la variación del momento dipolar en esta transición es perpendicular al enlace C-C que es como debería suceder si la vibración fuera νCO_2^- .

De las vibraciones que estamos considerando en este apartado queda solo la νNH_3^+ que tenemos que asignarla por tanto al modo No. 21 aún cuando no puede confirmarse por ser desconocido el desplazamiento isotópico, $\text{H} \rightarrow \text{D}$, de esta banda al no estar detectada en glicina deuterada. Esta asignación, por otra parte, es la dada en trabajos previos. Esta vibración es la que experimenta un corrimiento de frecuencia mayor en espectros obtenidos a baja temperatura (5) lo que está de acuerdo con el comportamiento que ha de esperarse con este tipo de vibración.

i) Vibraciones de tensión N-H.

Los tres restantes modos, No. 1, 4 y 5 son las vibraciones de tensión del grupo $-\text{NH}_3^+$. En las glicinas cristalizadas cada hidrógeno de este grupo forma un enlace de hidrógeno, que difieren bastante entre sí, por lo cual los 3 enlaces NH no pueden considerarse como equivalentes. Como consecuencia de ello hay que suponer que cada banda está originada por la vibración de tensión de uno de los enlaces NH, y no por una mezcla de esas vibraciones como sucede cuando los enlaces NH son equivalentes. Es bien conocido (33) (34) que las vibraciones νNH aparecen a frecuencia tanto menores cuanto más fuerte es el enlace de hidrógeno, por consiguiente asignamos los modos n° 1, 4 y 5 a las vibraciones νNH_c , νNH_b , νNH_a . Los subíndices c, b y a indican la fortaleza, de forma creciente, del enlace de hidrógeno de los átomos correspondientes.

En α y γ glicina las moléculas se unen por un enlace de hidrógeno $\text{O}_I \dots \text{H}_a - \text{N}$ formando una cadena de moléculas, como está indicado en la Figura 24, todas ellas en la misma posición equivalente en la celdilla unidad como está indicado en la Figura. Los átomos del enlace $\text{O}_I \dots \text{H}_a - \text{N}$ están alineados y aproximadamente coinciden en dirección con el enlace C-C. Entre los tres tipo de enlace de hidrógeno que ligan entre sí las moléculas de glicina, el enlace $\text{O}_I \dots \text{H}_a - \text{N}$ es el más corto y por tanto el más fuerte:

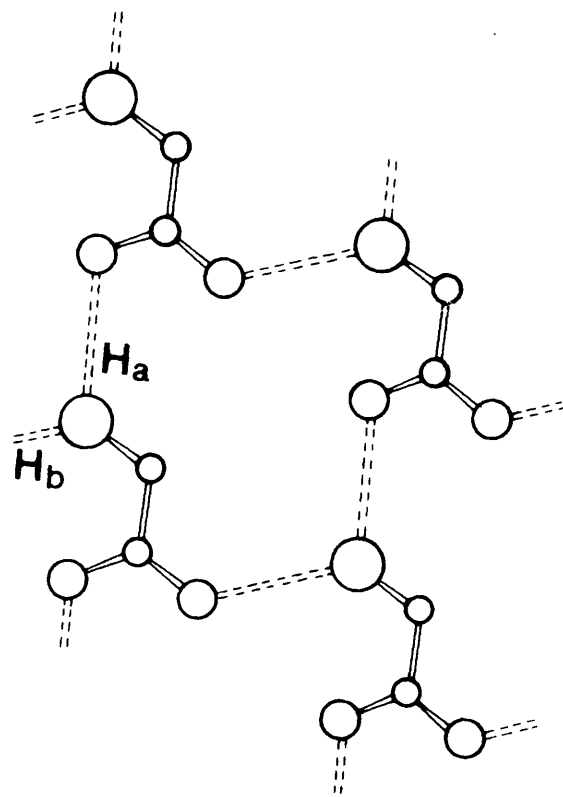


Fig. 24

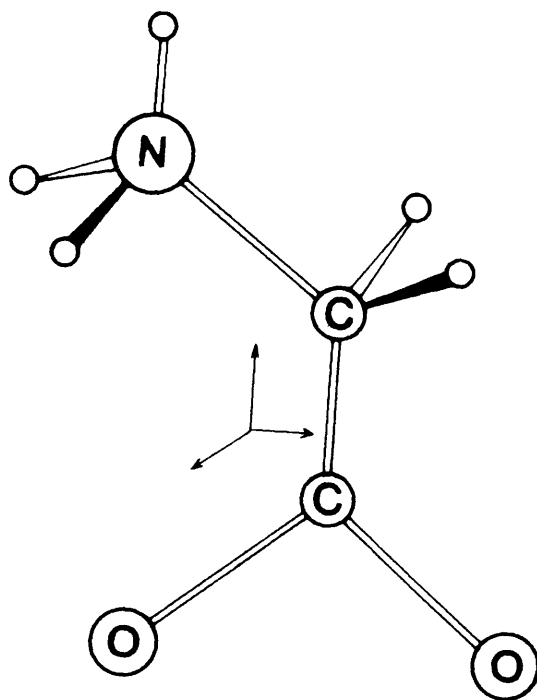


Fig. 25

Las cadenas mencionadas se unen entre sí mediante un enlace de hidrógeno $O_{II} \dots H_b - N$ (Fig. 24) que tiene los átomos alineados y que es similar en α y γ glicina. Sin embargo los planos de las moléculas en α -glicina permanecen paralelos y en γ -glicina forman ángulos de 60° . En α -glicina estos enlaces de hidrógeno dan lugar a capas moleculares mientras que en γ -glicina hacen que cada tres cadenas se cierren sobre sí mismas quedando unidas de forma helicoidal.

En α glicina cada dos capas moleculares se unen entre sí por enlaces de hidrógeno $O_{II} \dots H_c - N$, con los átomos aproximadamente alineados. En realidad este enlace puede ser bifurcado y utilizar también un O_I que esté incluso a menor distancia, sin embargo esta estructura no parece importante porque se desvía de la linealidad bastante más que la anterior. En γ glicina los grupos de tres cadenas se unen entre sí por enlaces $O_I \dots H_c - N$ que mantienen los átomos alineados. Estos enlaces de hidrógeno son los más débiles.

En la Tabla XL están dadas las distancias $N \dots O$ de los enlaces de hidrógeno y las frecuencias de las bandas de α y γ glicina asignadas a las vibraciones ν_{NH} correspondientes. Como ya se ha indicado a mayor distancia $N \dots O$ el enlace de hidrógeno es más débil y por tanto la frecuencia de la vibración ν_{NH} es mayor. Como se ve en la Tabla XL esta relación se cumple para todas las parejas de bandas de α y γ

TABLA XL

Comparación de las frecuencias de tensión N-H con las distancias N...O

enlace de hidrógeno	distancia N...O Å	glicina normal ν	glicina Nd ₃ ν
(N-H _C ...O _{II}) _α	3.074	3166	2332
(N-H _C ...O _I) _γ	2.970	3103	2311
(N-H _b ...O _{II}) _α	2.850	2888	2202
(N-H _b ...O _{II}) _γ	2.817	2877	2179
(N-H _a ...O _I) _α	2.768	2608	2070
(N-H _a ...O _I) _γ	2.801	2595	2084

glicina, excepto la correspondiente a νNH_a de glicina normal, lo que puede considerarse como una confirmación de la asignación realizada.

Krishnan ha establecido una correlación entre la longitud N...O y las frecuencias de las vibraciones N-H del sulfato de triglicina a partir de la cual calcula dichas frecuencias en α- y γ-glicina. Esta asignación coincide con la dada en este trabajo excepto para la banda asignada a νNH_a

de γ -glicina ya que al basarla únicamente en la distancia N...O la asigna a un pico que aparece a frecuencias superiores. Sin embargo nosotros hemos tenido en cuenta la correlación entre los espectros de glicina normal y Nd_3 lo que nos ha inducido a establecer esta asignación a fin de obtener resultados concordantes en glicina Nd_3 . La asignación dada en (34) ha sido discutida por Dupuy y en general no ha sido tendida en cuenta en trabajos recientes (4) (5). Por otra parte los resultados concordantes obtenidos por nosotros para la glicina Nd_3 es una confirmación de que la asignación dada por (34) es un principio correcta.

Tiene interés notar que los mayores desplazamientos $\nu_\alpha - \nu_\gamma$ observados en la Tabla XXXII se corresponden a modos que han resultado asignados a enlaces NH confirmando de forma general esta asignación puesto que como ya se ha dicho las formas α y γ difieren casi exclusivamente por la naturaleza de los enlaces de hidrógeno. Igualmente los mayores desplazamientos observados en el espectro RAMAN en disolución al pasar la glicina de la forma $-\text{CO}_2^-$ a $-\text{CO}_2\text{H}$ (bandas 1615, 1410, 896 y 665 cm^{-1}) y de la forma $-\text{NH}_3^+$ a $-\text{NH}_2$ (bandas 1027, 1118) (Tablas XXXVI y XXXVII) corresponden a modos que han resultado asignados al grupo $-\text{CO}_2^-$ y $-\text{NH}_3^+$ lo que de nuevo confirma la asignación efectuada.

B. INTENSIDADES

a) Modelo polar.

Para un mejor conocimiento de la estructura de la molécula interesa determinar los parámetros de un modelo polar que nos de los incrementos del momento dipolar total de la molécula en función de los valores de las distorsiones moleculares originadas por la variación de la longitud y ángulos de enlace (35.1). En principio estos parámetros se pueden determinar a partir de las intensidades de absorción de las bandas de vibración-rotación de las moléculas.

A partir de los valores experimentales de las intensidades en gases pueden obtenerse los valores absolutos de la variación del momento dipolar con la coordenada normal ($\partial\mu/\partial Q_i$) de acuerdo con las expresiones

$$\Gamma = \frac{\pi}{3c^2\nu} \left(\frac{\partial\mu}{\partial Q_i}\right)^2; \quad B = \frac{N\pi \cdot 10^{-3}}{3c^2 \ln 10} \left(\frac{\partial\mu}{\partial Q_i}\right)^2 \quad \{15\}$$

donde Γ representa la intensidad de una banda fundamental en $\text{cm}^2 \cdot \text{molec.}^{-1}$ (unidad secundaria según IUPAC) asociado con la coordenada normal Q_i , B , la intensidad en $\text{cm}^2 \cdot \text{l. mol}^{-1} (\log 10)$, μ el momento dipolar de la molécula, ν la frecuencia en cm^{-1} y N el número de Avogadro.

La fórmula {15} es válida para moléculas en disolución sin más que sustituir $(\partial\mu/\partial Q_i)^2$ por

$$\frac{9n^3}{2n^2+1} \overline{\left(\frac{\partial\mu_s}{\partial Q_i}\right)^2}$$

siendo n el índice de refracción, μ_s el momento dipolar de la molécula del soluto y las del disolvente situadas en su entorno, y la barra indica una media sobre todas las configuraciones de dicho entorno en la disolución (36)(37). El factor correspondiente al índice de refracción se puede tomar con mucha aproximación como la unidad y por tanto utilizaremos en este trabajo la ecuación {15} teniendo en cuenta que las conclusiones que se obtengan se referirán a la molécula en disolución. En la Tabla XLI están dados los valores experimentales de B y $(\partial\mu/\partial Q_i)^2$.

Uno de los modelos más simplificados para interpretar las intensidades es el llamado modelo de los momentos parciales de enlace basado en dos hipótesis: 1^a) Cuando se incrementa Δr_{ab} la longitud del enlace r_{ab} se produce un momento dipolar

$$\Delta\mu = \epsilon_{ab} \cdot \Delta r_{ab} \quad \{16\}$$

situado en la misma dirección del enlace; 2^a) Cuando el enlace ab se flexiona en un ángulo $d\alpha_{ab}$ se produce un momento

TABLA XLI

glicina normal en BrK

ν cm ⁻¹	B cm ² .l.mol ⁻¹	$(\partial\mu/\partial Q)^2$ cm ³ .sec ⁻²
3.000	44.100	145.000
1.600	11.900	39.000
1.513	6.330	20.800
1.444	1.320	4.300
1.413	4.800	15.800
1.334	3.490	11.400
1.312	1.030	3.380
1.130	740	2.420
1.111	1.450	4.770
1.033	1.080	3.500
910	1.190	3.900
892	1.630	5.360
696	1.420	4.660
607	650	2.130
504	2.130	7.000

glicina Nd₃ en BrK

3.005	940	3.090
2.967	1.400	4.600
2.150	12.600	41.500
1.590	9.100	30.000
1.440	1.500	4.900
1.404	4.200	13.900
1.322	1.900	6.200
1.269	1.500	4.900
1.186	3.700	12.200
1.043	710	2.320
1.000	390	1.290
963	500	1.650
822	900	2.970
761	600	1.960
667	1.100	3.550
594	600	1.990
492	1.660	5.400

TABLA XLI

glicina normal en H₂O

ν cm ⁻¹	B cm ² .l.mol. ⁻¹	$(\partial\mu/\partial Q)^2$ cm ³ .sec. ⁻²
3.053	28.600	93.800
2.922	32.700	107.400
1.598	24.000	78.900
1.508	9.100	29.800
1.444	1.700	5.570
1.413	6.600	21.800
1.332	6.100	20.000
1.132	890	2.900
1.121	1.460	4.810
1.032	890	2.910
929	1.290	4.220
896	1.590	5.230

glicina Nd₃ en D₂O

3.016	1.192	3.900
2.970	930	3.000
2.298	12.600	41.400
2.202	12.700	41.700
1.612	20.690	67.760
1.442	2.260	7.400
1.412	8.900	29.000
1.322	4.660	15.300
1.273	830	2.730
1.169	3.500	11.500
1.041	490	1.600
1.016	400	1.300
965	630	2.100
832	2.280	7.500

dipolar

$$\Delta\mu = \mu_{ab} \Delta\alpha_{ab} \quad (17)$$

situado en el plano de flexión y perpendicular a la dirección del enlace, donde μ_{ab} es el momento parcial de enlace. En ambos casos se supone que la variación de un enlace, en longitud o en ángulo, deja inalterado los otros momentos de enlace. En glicina, $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CO}_2^-$, las magnitudes que definirán este modelo serán: cinco valores para las constantes μ_{ab} y otros cinco para las constantes ϵ_{ab} suponiendo que los enlaces entre los mismos tipos de átomos son equivalentes.

Para moléculas iónicas los momentos parciales de enlace no tienen un significado físico concreto y por ello utilizaremos otro modelo que es formalmente equivalente al de los momentos de enlace pues tiene los mismos parámetros. En este modelo se supone 1°) una carga efectiva, ρ_a , correspondiente al átomo a, que permanece inalterada en cualquier distorsión de la molécula que mantenga las distancias interatómicas y 2°) que al variar las longitudes de enlace se introduce además una variación en el momento dipolar

$$\Delta\mu_{\eta} = \mu_{ab} \cdot \Delta r_{ab} \quad (18)$$

proporcional a la variación de la longitud del enlace y en

la misma dirección de éste. Esto es equivalente a decir que al variar dicha longitud varían las cargas efectivas de los átomos correspondientes al enlace. Por tanto la variación del momento dipolar total al variar una longitud de enlace tiene dos partes, una debida al desplazamiento de las cargas efectivas de los átomos del enlace y otra originada al variar la magnitud de dichas cargas.

Los parámetros ρ_a y η_{ab} se relacionan con los parámetros μ_{ab} y ϵ_{ab} del modelo de los momentos de enlace por las siguientes expresiones:

$$\rho_a = -\sum \mu_{ab}/r_{ab}$$

$$\eta_{ab} = \epsilon_{ab} - \mu_{ab}/r_{ab} \quad (19)$$

En este estudio consideraremos que la glicina tiene un plano de simetría que contiene los átomos O_I O_{II} C_{II} C_I N H_I representados en la Fig. 25, pág. 155.

En estas condiciones la variación del momento dipolar en los modos normales de vibración se efectuará bien en el plano zx o bien según el eje y .

Las coordenadas que serán utilizadas para los átomos de la glicina respecto a los ejes con origen en su centro

de gravedad representado en Fig. 25 están dadas en la Tabla XLII.

TABLA XLII

Coordenadas de los átomos de glicina

M	x	y	z
14 N	-1,10	0	1,50
12 C _I	0,32	0	1,00
12 C _{II}	0,32	0	-0,50
16 O _I	-0,78	0	-1,08
16 O _{II}	1,42	0	-1,08
1 H _I	-1,10	0	2,50
1 H _{II}	-1,57	0,82	1,16
1 H _{III}	-1,57	-0,82	1,16
1 H _{IV}	0,79	0,82	1,33
1 H _V	0,79	-0,82	1,33

El centro de gravedad de la glicina Nd₃ tiene de coordenadas $x, y, z = -0,051, 0, 0,06$.

b) Determinación de los parámetros polares

Las derivadas del momento dipolar con las coordenadas normales se relacionan con las derivadas del momento dipolar con respecto a las coordenadas internas (38) mediante las expresiones

$$\left(\frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial Q_i}\right) = \sum_j L_{ji} \left(\frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial r_{ab}} - K\alpha r_{ab}\right) \quad (20)$$

donde L_{ji} son los elementos de la matriz que relaciona los dos conjuntos de coordenadas.

$$r_{ab} = \sum_j L_{ji} Q_i \quad (21)$$

y $K\alpha r_{ab}$ es un término correctivo que representa la variación del momento dipolar respecto a la rotación asociada a la variación de la coordenada r_{ab} .

En el caso de la glicina no hay datos de confianza de los elementos L_{ji} y por ello no podemos utilizar los valores de las intensidades de cada una de las bandas para determinar los parámetros del modelo polar.

Aún sin conocer las coordenadas normales se pueden relacionar las constantes de un modelo polar con: las intensidades totales de la molécula normal y deuterada; el valor del momento dipolar; y las intensidades de algunas ban

das muy características como son, en la glicina, las corres
pondientes a la tensión C-H, N-H y C-O.

El modelo que consideramos tiene once parámetros que son los siguientes:

$$n_{NH}, n_{CN}, n_{C_I C_{II}}, n_{CH}, n_{CO}, \rho_{H_N}, \rho_N, \rho_{H_C}, \rho_{C_{II}}, \rho_{C_I}, \rho_O$$

Mediante los datos experimentales de que disponemos no pode
mos determinar todos estos parámetros, por lo que hemos su-
puesto que ρ_{C_I} , $\rho_{C_{II}}$ y $n_{C_I C_{II}}$ tienen valor cero ya
que en principio puede esperarse que al menos tengan valo-
res pequeños en comparación con los restantes. El cálculo
se ha efectuado según el siguiente esquema:

1°) Las intensidades de las bandas características de las
tensiones N-H, C-O y C-H nos han permitido determinar

$$(n_{NH} + \rho_{H_N}), (n_{CO} + \rho_O), (n_{CH} + \rho_{H_C})$$

2°) La diferencia entre las intensidades de la glicina nor-
mal y deuterada nos han conducido al valor de $\rho_{H_N}^2$.

3°) El valor del momento dipolar y la condición de que la
suma de cargas en la molécula es nula nos ha proporcionado
los valores de ρ_N y ρ_O así como los valores de las compo-
nentes de μ . En este paso se ha supuesto que los valores
de ρ_{C_I} y $\rho_{C_{II}}$ pueden despreciarse y se ha tomado para el

valor de ρ_{H_C} el encontrado en otras muchas moléculas.

4°) Finalmente a partir de la intensidad total hemos determinado n_{CN} suponiendo que $n_{C_I C_{II}}$ es aproximadamente cero.

Exponemos, a continuación, como se han desarrollado estos pasos.

1° Relación entre las intensidades de las bandas características de tensión y los parámetros polares:

Para las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión podemos relacionar las intensidades con los parámetros polares utilizando la ec. {20} ya que aproximadamente se conocen las coordenadas normales. Correspondiéndose a los enlaces C-O, la glicina tiene dos vibraciones de tensión en el plano de la molécula, cuyas coordenadas normales son aproximadamente

$$Q_1 = \left(\frac{m_O m_C}{m_O + m_C} \right)^{1/2} \cdot 2^{-1/2} (r_{CO_I} - r_{CO_{II}})$$

$$Q_2 = \left(\frac{m_O m_C}{m_O + m_C} \right)^{1/2} \cdot 2^{-1/2} (r_{CO_I} + r_{CO_{II}})$$

y los enlaces NH tienen 3 vibraciones de tensión; dos en el plano de la molécula cuyas coordenadas pueden tomarse

$$Q_3 = \left(\frac{m_N m_H}{m_N + m_H} \right)^{1/2} \cdot r_{NH_1}$$

$$Q_4 = \left(\frac{m_N m_H}{m_N + m_H} \right)^{1/2} \cdot 2^{-1/2} (r_{NH_2} + r_{NH_3})$$

y una perpendicular a él

$$Q_5 = \left(\frac{m_N m_H}{m_N + m_H} \right)^{1/2} \cdot 2^{-1/2} (r_{NH_2} - r_{NH_3})$$

Los términos $\partial \mu \alpha / \partial r_{ab}$ de la ecuación {20} vienen expresados en función de los parámetros polares por la relación

$$\left(\frac{\partial \mu \alpha}{\partial r_{ab}} \right) = (\eta_{ab} + \rho_a) \alpha_{ab} \quad \{22\}$$

siendo α_{ab} ($\alpha = x, y, z$) los componentes respecto a los ejes $O\alpha$ del vector unitario en la dirección del enlace r_{ab} (la coordenada r_{ab} ha sido incrementada desplazando el átomo a lo largo del enlace). Para calcular los términos $K \alpha r_{ab}$ tenemos en cuenta que un desplazamiento Δr_{ab} del átomo a a lo largo origina un momento angular \vec{m} respecto del centro de masas dado por

$$\vec{m} = m_a \vec{v}_a \Delta \vec{r}_{ab}$$

siendo \vec{v}_a el vector de posición del átomo a respecto al cen-

tro de masas, y m_a la masa atómica. Si el desplazamiento Δr_{ab} es infinitesimal, el momento \vec{m} es equivalente al que produce una rotación infinitesimal,

$$\omega = I^{-1} \vec{m}$$

donde I es el tensor de inercia de la molécula. La rotación ω origina un cambio en el momento dipolar $(\Delta \vec{\mu})_r$ dado por

$$(\Delta \vec{\mu})_r = \vec{\omega} \mu_0$$

Los componentes de $(\Delta \vec{\mu})_r / \Delta r_{ab}$ son los términos $K\alpha r_{ab}$ de la fórmula {20} y sus valores correspondientes al incremento en los enlaces C-O y N-H, originados por desplazamiento de los átomos N y O están dados en la Tabla XLIII, usando para μ_0 el valor dado en (39)

TABLA XLIII

Valores de $K\alpha r_{ab}$ en D/Å (Debyes / Angstrom)

enlace R_{ab}	glicina normal			glicina Nd ₃		
	x	y	z	x	y	z
CO _I	0,75	0	0,47	0,77	0	0,49
CO _{II}	-0,36	0	-0,23	-0,37	0	-0,23
NH ₁	0,09	0	0,06	0,15	0	0,10
NH ₂	-0,08	0,18	-0,05	-0,15	0,32	-0,09
NH ₃	-0,08	-0,18	-0,05	-0,15	-0,32	-0,10

Teniendo en cuenta las expresiones{22} y los valores de la Tabla XLIII se obtienen las siguientes expresiones para $(\partial\mu/\partial Q)^2$ dadas en las Tablas XLIV y XLV para las bandas de tensión C-O y C-N.

TABLA XLIV

Expresiones de $(\partial\mu/\partial Q_i)^2 = a_i$ para glicina normal en $\text{cm}^3\text{sec}^{-2}$

a		Valor experimental	Valor calculado
a_1	$1700 [0,88(\rho_o + n_{CO}) + 0,55]^2$	78.9	74.5
a_2	$1700 [0,47(\rho_o + n_{CO}) + 0,12]^2$	21.8	23.6
$a_1 + a_2$		100.7	98.1
a_3	$6450 [(\rho_{HN} + n_{NH}) - 0,09]^2$		63.6
a_4	$12900 [-0,58(\rho_{HN} + n_{NH}) + 0,09]^2$		39.1
a_5	$12900 [0,82(\rho_{HN} + n_{NH}) - 0,18]^2$		78.7
$a_3 + a_4 + a_5$		194.3	181.4

TABLA XLV

Expresiones de $(\partial\mu/\partial Q_i)^2 = a_i$ para glicina Nd_3 en $\text{cm}^3 \text{sec}^{-2}$

a		Valor experimental	Valor calculado
a_1	$1760[0,88(\rho_O + n_{CO}) + 0,57]^2$	67,8	74.4
a_2	$1760[0,47(\rho_O + n_{CO}) + 0,13]^2$	29.1	23.4
$a_1 + a_2$		96.8	97.9
a_3	$3440[(\rho_{H_N} + n_{NH}) - 0,15]^2$		32.6
a_4	$6880[-0,58(\rho_{H_N} + n_{NH}) + 0,18]^2$		187.8
a_5	$6880[0,82(\rho_{H_N} + n_{NH}) - 0,32]^2$		97.7
$a_3 + a_4 + a_5$		83.0	89.1

Usando las expresiones de las Tablas XLIV y XLV y los valores experimentales $(\partial\mu/\partial Q_i)^2$ dados en ellas se han obtenido para $(\rho_O + n_{CO})$ y $(\rho_{H_N} + n_{NH})$ los valores

$$\rho_O + n_{CO} = - 8,05 \quad \delta \quad + 6,92 \quad \text{D/\AA} \quad \{23\}$$

$$\rho_{H_N} + n_{NH} = + 3,25 \quad \delta \quad - 2,77 \quad \text{D/\AA} \quad \{24\}$$

Estos valores son la media de los obtenidos con las Tablas XLIV y XLV. En la Tabla XLV se dan también los valores de $(\partial\mu/\partial Q_i)^2$ calculados a partir de ellos.

En el espectro de glicina normal las bandas de tensión correspondiente a los enlaces C-H están englobadas en las de tensión N-H, sin embargo puede admitirse que tendrán un valor similar al encontrado en glicina Nd₃. Esto se ha tenido en cuenta en el valor a₃+a₄+a₅ de la Tabla XLIV al evaluar la intensidad atribuible a las bandas de tensión N-H. El valor estimado por nosotros para las bandas de tensión CH (2111 cm².l.mol⁻¹) es del mismo orden de magnitud al valor 3740 encontrado como intensidad característica del grupo en hidrocarburos alifáticos (25). A partir de la intensidad de esas bandas obtenemos

$$(\rho_{H_C} + \eta_{CH}) = \pm 1,03 \text{ D/\AA} \quad \{25\}$$

2° Cálculo del valor de ρ_{HN}

La suma de las $(\partial\mu/\partial Q_i)^2$ se relacionan con las variaciones del momento dipolar con las coordenadas internas (1) por expresiones que en nuestro caso toman las formas

$$\sum \frac{1}{m_a} \left[\left[\left(\frac{\partial\mu_x}{\partial x_a} \right)^2 + \left(\frac{\partial\mu_z}{\partial x_a} \right)^2 \right] + \left[\left(\frac{\partial\mu_x}{\partial y_a} \right)^2 + \left(\frac{\partial\mu_z}{\partial y_a} \right)^2 \right] + \right. \\ \left. + \left[\left(\frac{\partial\mu_x}{\partial z_a} \right)^2 + \left(\frac{\partial\mu_z}{\partial z_a} \right)^2 \right] \right] = \sum \left[\left(\frac{\partial\mu_x}{\partial Q_i} \right)^2 + \left(\frac{\partial\mu_z}{\partial Q_i} \right)^2 \right] + W_{xx} + W_{zz} \quad \{26\}$$

$$\sum \frac{1}{m_a} \left[\left(\frac{\partial \mu_Y}{\partial x_a} \right)^2 + \left(\frac{\partial \mu_Y}{\partial y_a} \right)^2 + \left(\frac{\partial \mu_Y}{\partial z_a} \right)^2 \right] = \sum \frac{\partial \mu_Y}{\partial Q_i} + W_{YY}$$

siendo $W_{xx} = W_{zz} = \mu_x^2/I_{yy} + \mu_z^2/I_{yy}$, y

$$W_{yy} = (\mu_z^2 I_{zz} + 2\mu_x \mu_y I_{xy} + \mu_x^2 I_{xx}) / I_{xx} I_{zz} - I_{xz}^2 \quad \{27\}$$

y donde las sumaciones de los primeros miembros se extienden a todos los átomos de la molécula y la de los segundos a todas las coordenadas normales Q_i ; m_a es la masa del átomo a , μ_a e $I_{\alpha\beta}$ ($\alpha, \beta = x, y, z$) representan respectivamente las componentes del momento dipolar y las componentes del tensor de inercia según los ejes x, y, z ; $\partial \mu_\alpha / \partial r_{\beta a}$ representa la derivada del componente α del momento dipolar respecto al valor del desplazamiento del átomo a según la dirección del eje $O\beta$.

Las magnitudes $(\partial \mu_\alpha / \partial \beta_a)$ se relacionan con ρ_a y η_{ab} por las expresiones

$$\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial \alpha_a} = \rho_a - \sum_a \eta_{ab} (\alpha_{ab})^2 \quad \{28\}$$

$$\frac{\partial \mu_\beta}{\partial \alpha_a} = - \sum_a \eta_{ab} \alpha_{ab} \beta_{ab} \quad \beta \neq \alpha \quad \{29\}$$

ya que un desplazamiento $\Delta\alpha_a$ del átomo a, origina un incremento en la longitud del enlace ab: Δr_{ab}

$$\Delta r_{ab} = - \alpha_{ab} \Delta\alpha_a$$

siendo α_{ab} las componentes a los ejes $O\alpha$ del vector unitario en la dirección del enlace r_{ab} y en consecuencia en el modelo tomado el desplazamiento $\Delta\alpha_a$, asociado al parámetro η_{ab} , origina un incremento $\Delta\mu_\beta$ de la componente β del momento dipolar, dado por

$$\Delta\mu_\beta = - \eta_{ab} \beta_{ab} \alpha_{ab} \Delta\alpha_a$$

Mediante las ecuaciones {28} y {29} los sumandos del primer término de las ecuaciones {26} y {27} toman la forma dada en las Tablas XLVI y XLVII.

Los valores numéricos de los momentos de inercia para la glicina normal y deuterada están dados en la Tabla XLVIII.

El momento dipolar de la glicina en agua ha sido estudiado por Aaron y Grant (39) y tiene un valor

$$\mu = 15,7 \pm 0,3 \text{ D}$$

Estos autores sugieren que puede ser originado por los grupos NH_3^+ y CO_2^- con la carga (+e) localizada en el centro de los grupos. En estas condiciones las componentes del mo-

TABLA XLVI

$$a \quad \sum_a \left[\left(\frac{\partial \mu_x}{\partial x_a} \right)^2 + \left(\frac{\partial \mu_z}{\partial x_a} \right)^2 + \left(\frac{\partial \mu_x}{\partial y_a} \right)^2 + \left(\frac{\partial \mu_z}{\partial y_a} \right)^2 + \left(\frac{\partial \mu_x}{\partial z_a} \right)^2 + \left(\frac{\partial \mu_z}{\partial z_a} \right)^2 \right]$$

$$O_I, O_{II} \quad 2(\eta_{CO} + \rho_O)^2 + 2\rho_O^2$$

$$C_{II} \quad (-1,56 \eta_{CO} + \rho_{C_{II}})^2 + (-0,44\eta_{CO} - \eta_{C_I C_{II}} + \rho_{C_{II}})^2$$

$$C_I \quad (\rho_{C_I} - 0,44\eta_{CH} - 0,89\eta_{CN})^2 + 2(-0,31\eta_{CH} + 0,32\eta_{CN})^2 +$$

$$+ (\rho_{C_I} - 0,22\eta_{CH} - 0,11\eta_{CN} + \eta_{C_{II} C_I})^2$$

$$H_4, H_5 \quad 0,70 \eta_{CH}^2 + 4\rho_{HC}^2 + 1,34 \eta_{CH} \rho_{HC}$$

$$N \quad (0,89 \eta_{CN} - 0,44 \eta_{NH} + \rho_N)^2 + 2(-0,32\eta_{CN} - 0,31\eta_{NH})^2 +$$

$$+ (0,11 \eta_{CN} - 1,22 \eta_{NH} + \rho_N)^2$$

$$H_1, H_2, H_3 \quad 1,70 \eta_{NH}^2 + 6\rho_{H_N}^2 + 3,34 \eta_{NH} \rho_{H_N}$$

TABLA XLVII

a	$\sum_a \left[\left(\frac{\partial u}{\partial x_a} \right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y_a} \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial z_a} \right)^2 \right]$
<hr/>	
O_I, O_{II}	$2 \rho_O^2$
C_{II}	$\rho_{C_{II}}^2$
C_I	$(\rho_{C_I} - 1,34 \eta_{CH})^2$
H_4, H_5	$1,30 \eta_{CH}^2 + 2 \rho_{H_C}^2 + 2,66 \eta_{CH} \rho_{H_C}$
N	$(\rho_N - 1,34 \eta_{NH})^2$
H_1, H_2, H_3	$1,30 \eta_{NH}^2 + 3 \rho_{H_N}^2 + 2,66 \eta_{NH} \rho_{HN}$

TABLA XLVIII

Valores de los momentos de inercia

	n-glicina	glicina Nd ₃
I_{xx}	99	109
I_{yy}	165	179,7
I_{zz}	71	78,6
I_{xz}	36	42,7

mento dipolar según los ejes utilizados por nosotros tendrían el valor de

$$\mu_x = -8,4 \text{ D} \quad ; \quad \mu_z = 13,25 \text{ D} \quad \{30\}$$

Utilizando estos valores conjuntamente con los descritos en la Tabla XLVIII se obtienen para los términos W de las ecuaciones {26} y {27} los valores dados en la Tabla XLIX en unidades electrostáticas de carga dividido por gramo.

TABLA XLIX

Valores de $W_{\alpha\alpha}$

	n-glicina	glicina Nd ₃
W_{yy}	9.000	7.900
$W_{xx} + W_{zz}$	11.000	10.000

La suma de las expresiones {26} y {27} para la glicina normal menos la correspondiente suma para glicina Nd₃ conduce a la expresión

$$(\eta_{NH} + \rho_{H_N})^2 + 2 \rho_{H_N} = 15,93 \text{ (D/\text{Å})}^2 \quad \{31\}$$

en donde se han empleado los valores numéricos de $(\partial\mu/\partial Q_i)^2$ y $W_{\alpha\alpha}$ dados en las Tablas XLI y XLIX. Para los valores $(\partial\mu/\partial Q_i)^2$ se han utilizado los correspondientes a la disolución acuosa de la glicina y para las bandas de baja frecuencia, en las que no tenemos datos en disolución, se han utilizado los correspondientes a la glicina cristalizada. Aún así no disponemos de los valores de las intensidades de la banda de flexión C-N ($\nu = 350 \text{ cm}^{-1}$) y la de torsión C-C ($\nu = 250 \text{ cm}^{-1}$) pero se puede, con buena aproximación, suponer que los valores son iguales en glicina normal y deuterada y por tanto no intervienen en la ecuación {31}.

De las ecuaciones {31} y {24} se obtienen los valores de η_{NH} y ρ_{H_N} dados en la Tabla I cálculo I. Hemos considerado que tanto ρ_{H_N} como η_{NH} son positivos ya que ρ_{H_N} es la carga aparente del átomo de hidrógeno en el grupo $-\text{NH}_3^+$ y η_{NH} debe tener este signo para que al incrementar la longitud del enlace N-H la carga del hidrógeno sea positiva, que es la carga del átomo de hidrógeno disociado.

Hemos efectuado un segundo cálculo que denominaremos cálculo II tomando, para las bandas correspondientes a la tensión N-H, los valores calculados en la Tabla XLV en lugar de los valores experimentales de $\partial\mu/\partial Q_i$. Se obtiene así en lugar de {31} la ecuación

$$(\eta_{\text{NH}} + \rho_{\text{H}_\text{N}})^2 + 2 \rho_{\text{H}_\text{N}}^2 = 13,83 \quad (\text{D}/\text{\AA})^2 \quad \{32\}$$

Se ha realizado este segundo cálculo porque los valores experimentales usados en el primero, sabemos que no tienen consistencia interna. En efecto debe esperarse que los valores de glicina normal no sean superiores al doble de los de glicina deuterada, pero esto no ocurre con nuestros datos experimentales, sin duda por imprecisiones en las medidas muy difíciles de efectuar en esa región. Los valores calculados representan un promedio de los valores experimentales, pero con consistencia interna y pueden ser más adecuados para los cálculos que estamos realizando.

A partir de la ecuación {32} y haciendo las mismas consideraciones en cuanto a signos expuestos anteriormente se obtienen para η_{NH} y ρ_{H_N} los valores dados en la Tabla L, cálculo II.

3° Relación del momento dipolar con los parámetros polares.

De acuerdo con el modelo polar utilizado y las coordenadas de los núcleos atómicos de la Tabla XLII, las componentes del momento dipolar de la glicina están dadas por las siguientes expresiones:

$$\mu_x = -5,20 \rho_{\text{H}_\text{N}} - 1,42 \rho_{\text{N}} + 0,94 \rho_{\text{H}_\text{C}} \quad \{33\}$$

$$\mu_z = 8,06\rho_{H_N} + 2,58\rho_N + 4,82\rho_{H_C} + 2,08\rho_{C_I} + 0,58\rho_{C_{II}} \quad \{34\}$$

donde se ha tomado como centro de coordenadas el punto intermedio entre los átomos de oxígeno.

Para ρ_{H_C} adoptaremos el valor $\rho_{H_C} = 0,45 \text{ D/\AA}$ obtenido en una serie de derivados halogenados del metano (40) y que es consistente con el momento parcial del enlace C-H encontrado en numerosos compuestos (41) (42). Supondremos, además, que la carga sobre los dos carbonos son despreciables; esto es $\rho_{C_I} = \rho_{C_{II}} = 0$.

Con estos valores, el valor experimental de μ ($\mu = 15,7 \pm 0,3 \text{ D}$ (39)), el valor calculado previamente de ρ_{H_N} y mediante la relación

$$\mu^2 = \mu_x^2 + \mu_z^2 \quad \{35\}$$

se obtienen los valores de ρ_N dados en la Tabla L en las columnas Cálculo I y Cálculo II correspondiente a los dos valores de ρ_{H_N} . La ecuación {35} tiene, por otra parte, dos soluciones, pero en la Tabla L sólo está dada una de ellas ya que la otra con valor superior a los 10 D/\AA parece no tener sentido físico.

A partir de estos valores calculados de ρ y mediante la condición de que la suma de cargas en la molécula es nu-

la:

$$3 \rho_{H_N} + \rho_N + 2 \rho_{H_C} + \rho_{C_I} + \rho_{C_{II}} + 2 \rho_O = 0$$

se obtiene para ρ_O los valores indicados en la Tabla L. Mediante la ecuación {23} se obtienen para η_{CO} dos soluciones, una dada en la Tabla L y que es la que creemos tiene sentido físico y la otra (η_{CO} : cálculo I=9,5; cálculo II=9,6 D/Å) que aplicada a las ecuaciones de la Tabla XLVI conducen a valores de $(\partial\mu/\partial Q)^2$ bastante superiores a los experimentales, por lo cual no han sido tenidas en cuenta.

De acuerdo con los valores de ρ obtenidos las componentes del momento dipolar de la glicina son:

$$\text{Cálculo I : } \mu_x = -7,26$$

$$\mu_z = 13,92 \text{ D}$$

$$\text{Cálculo II : } \mu_x = -7,09$$

$$\mu_z = 14,01 \text{ D}$$

valores que concuerdan con los dados en {30} obtenido según el modelo sugerido por Aaron y Grant.

TABLA L

Valores de los parámetros polares de glicina en D/Å

	Cálculo I	Cálculo II
ρ_{HN}	1,63	1,29
ρ_N	-0,53	0,55
ρ_O	-2,62	-2,66
η_{NH}	1,62	1,96
η_{CO}	-5,43	-5,39
η_{CN}	2,92 -2,05	5,95 -6,01
η_{CH}	0,58	0,58

Se ha supuesto $\rho_{C_I} = \rho_{C_{II}} = \eta_{C_I C_{II}} = 0$ y se ha tomado

$$\rho_{H_C} = 0,45 \text{ D/Å}$$

4°) Cálculo de η_{CN}

El único parámetro polar que queda por determinar es η_{CN} . Puede ser calculado a partir de las ecuaciones {26} y {27} teniendo en cuenta las expresiones de las Tablas XLVI y XLVII, los valores de los restantes parámetros pola-

res que ya hemos determinado y los valores experimentales de $(\partial\mu/\partial Q_i)^2$. Sin embargo, no nos ha sido posible medir esta última magnitud para dos bandas; la de 355 cm^{-1} que la hemos asignado a la flexión C-C-N y otra banda que debe aparecer por alrededor de los 200 cm^{-1} y que hay que asignarla a la torsión del enlace C-C. Puesto que estas bandas son de flexión, su intensidad depende sólo de los parámetros ρ , que ya hemos determinado y estamos por tanto en condiciones de hacer una estimación de dicha intensidad.

El valor $(\partial\mu/\partial Q_\phi)^2$ correspondiente a una banda asignada a la coordenada interna ϕ está dado aproximadamente por

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial Q_\phi}\right)^2 = (\Delta\vec{\mu}_\phi)^2 / \sum_a m_a (\vec{r}_{\phi_a})^2 \quad \{36\}$$

siendo \vec{r}_{ϕ_a} un conjunto de desplazamiento de los átomos \underline{a} que deja inalteradas todas las coordenadas internas excepto la ϕ , mantiene el centro de gravedad y tiene un momento angular nulo respecto al centro de masas; $\Delta\vec{\mu}_\phi$, es la variación del momento dipolar debido a esos desplazamientos. La ecuación {36} es correcta, supuesto que la coordenada normal Q_ϕ es proporcional a ϕ .

El conjunto de desplazamientos \vec{r}_{ϕ_a} puede obtenerse dando un desplazamiento \vec{r}_A a un átomo o grupo de átomos A que sólo varíe la coordenada ϕ y calculando la traslación \vec{t} y el

giro $\vec{\omega}$ referente a toda la molécula que introduce dicho desplazamiento \vec{r}_A . En función de estos desplazamientos

$$\sum_a m_a (\vec{r}_{\phi_a})^2 = G_{\phi\phi}^{-1} \quad \text{viene dado por}$$

$$G^{-1} = m_A \vec{r}_A \left[\vec{r}_A - 2\vec{t} - 2\vec{g} \right] + Mt^2 + \sum_{\alpha\beta} I_{\alpha\beta} \omega_{\alpha\beta} \quad (37)$$

donde m_A es la masa del átomo o grupo atómico A, \vec{g} es el desplazamiento de A debido al giro ω y M e $I_{\alpha\beta}$ la masa y momentos de inercia de la molécula. El valor de $\Delta\vec{u}_\phi$ se calcula como la diferencia entre el incremento del momento dipolar $\Delta\vec{u}_A$ debido al desplazamiento \vec{r}_A y el $\Delta\vec{u}_\omega$ debido al giro $\vec{\omega}$ de la molécula.

En el caso de la glicina las coordenadas de flexión C-C-N y la torsión C-C puede variarse mediante los desplazamientos \vec{r}_A , del grupo NH_3^+ dados en la Tabla LI. En esta misma Tabla se dan también los correspondientes valores de $\vec{\omega}$, \vec{t} , \vec{g} , $\Delta\vec{u}_A$ y $\Delta\vec{u}_\omega$. A partir de ello mediante ecuación {36} y {37} se obtienen para $(\partial\mu/\partial Q_1)^2$ correspondiente a la flexión C-C-N el valor 5.600 y para la torsión $600 \text{ cm}^3/\text{seg}^2$.

El valor encontrado para la banda de flexión concuerda muy bien con el que se puede estimar (.5.000) a partir del espectro dado por Suzuki (2). Utilizando estos valores para

TABLA LI

	flexión CCN			torsión C-C		
	x	y	z	x	y	z
\vec{r}_A (Å)	0,33	-	0,94	-	1	-
$\vec{\omega}$ (radian)	-	0,16	-	-0,18	1	-0,16
\vec{t} (Å)	0,07	-	0,21	-	0,22	-
\vec{g} (Å)	0,22	-	0,18	-	0,43	-
$\Delta \vec{u}_A$ (D)	1,45	-	4,15	-	4,40	-
$\Delta \vec{u}_\omega$ (D)	2,07	-	1,40	-	3,73	-

las bandas de flexión C-C-N y torsión C-C y los dados en la Tabla XLI para el resto de las bandas se obtiene para $\sum_a (\partial u / \partial Q_i)^2$, extendido a todas las bandas de glicina el valor de $417.000 \text{ cm}^3/\text{sec}^2$. Estas sumaciones incluyen los términos $W_{\alpha\alpha}$ de las ecuaciones {26} y {27} que corresponden a la intensidad debida a la rotación pura. A partir de estos valores se puede ya calcular n_{CN} obteniéndose las dos soluciones para el cálculo I dado en la Tabla L.

En el cálculo II se ha tomado para las bandas de ten-

sión N-H el valor calculado en vez del experimental, con lo que $\sum_a (\partial u / \partial Q_i)^2$ tiene el valor de $404.000 \text{ cm}^3/\text{sec}^2$ y a partir de él se obtiene para η_{CN} las dos soluciones dadas en la Tabla L para cálculo II.

c) Discusión de resultados

A partir de las constantes de la Tabla L y teniendo en cuenta las fórmulas {26} y {27} se obtiene para $\sum (\partial u / \partial Q_i)^2$ correspondiente a las vibraciones en el plano y fuera del plano los valores expresados en la Tabla LII.

TABLA LII

Valores de $\sum (\partial u / \partial Q_i)^2 \cdot 10^{-3}$

	Cálculo I		Cálculo II		Experiment. (x)	
	n-gli	gli-Nd ₃	n-gli	gli-Nd ₃	n-gli	gli-Nd ₃
En el plano	274	187	274	200	280	204
Fuera del plano	123	68	110	61	104	56

(x) Para los sumandos correspondientes a las bandas ν_{NH_3} , δ_{NH} , δ_{CCN} y τ_{CC} se han tomado valores calculados.

Los valores de la Tabla LII no pueden ser comparados di-

rectamente con los experimentales porque no se ha podido medir separadamente las intensidades en el plano y fuera del plano de las vibraciones de tensión ν_{NH} y de deformación δ_{NH} y no disponemos de valores experimentales de las intensidades de las bandas δ_{CCN} y τ_{CC} (ver Tabla XXXIX). Sin embargo tomando valores calculados para esas bandas y los valores experimentales de la Tabla XLI para las restantes bandas, y teniendo en cuenta la asignación en bandas dentro y fuera del plano de la Tabla XXXIX se obtienen los valores "experimentales" dados en la Tabla LII que están en razonable concordancia con los calculados dados en la misma Tabla. Para los valores las bandas δ_{NH} en el plano y fuera del plano se han tomado las fracciones 0,78 y 0,22 del valor experimental total que representa la proporción teórica, supuesto válido el modelo polar utilizado. Para las bandas en el plano y fuera del plano ν_{NH} se han tomado los valores calculados de la Tabla XLV y para los modos δ_{CCN} y τ_{CC} los valores estimados dados en página

A partir de los valores de las intensidades hemos obtenido, para los parámetros del modelo propuesto, una serie de valores sin ambigüedad de signo (excepto para el valor de n_{CN}), al contrario de lo que normalmente sucede en estos casos. Ello ha sido posible por haber empleado un modelo muy simplificado que sólo nos ha exigido optar entre

valores $+ \delta -$ para η_{NH} y ρ_{H_N} . Esta elección no ofrece mucha duda puesto que, como ya se ha indicado, ρ_{H_N} es la carga del átomo de hidrógeno en el equilibrio y η_{NH} con signo positivo, significa que al alargarse el enlace N-H aumenta progresivamente la carga positiva del hidrógeno que es lo que se debe esperar. Las otras soluciones, para η_{CO} y ρ_{N} , conducen a valores de la intensidad total muy por encima de los experimentales y por tanto no tienen sentido. Además para η_{CO} hay que esperar un valor negativo, puesto que al alargarse el enlace, la forma $-\overset{+}{\text{C}}-\bar{\text{O}}$ debe tener mayor importancia, lo cual significa que aumentaría la carga negativa del oxígeno. La carga aparente del átomo de nitrógeno podría esperarse que fuese positiva. Esto indicaría que los valores obtenidos en Cálculo II de la Tabla L son los más aceptables, sin embargo como en Cálculo I se obtiene un valor relativamente pequeño para ρ_{N} no puede considerarse ese conjunto de soluciones como carente de significado físico. Para la carga del grupo NH_3^+ se obtiene el valor de $+4,4 \text{ D/\AA}$ y para el grupo CO_2^- el valor $-5,3 \text{ D/\AA}$ para ambos cálculos. Esto supone una carga de $+0,9$ electrón y $-1,1$ electrones lo que está en muy buena concordancia de lo que cabría esperar de la estructura iónica de la glicina. Los valores encontrados para los η , en todos los casos del orden del electróno fracción de él, están igualmente en concordancia con los valores que suelen asignarse a estas magnitudes. Por tanto creemos que pese a su simplicidad el modelo que hemos adoptado explica bien las propiedades polares de la glicina.

R E S U M E N

El objeto de este trabajo ha sido determinar el tipo de vibración molecular que origina cada una de las bandas del espectro infrarrojo de la glicina, es decir, asignar estas bandas a modos aproximados de vibración. Asimismo se ha efectuado una interpretación de las intensidades del espectro en función de las propiedades polares de los enlaces.

A pesar del interés que tiene el análisis del espectro de la glicina, por ser la base para el estudio de los aminoácidos superiores e incluso péptidos y protéidos, no se ha llegado a conclusiones satisfactorias en cuanto a la asignación de sus bandas de vibración. La mayor dificultad reside en la falta de suficiente número de datos experimentales. Nosotros hemos abordado el problema incluyendo datos no previamente utilizados, en especial las variaciones de las frecuencias de vibración en los cambios de las formas crystalográficas $\alpha \rightarrow \gamma$ y las intensidades de las bandas del espectro, así como los espectros RAMAN del cristal de γ -glicina Nd_3 y la comparación de los espectros correspondientes a las formas cristalinas y en disolución.

Para este estudio, y una vez puesto a punto el método experimental que incluye la calibración del espectrógrafo

y de las células, y obtenida la forma γ -cristalina de la glicina así como sus isótopos deuterados en las formas cristalinas α -Nd₃ y γ -Nd₃, se han efectuado las siguientes medidas:

a) Espectros IR de las formas cristalinas α - y γ - de la glicina, región de 5000 - 400 cm⁻¹ y en interposición con Nujol. b) Espectros IR de α - y γ -glicina Nd₃ en fase sólida, región 5000 - 400 cm⁻¹ y en interposición con Nujol. c) Espectro RAMAN de γ -glicina Nd₃ efectuado en la Universidad de Lieja sobre una de las muestras obtenidas por nosotros. d) Espectros α -, γ - y α -Nd₃ glicina en el infrarrojo próximo, región 10.000 - 4000 cm⁻¹. e) Espectros de glicina normal en disolución de H₂O y glicina Nd₃ en disolución de D₂O en la región de sobretonos 8000 - 4000 cm⁻¹ y en la región 3500 - 800 cm⁻¹. f) Cálculo de las intensidades absolutas a partir de espectros de glicina normal y Nd₃ en disolución de H₂O y D₂O, región 3200 - 800 cm⁻¹. g) Cálculo de las intensidades absolutas de glicina normal y Nd₃ en comprimidos de KBr, región 5000 - 400 cm⁻¹.

El primer problema que presenta la asignación es determinar las vibraciones fundamentales de la molécula aislada. Los espectros en disolución son incompletos y presentan, además, bandas englobadas por lo que ha habido que

realizar un análisis de los espectros de cristales a fin de determinar sus modos internos y externos de vibración.

Se han establecido los modos internos por comparación de los espectros IR y RAMAN de las formas α y γ cristalinas y en disolución acuosa de la glicina normal y Nd_3 .

Especial interés tenía establecer con seguridad los modos externos, pues era la única forma segura de comprobar que las supuestas vibraciones internas habían sido elegidas correctamente. De la estructura cristalina se deduce que deben aparecer 10 modos externos de vibración, que se han podido localizar mediante una estimación de las intensidades en IR y RAMAN y de un cálculo de las frecuencias correspondientes a los modos de vibración traslacionales.

Establecidas las bandas fundamentales hay que determinar qué tipo de distorsión las originaba. Si la molécula tiene simetría hay que clasificar primeramente las bandas de acuerdo con ella. Como la glicina tiene aproximadamente un plano de simetría, se determinaron las vibraciones en el plano y fuera del plano, basándose en peculiaridades predecibles de los espectros de cristales, pero sobre todo en datos de dicroísmo obtenidos en trabajos previos.

La asignación banda por banda se basa, en gran parte, en resultados obtenidos en moléculas más simples y en correlaciones empíricas. Sin embargo, uno de los datos más valiosos para la asignación es el de desplazamientos isotópicos, para lo cual había que establecer una correlación entre las bandas correspondientes a cada isótopo que estuvieran originadas por vibraciones similares. Establecer bien esta correlación es esencial y generalmente se hace con poco fundamento. Nosotros la hemos hecho basándonos en que las intensidades y los desplazamientos $\alpha \rightarrow \gamma$ y divididos por la frecuencia deben ser aproximadamente iguales para vibraciones similares de los diversos sustituidos isotópicos.

Se ha tenido igualmente en cuenta las intensidades estimadas de los espectros RAMAN, los desplazamientos cristal/disolución juntamente con otros datos obtenidos por otros autores.

Establecida la correlación se ha hecho una asignación de la glicina a modos aproximados de vibración, basada en primer lugar en un análisis muy detallado de los desplazamientos de frecuencias en la sustitución isotópica $H \rightarrow D$, $^{16}O \rightarrow ^{18}O$, $^{14}N \rightarrow ^{15}N$, la asignación en modos de vibración dentro y fuera del plano y por supuesto las vibraciones características, etc.

Tenía interés interpretar las intensidades medidas en función de la variación del momento dipolar en distorsiones moleculares conocidas, pues aparte de proporcionar información acerca de la estructura polar de los enlaces de la glicina, estos valores permitían estimar las intensidades de las bandas de los espectros de otros aminoácidos y así facilitar su análisis.

Su interpretación de las medidas de intensidades se ha efectuado mediante un modelo simplificado equivalente en cuanto al número de constantes al de los momentos de enlace, pero apropiado para el estudio de moléculas iónicas. Este modelo, ideado por nosotros, consiste en suponer: 1°) una carga efectiva ρ_a correspondiente a cada átomo \underline{a} que acompaña el átomo en las distorsiones moleculares y 2°) esta carga varía al variar la longitud del enlace r_{ab} .

$$\Delta\rho_a = -\Delta\rho_b = \eta_{ab} \Delta r_{ab} / r_{ab}$$

Dado el solapamiento de bandas que presenta el espectro y la incertidumbre de las coordenadas normales, hemos basado el cálculo de los parámetros del modelo polar sólo en seis datos experimentales que se pueden considerar de confianza, y son: las intensidades correspondientes a las bandas de tensión de los grupos $-\text{NH}_3^+$, $-\text{CO}_2^-$, $-\text{CH}_2$, las intensidades totales de la glicina normal y deuterada y el valor del momento dipolar de la molécula. Se ha utilizado igualmente la condición de que la carga

total de la molécula es nula. Para determinar los once parámetros del modelo polar se ha transferido el valor η_{CH} encontrado en otras moléculas y se ha supuesto que las cargas de los átomos de carbono y su variación al cambiar la longitud del enlace C-C son nulas.

Con estos supuestos se han obtenido los valores de los once parámetros que han sido contrastados calculando las intensidades correspondientes a las bandas en el plano y fuera del plano de la glicina normal y deuterada y comparándolos con los valores obtenidos experimentalmente y que no habían sido utilizados en el cálculo.

C O N C L U S I O N E S

1°. A partir del análisis de los espectros de glicina, en especial de los espectros de glicina cristalizada, hemos determinado las 24 vibraciones fundamentales de la molécula aislada. Este estudio ha confirmado los resultados obtenidos en los últimos trabajos y se ha localizado por vez primera la vibración fundamental de frecuencia más baja.

2°. Se han determinado por primera vez las diez vibraciones reticulares de la γ -glicina. Se las ha clasificado según las especies de simetría A y E y se las ha asignado a rotaciones y traslaciones vibracionales según los ejes de los momentos principales de inercia.

3°. Del análisis de las vibraciones traslacionales se ha calculado la constante de fuerza de la tensión del enlace H...O de los enlaces de hidrógeno, supuestos todos ellos equivalentes. El valor encontrado es de $0,35 \text{ mdinas/\AA}$, esto es aproximadamente la décima parte de las constantes de fuerza encontradas para enlaces normales, y concuerda con los valores encontrados en los otros escasos estudios efectuados sobre las constantes de fuerza del enlace de hidrógeno.

4°. Se han clasificado las vibraciones fundamentales de la glicina en vibraciones en el plano y fuera del plano con-

cordando en general los resultados con los obtenidos en estudios anteriores.

5° Se han determinado los desplazamientos isotópicos de glicina normal a glicina Nd_3 basándose especialmente en los desplazamientos observados en los espectros de las formas cristalográficas α - y γ -glicina y en la medida de intensidades. Los desplazamientos dados para las bandas a 1130, 1111, 1033, 910 y 893 cm^{-1} son diferentes a los supuestos en todos los trabajos anteriores. Estos desplazamientos son los más difíciles de establecer porque se corresponden a las llamadas bandas de esqueleto.

6° Se ha dado una asignación, por primera vez completa, de las 24 bandas fundamentales de glicina a modos aproximados de vibración. Se han encontrado que las 5 bandas indicadas en el apartado 5° hay que asignarlas a vibraciones con una participación importante de dos enlaces. La asignación dada para estas bandas es diferente a las propuestas en trabajos anteriores, en especial hemos encontrado que la banda a 1110 cm^{-1} está originada principalmente por el ρCH_2 mientras que hasta ahora se había supuesto originada por un ρNH_3 .

7° Las frecuencias de las bandas asignadas a las tensiones N-H y N-O se interpretan satisfactoriamente en función de las distancias N...O y de la correspondiente fortaleza

del enlace de hidrógeno. Nuestra asignación confirma la propuesta por Krishnan (1964) para las tensiones N-H que había sido discutida en trabajos posteriores.

8° Se ha propuesto un modelo polar, equivalente al modelo de los momentos dipolares de enlace, que resulta apropiado para el estudio de las moléculas iónicas.

9° Para ρ_a (carga aparente del átomo a) y η_{ab} (variación del momento dipolar con la distancia ab) se han obtenido como valores más probables:

$$\begin{array}{ll} \rho_{H_N} = 1,29 & \eta_{NH} = 1,96 \\ \rho_N = 0,55 & \eta_{CN} = 6,00 \\ \rho_O = -2,66 & \eta_{CH} = 0,58 \\ & \eta_{CO} = -5,39 \end{array}$$

Se ha adoptado $\rho_{C_I} = \rho_{C_{II}} = \eta_{C_I C_{II}} = 0$ y $\rho_{H_C} = 0,45 \text{ D/\AA}$.

10° Para las cargas aparentes de los grupos $-\text{NH}_3^+$ y $-\text{CO}_2^-$ se han encontrado los valores de 4,4 y -5,3 D/\AA, esto es una carga de 0,9 y -1,1 electrones lo que está en muy buena concordancia con lo que cabría esperar de la estructura iónica de la glicina. Para las componentes del momento

dipolar según el eje C-C, el eje perpendicular a éste en el plano que contiene el grupo $-\text{CO}_2$ y el perpendicular a estos se han obtenido los valores 14,0, -7,1 y 0 Debyes, lo cual representa que el momento dipolar puede considerarse como un vector que va aproximadamente del centro del grupo $-\text{NH}_3^+$ al centro del grupo $-\text{CO}_2^-$.

B I B L I O G R A F I A

- 1) TSUBOI, M., ONISHI, T., NAKAMURA, I., SHIMANOUCI, S., MIZUSHIMA, S.; Spectrochim. Acta, 12, 253 (1958).
- 2) SUZUKI, S., SHIMANOUCI, T.; Spectrochim. Acta, 19 1195 (1963).
- 3) GHAZANFAR, S.A.S., MYERS, D. V., EDSALL, J. T.; J. Am. Chem. Soc., 86, 3439 (1964).
- 4) LAULICHT, I., PINCHAS, S., SAMUEL., WASSERMAN, I.; J. Phys. Chem., 70, 2719 (1966).
- 5) KHANNA, R. K., HORAK, M., LIPPINCOTT, E. R.; Spectrochim. Acta., 22, 1759 (1966).
- 6) PARRISH, W., MACK, M.; Data for X-ray analysis. Charts for the solution of Braggs equation; Philips Technical Library, vol. 1, Ed. 2^a (1963).
- 7) Commision on Molecular Structure and Spectroscopy; Pure Appl. Chem., 1, 537 (1960).
- 8) Description and Instructions Infrared Grating Spectrophotometer, Model 125, S 104/27 E. Perkin-Elmer Co.
- 9) Instruction of variable path - length Infrared cell, Research & Industrial Company, London.
- 10) TABARIK, V., HORAN, M., Revue d' Iena, 4, 202 (1964).
- 11) Beilsteins handbuch der organischen chemie, 4, 333, 771, Ed. Springer-Verlag (1956).

- 12) RUSSEL, R.A., THOMPSON, H. W.; Spectrochim. Acta, 9, 133 (1957).
- 13) CRAWFORD, B., Jr.; J. Chem. Phys., 29, 1042 (1958).
- 14) SESHADRI, K. S., JONES, R. N.; Spectrochim. Acta, 19, 1071 (1963).
- 15) International Union of Pure and Applied Chemistry, Compt. rend., Vingtième Conference, Munich 1959, pág. 187, Butterworths, London.
- 16) WILSON, E. B., Jr., WELLS, A. S.; J. Chem. Phys., 14, 578 (1946).
- 17) BALASUBRAMANIAN, K., KRISHNAN, R. S., IITAKA, Y.; Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 1303 (1962).
- 18) NEELAKANTAN, P., KRISHNAN, R. S., IITAKA, Y.; Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 1303 (1962).
- 19) KIRSCHENBAUM, D. M., BURKOWSKY, P.; Appl. Spectr., 17, 149 (1963).
- 20) GORE, R. C., BARNES, R. B., PETERSEN, E.; Anal. Chem., 21, 352 (1949).
- 21) WEINREICH, G.; "Solids", J. Wiley & Sons, New York (1965).
- 22) MITRA, S. S., GIELISE, P. J.; "Infrared Spectra of Crystals" en Progress in Infrared Spectroscopy. Vol. II; Szymanski, H. A.; Ed. Plenum Press, New York. (1964).
- 23) ALBRECHT, G., CAREY, R. B.; J. Amer. Chem. Soc., 1087 (1939).

- 24) IITAKA, Y.; Acta Cryst., 14, 1 (1961).
- 25) HEINE, V.; Group Theory in quantum Mechanics; Pergamon Press (1960).
- 26) BALASUBRAMANIAN, K., KRISHNAN, R. S.; Proc. Indian Acad. Sci., A-59, 115 (1964).
- 27) TAKEDA, M., IZVAZZO, R.E.S., GARFINKER, D., SCHEINBERG, I. H.; J. Am. Chem. Soc., 80, 3813 (1958).
- 28) NAKAMOTO, K., SARMA, Y. A., OGOSHI, H.; J. Chem. Phys., 43, 1177 (1965).
- 29) STAHLBERG, U., STEGER, E.; Spectrochim. Acta, 23-A, 475 (1967).
- 30) GOLIKE, R. C., MILLS, I. M., PERSON, W. B., CRAWFORD, B., Jr.; J. Chem. Phys., 25, 1266 (1956).
- 31) NAKAMURA, K.; J. Chem. Soc. Japan, 80, 118 (1959).
- 32) TSUBOI, M., TAKENISHI, T., NAKAMURA, A., Spectrochim. Acta, 19, 271 (1963).
- 33) HAMILTON, W. C., IBERG, J.; Hydrogen Bonding in solids; pág. 86; W. A. Benjamin Inc. New York (1968).
- 34) PIMENTEL, G. C., Mc CLELLAN, A. L.; The hydrogen bond, W. A. Freeman, San Francisco (1960).
- 35) BIARGE, J. F., HERRANZ, J., MORCILLO, J.; An. Real Soc. Esp. Fis. y Quim., 57A, 81 (1961).
- 36) BUCKINGHAM, A. D.; Proc. Roy. Soc. (London) A255: 32 (1960).

- 37) BUCKINGHAM, A. D.; Trans. Faraday Soc., 56, 753 (1960).
- 38) CRAWFORD, B.; J. Chem. Phys., 20, 977 (1952).
- 39) AARON, M. W., GRANT, E. U.; Trans. Faraday Soc., 59, 85 (1963).
- 40) MORCILLO, J., FERNANDEZ BIARGE, J., HERRANZ, J.; An. Real Soc. Esp. Fis. y Quím., 55A, 267 (1959).
- 41) STRALEY, J. W.; J. Chem. Phys., 23, 2183 (1955).
- 42) COLE, A. R. H., MICHELL, A. J.; Spectrochim. Acta., 20, 739 (1963).
- 43) DUPUY, B.; Etude par spectrometrie infrarouge de quelques acides α -amines. Tesis doctoral presentada en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Burdeos. 1967.