

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Física



TESIS DOCTORAL

**Espectros de vibración de los ácidos Metil- y
polimetilbenzoicos**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

José Luis Nuñez Barriocanal

Madrid, 2015

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

BIBLIOTECA UCM



5300126012

**ESPECTROS DE VIBRACION
DE LOS ACIDOS
METIL- Y POLIMETILBENZOICOS**

MEMORIA

que para optar al Grado de Doctor
presenta

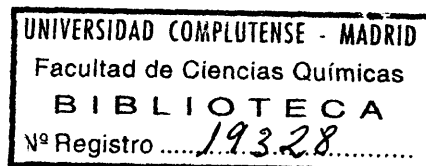
JOSE L. NUÑEZ BARRIOCANAL

Cátedra
de

ESTRUCTURA ATOMICO-MOLECULAR Y ESPECTROSCOPIA

Departamento de Química-Física

MADRID, 1975



Este trabajo ha sido realizado en el Laboratorio de la Cátedra de Estructura Atómico Molecular y Espectroscopía de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid y en el Departamento de Estructura Molecular y Espectroscopía del Instituto de Química-Física "Rocasolano" del C.S.I.C., entre los años 1971-1975, bajo la dirección del Prof. Dr. J. Morcillo Rubio, a quien deseo expresar mi sincero agradecimiento.

Asimismo agradezco a los Drs. S. Montero Martín y J. Arenas Rosado los consejos y sugerencias dados acerca de la realización del presente trabajo.

Doy las gracias a J.M. Castillo por su colaboración en la realización de las figuras.

Durante el tiempo que ha durado este trabajo he disfrutado de una beca del "Plan de Formación de Personal Investigador". Mi agradecimiento al Organismo concesor de esta ayuda.

A MI ESPOSA

I N D I C E

	<u>Pág.</u>
INTRODUCCION	11
I.- <u>ESPECTROS MOLECULARES DE VIBRACION</u>	15
I.1.- VIBRACIONES MOLECULARES	17
I.1.1.- Origen de los espectros moleculares	17
I.1.2.- Energía y niveles de vibración ...	18
I.1.3.- Anarmonicidad	21
I.1.4.- Degeneración accidental y resonancia de Fermi	22
I.1.5.- Bandas fundamentales, sobretonos y bandas de combinación	22
I.2.- CONSIDERACIONES DE SIMETRIA	24
I.2.1.- Elementos y operaciones de simetría	24
I.2.2.- Clasificación de las moléculas estudiadas por su simetría	26
I.2.3.- Vibraciones normales: su clasificación en especies de simetría. Tablas de caracteres	27
I.2.4.- Cálculo del número de vibraciones normales correspondientes a una especie de simetría	32
I.2.5.- Producto directo de representaciones irreducibles	37
I.2.6.- Correlación entre especies de simetría	38

	<u>Pág.</u>
I.2.7.- Simetría de las funciones de onda de vibración	39
I.3.- ACTIVIDAD DE LAS VIBRACIONES NORMALES	45
I.3.1.- Reglas de selección en el espec- tro infrarrojo	45
I.3.2.- Reglas de selección en el espec- tro Raman	50
I.3.3.- Grado de despolarización de las lí- neas Raman	52
I.3.4.- Tablas de actividad de las vibra- ciones moleculares	55
II.- <u>VIBRACIONES NORMALES DEL BENCENO</u>	71
II.1.- VIBRACIONES TANGENCIALES	78
II.1.1.- De esqueleto	78
II.1.2.- De flexión CH en el plano	80
II.2.- VIBRACIONES RADIALES	81
II.2.1.- De esqueleto	81
II.2.2.- De tensión CH	81
II.3.- VIBRACIONES FUERA DEL PLANO	83
II.3.1.- De esqueleto	83
II.3.2.- De flexión CH	83
III.- <u>PARTE EXPERIMENTAL</u>	87
III.1.- MUESTRAS	89
III.1.1.- Origen de las muestras	89
III.1.2.- Preparación	90
III.2.- ESPECTROS	92

	<u>Pág.</u>
III.2.1.- Espectros IR	92
III.2.2.- Espectros Raman	92
IV.- <u>VIBRACIONES NORMALES Y SU ASIGNACION EN LOS</u>	
<u>ACIDOS METIL Y POLIMETILBENZOICOS</u>	93
IV.1.- VIBRACIONES NORMALES DEL ANILLO	95
IV.1.1.- De tensión C _{AR} X	96
IV.1.2.- De flexión C _{AR} X en el plano	97
IV.1.3.- De flexión C _{AR} X fuera del plano ..	99
IV.2.- VIBRACIONES DE LOS SUSTITUYENTES	104
IV.2.1.- Del agrupamiento C-CH ₃	104
IV.2.2.- Del agrupamiento C-COOH	106
IV.2.3.- Del agrupamiento C-COO ⁻	111
IV.3.- VIBRACIONES NORMALES Y SU ASIGNACION EN	
EL ACIDO BENZOICO	113
IV.4.- VIBRACIONES NORMALES Y SU ASIGNACION EN	
LOS ACIDOS METILBENZOICOS	130
IV.4.1.- Acido ortometilbenzoico	130
IV.4.2.- Acido metametilbenzoico	140
IV.4.3.- Acido parametilbenzoico	151
IV.5.- VIBRACIONES NORMALES Y SU ASIGNACION EN	
LOS ACIDOS DIMETILBENZOICOS	172
IV.5.1.- Acido 3,5 dimetilbenzoico	172
IV.5.2.- Acidos 2,3 dimetil- y 2,6 dimetil	
benzoicos	188
IV.5.3.- Acidos 2,4 dimetil-, 2,5 dimetil-	
y 3,4 dimetilbenzoicos	199

IV.6.- VIBRACIONES NORMALES Y SU ASIGNACION EN	
LOS ACIDOS TRIMETILBENZOICOS	223
IV.6.1.- Acidos 2,3,4 trimetil- y 2,3,6	
trimetilbenzoicos	223
IV.6.2.- Acidos 2,3,5 trimetil-, 2,4,6	
trimetil- y 3,4,5 trimetilbenzoic	
cos	235
IV.6.3.- Acido 2,4,5 trimetilbenzoico	244
IV.7.- VIBRACIONES NORMALES Y SU ASIGNACION EN	
LOS ACIDOS TETRAMETILBENZOICOS	264
IV.8.- VIBRACIONES NORMALES Y SU ASIGNACION EN	
EL ACIDO PENTAMETILBENZOICO	279
IV.9.- CONSIDERACIONES DE CONJUNTO	288
V.- <u>RESUMEN Y CONCLUSIONES</u>	291
V.1.- RESUMEN	293
V.2.- CONCLUSIONES	295
VI.- <u>BIBLIOGRAFIA</u>	299
VII.- <u>ESPECTROS</u>	307

INTRODUCCION

Los espectros infrarrojos de vibración de una sustancia, aparte del valor intrínseco que tienen como constantes físicas de la misma, proporcionan, cuando son analizados detalladamente, una valiosa información fisico-química acerca de la estructura molecular, naturaleza de las fuerzas interatómicas y valores de las funciones termodinámicas de dicha sustancia.

Este tipo detallado de análisis de los espectros de vibración, debido a su complejidad, sólo puede realizarse en el caso de moléculas poliatómicas muy sencillas o de elevada simetría. No obstante, el estudio semiempírico de los espectros infrarrojos, basado en la asignación de frecuencias características, permite deducir ciertas conclusiones de tipo cualitativo y semicuantitativo sobre la estructura molecular y su relación con otras propiedades fisico-químicas de las sustancias estudiadas.

En el presente trabajo se pretende realizar un estudio de este tipo en la serie completa de los ácidos metil y polimetil benzoicos, que comprende además del ácido benzoico, cabeza de la serie, los tres ácidos toluicos, seis ácidos dimetil benzoicos, otros seis trimetil benzoicos, tres tetrametil benzoicos y el pentametil benzoico: en total 19 compuestos. Los espectros infrarrojos de estos ácidos no han sido estudiados con anterioridad, y solamente se han publicado en la bibliografía, sin ningún estudio sobre la asignación de frecuencias, los espectros de los ácidos benzoico y toluicos.

De esta serie de compuestos se han estudiado, sin embargo algunas otras propiedades fisico-químicas, como, por ejemplo, constantes de disociación y calores de formación de todos ellos, así como los espectros ultravioleta, espectros de R.M.N. protónica, difracción de Rayos X y dia

gramas moleculares de algunos de ellos. Por esto, creemos que el estudio de los espectros infrarrojos y su discusión en relación con estas propiedades debe conducir a interesantes conclusiones, para un mejor conocimiento de la estructura molecular de esta serie de compuestos.

I. ESPECTROS MOLECULARES DE VIBRACION

I.1.- VIBRACIONES MOLECULARES

I.1.1.- Origen de los espectros moleculares

Los espectros moleculares son mucho más complejos que los espectros atómicos, apareciendo en las zonas visible-ultravioleta, infrarroja y de microondas del espectro electromagnético. Los espectros moleculares en la zona visible-ultravioleta consisten en bandas individuales que pueden resolverse en líneas próximas espaciadas regularmente. Los espectros moleculares en la zona infrarroja consisten también en bandas individuales que pueden resolverse en condiciones de alta resolución. Finalmente los espectros moleculares en la zona infrarrojo lejano-microondas consisten en líneas individuales.

Esta diversidad de espectros moleculares es el resultado de movimientos moleculares específicos bastante complejos. Una molécula puede realizar tres tipos de movimientos:

-movimientos electrónicos (movimiento de los electrones alrededor de los núcleos)

-movimientos de vibración (vibraciones de los núcleos en torno a sus posiciones de equilibrio)

-movimientos de rotación (rotaciones de la molécula como un todo en el espacio)

En una aproximación bastante rigurosa, la energía total de la molécula puede expresarse como suma de las energías correspondientes a los tres movimientos anteriores:

$$E = E_e + E_v + E_r \quad (1)$$

siendo: $E_e \gg E_v \gg E_r$

De acuerdo con los principios de la Mecánica Cuánti

ca, cada uno de los términos anteriores se encuentra cuantizado, por lo que la molécula sólo puede ocupar determinados niveles energéticos.

Las transiciones de la molécula de un estado energético cuantizado a otro implica la absorción o emisión de una cierta cantidad de energía. Para un determinado estado electrónico, la energía absorbida o emitida en la transición será:

$$\Delta E = (E'_V + E'_R) - (E''_V + E''_R) \quad \{2\}$$

donde, como es costumbre, se indica con una prima ' el estado superior de la transición y con doble prima '' el estado inferior de la misma.

La frecuencia correspondiente a la transición vendrá dada por:

$$\bar{\nu} = \frac{\Delta E}{h} = \frac{E'_V - E''_V}{h} + \frac{E'_R - E''_R}{h} \quad \{3\}$$

siendo h la constante de Planck.

Transiciones como las anteriores dan lugar al espectro de vibración-rotación, que aparece en la zona infrarroja del espectro entre 50 y 10.000 cm^{-1} . Las transiciones de vibración-rotación suelen estudiarse en absorción, o bien mediante espectroscopía Raman.

El tratamiento mecanocuántico del problema permite considerar separadamente los niveles de vibración y rotación.

I.1.2.- Energía y niveles de vibración

Si en el estudio del problema de las vibraciones moleculares empleamos el modelo del oscilador armónico, es de

cir, si consideramos que los átomos realizan pequeñas oscilaciones armónicas en torno a sus posiciones de equilibrio, la energía correspondiente a los posibles estados vibracionales del sistema viene dada por el conjunto de valores propios que se obtienen al resolver la ecuación de Schrödinger para el sistema:

$$\hat{H} \psi_v = E_v \psi_v \quad \{4\}$$

valores propios que son de la forma:

$$E_v = \sum_{i=1}^{3N} h \bar{\nu}_i (v_i + 1/2) \quad \text{con } v_i = 0, 1, 2, 3, \dots \quad \{5\}$$

siendo:

v_i número cuántico de vibración

$\bar{\nu}_i$ frecuencia clásica de vibración $\bar{\nu}_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_i}{\mu}}$

h constante de Planck

Expresando los estados energéticos vibracionales en forma de términos espectrales, podemos poner:

$$G(v_1, v_2, v_3, \dots) = \sum_{i=1}^{3N} w_i (v_i + 1/2) \quad \{6\}$$

siendo:

$$w_i = \frac{\bar{\nu}_i}{c} \quad \text{la frecuencia clásica de vibración en cm}^{-1}.$$

En estas ecuaciones están incluidas las denominadas vibraciones impropias (traslaciones y rotaciones) para las que $\bar{\nu}_i = 0$, que no contribuyen a la energía vibracional. Haciendo omisión de las vibraciones impropias podemos poner:

$$G(v_1, v_2, v_3, \dots) = \sum_{i=1}^{3N-6} w_i (v_i + 1/2) \quad \{7\}$$

Si varias de las vibraciones son degeneradas (les

corresponde una misma frecuencia) la expresión anterior puede ponerse como:

$$G(v_1, v_2, v_3, \dots) = \sum_{i=1}^{3N-6} w_i \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) \quad \{8\}$$

siendo:

d_i grado de degeneración de la frecuencia w_i .

Para una molécula en su estado vibracional más bajo existirá una energía residual de vibración o energía en el punto cero cuyo valor es:

$$G(0, 0, 0, \dots) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} w_i \quad \{9\}$$

Dicho nivel energético, para el que todos los v_i son cero, es el que denominaremos nivel base. Aquellos niveles para los que todos los v_i son cero excepto uno v_k que es la unidad, se denominan niveles fundamentales, cuya energía viene dada por:

$$G(v_k, 0, 0, \dots) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} w_i + w_k \quad \{10\}$$

Niveles sobretono son aquellos para los que todos los v_i son cero excepto uno v_k que es mayor que la unidad, siendo su energía:

$$G(v_k, 0, 0, \dots) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} w_i + v_k w_k \quad \{11\}$$

Por último aquellos niveles para los que más de un número cuántico de vibración v_i es distinto de cero se denominan niveles de combinación, cuya energía es:

$$G(v_k, v_l, 0, \dots) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} w_i + \sum_k v_k w_k \quad \{12\}$$

estando extendido el sumatorio a todos los v_k distintos de cero.

I.1.3.- Anarmonicidad

Todo lo anteriormente expuesto es válido cuando se consideran amplitudes de vibración infinitesimales. Cuando las amplitudes de vibración son algo mayores hay que tener en cuenta en la expresión que da la energía potencial del sistema términos cúbicos y superiores, lo que implica considerar las vibraciones anarmónicas. En este caso la ecuación de Schrödinger no puede resolverse fácilmente debido a la existencia de términos cruzados, viniendo dados los niveles energéticos por expresiones del tipo:

$$G(v_1, v_2, v_3 \dots) = \sum_{i=1}^{3N-6} w_i (v_i + \frac{1}{2}) - \sum_i \sum_{j>i} x_{ij} (v_i + \frac{1}{2}) (v_j + \frac{1}{2}) \quad (13)$$

siendo:

w_i frecuencias de vibración para vibraciones infinitesimales

x_{ij} constantes de anarmonicidad

v_i, v_j números cuánticos de vibración.

Si existe degeneración los niveles energéticos pueden expresarse como:

$$G(v_1, v_2, v_3 \dots) = \sum_i w_i (v_i + \frac{d_i}{2}) - \sum_i \sum_{j>i} x_{ij} (v_i + \frac{d_i}{2}) (v_j + \frac{d_j}{2}) + \sum_i \sum_{j>i} g_{ij} l_i l_j \quad (14)$$

siendo:

d_i degeneración de la frecuencia w_i

g_{ij} constantes

$l_i, l_j; v_i, v_{i-2}, v_{i-4}, \dots, v_j, v_{j-2}, v_{j-4}, \dots$

Este último término nos da el número de subniveles cuando existen una o más vibraciones degeneradas con $v_i, v_j > 1$.

I.1.4.- Degeneración accidental y resonancia de Fermi

La degeneración de niveles que hemos mencionado anteriormente es consecuencia de la degeneración de las vibraciones a causa de la simetría molecular. Pero, para todo tipo de moléculas, y especialmente para las poliatómicas, puede ocurrir que dos niveles de vibración correspondientes a dos vibraciones no degeneradas, posean energías aproximadamente iguales, es decir: que sean degenerados accidentalmente. Este fenómeno de degeneración accidental introduce una perturbación en los niveles energéticos que interaccionan, que se traduce en el espectro por el desdoblamiento de algunas frecuencias, fenómeno que se conoce con el nombre de resonancia de Fermi. Este fenómeno se da solamente si la interacción es entre niveles energéticos que poseen idéntica simetría. (Ver parte I.2.7.: Simetría de las funciones de onda).

Un fenómeno parecido al de resonancia de Fermi es el denominado inversion doubling que no consideraremos aquí, dada su menor importancia en el problema objeto de nuestro estudio.

I.1.5.- Bandas fundamentales, sobretonos y bandas de combinación

Si consideramos ahora las posibles transiciones entre los diversos niveles vibracionales, cuya frecuencia viene dada, según (4) por:

$$\bar{\nu} = \frac{E'_V - E''_V}{h} \quad \{15\}$$

las transiciones desde el nivel base a niveles fundamentales dan lugar a las denominadas bandas fundamentales, que para el modelo del oscilador armónico aparecen a frecuencias ω_1 , existiendo tantas bandas fundamentales de diferente frecuencia

cia como niveles fundamentales no degenerados por razones de simetría.

De la misma manera transiciones desde el nivel base a niveles sobretono se denominan sobretonos, cuya frecuencia será, para el modelo del oscilador armónico, múltiplo entero de la correspondiente fundamental. Transiciones desde el nivel base a niveles de combinación dan lugar a las llamadas bandas de combinación.

También pueden darse transiciones en las que el nivel de partida no es el nivel base; dichas transiciones se denominan bandas calientes, que son débiles a temperatura ambiente.

I.2.- CONSIDERACIONES DE SIMETRÍA

I.2.1.- Elementos y operaciones de simetría

Si consideramos una molécula como un conjunto de átomos en una determinada distribución espacial, por simetría de la molécula se entiende la simetría de la distribución de los núcleos, que vendrá determinada por el número y tipo de núcleos presentes en la molécula.

La simetría de la molécula hace referencia a unos elementos de simetría y a las operaciones de simetría que pueden realizarse sobre ellos.

Elemento de simetría es todo punto, línea o plano sobre los que puede realizarse una o más operaciones de simetría. Operación de simetría es el movimiento de un cuerpo tal que, una vez realizado, cada punto del cuerpo coincide con un punto equivalente (a veces el mismo) del cuerpo en su posición original.

Elementos y operaciones están íntimamente relacionados, pues las operaciones de simetría sólo pueden realizarse sobre los elementos de simetría, y a su vez, la existencia de elementos de simetría solamente puede demostrarse realizando las correspondientes operaciones de simetría.

Para el tratamiento de la simetría molecular, tanto los elementos como las operaciones de simetría que utilizaremos, así como la notación empleada, se dan en la Tabla 1.

Sobre una molécula pueden realizarse una o varias de las operaciones de simetría definidas anteriormente, verificándose que su conjunto forma un grupo en el sentido matemático, puesto que:

- a) el producto de dos elementos del grupo (operaciones

Tabla 1

Elemento de simetría	Operación de simetría	Notación
centro de inversión	inversión de todos los átomos respecto del centro	i
plano de simetría eje propio	reflexión en el plano una o más rotaciones sobre el eje	$\sigma_v, \sigma_h, \sigma_d$ C_p
eje impropio	una o más veces la secuencia: rotación seguida de reflexión en un plano perpendicular al eje de rotación	S_p
	no realizar ninguna	I

de simetría) es también un elemento del grupo.

b) existe la propiedad asociativa respecto de la multiplicación.

c) existe elemento neutro (identidad).

d) para cada elemento existe el elemento inverso.

El número de operaciones de simetría que pueden realizarse sobre una molécula, igual al número de elementos del grupo, se denomina orden del grupo y se suele representar con la letra g .

Las operaciones de simetría del grupo pueden agruparse internamente en subgrupos y/o clases de equivalencia. Sea G el grupo formado por todas las operaciones de simetría que pueden realizarse sobre una molécula: Decimos

que H es un subgrupo de G si todos los elementos de H pertenecen a G y se verifican las propiedades anteriormente enunciadas dentro de H , cumpliéndose que el orden h de cualquier subgrupo de un grupo de orden g ha de ser divisor de g .

Analogamente, si G es el grupo formado por todas las operaciones de simetría que pueden realizarse sobre una molécula: Decimos que dos elementos a y $b \in G$ son equivalentes, si se verifica que:

$$b = x^{-1} a x \quad \{16\}$$

siendo x cualquier elemento de G .

Todos los elementos b que cumplen la anterior propiedad se dice que forman la clase de equivalencia de a , verificándose también que el orden de las clases de equivalencia ha de ser divisor del orden del grupo.

Otros dos conceptos que nos van a simplificar el tratamiento de la simetría son los de: átomos equivalentes y elementos equivalentes. Átomos equivalentes en una molécula son aquellos que se intercambian entre sí al realizar las operaciones de simetría; han de ser de la misma especie química. Elementos equivalentes son aquellos que se transforman unos en otros mediante las operaciones de simetría.

I.2.2.- Clasificación de las moléculas estudiadas por su simetría

De acuerdo con los elementos de simetría presentes en la molécula, ésta puede clasificarse en alguno de los grupos de simetría existentes. Para llevar a cabo esta clasificación hemos supuesto equivalentes los grupos metilo $-\text{CH}_3$, carboxilo $-\text{COOH}$ y carboxilato $-\text{COO}^-$, con la suposición adicional de considerar planas todas las moléculas ob

jeto de nuestro estudio.

En lo que se refiere a la orientación de las moléculas respecto de los ejes coordenados, que va a afectar a la notación empleada para ejes y planos, hemos seguido las recomendaciones de la Comisión Conjunta de Espectroscopía. En aquellos casos en que existe eje de simetría de orden superior a dos (D_{6h} , D_{3h}) el eje z coincide con él, tomándose los ejes x e y en el plano de la molécula, siendo la orientación del eje y tal que una átomos de carbono opuestos del anillo. Para los grupos V_h , C_{2v} y C_{2v}^* , que no poseen ejes de orden superior a dos, el eje z se toma en el plano de la molécula coincidiendo con un eje de orden dos, en tanto que el eje x se toma perpendicular al plano del anillo. En los grupos V_h y C_{2v} , el eje z une átomos de carbono opuestos del anillo, mientras que en el grupo C_{2v}^* el eje z une puntos medios de lados opuestos del anillo. Para el grupo C_s el eje z se toma perpendicular al plano del anillo, con los ejes x e y en el plano.

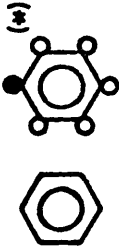

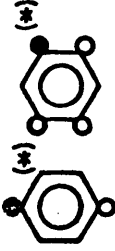
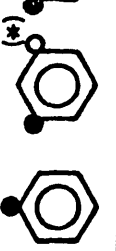


Todo lo anterior, así como la clasificación de los compuestos en los grupos de simetría a que pertenecen se da en la Tabla 2.

En cuanto a la simetría local de los sustituyentes, el grupo metilo posee simetría C_{3v} y los grupos carboxilo y carboxilato poseen simetría C_s y C_{2v} respectivamente.

I.2.3.- Vibraciones normales: su clasificación en especies de simetría. Tablas de caracteres

Hasta este momento para clasificar una molécula por su simetría en uno de los diversos grupos puntuales existentes hemos utilizado la distribución de equilibrio de sus átomos, en tanto que para el estudio de las vibraciones moleculares lo que nos interesa es la molécula vibrante.

TABLA 2. Clasificación de los ácidos metil- y polimetilbenzoicos por su simetría

Grupo	Elementos de simetría	Compuestos
D_{6h}	$C_6, C_3, C_2, 3C_2', 3C_2'', I, S_3, S_6, \sigma_h, 3\sigma_d, 3\sigma_v$	
D_{3h}	$C_3, 3C_2, \sigma_h, S_3, 3\sigma_v$	
$V_h \equiv D_{2h}$	$C_2(z), C_2(x), C_2(y), I, \sigma_v(xy), \sigma_v(xz), \sigma_v(yz)$	
C_{2v}	$C_2, \sigma_v(xz), \sigma_v(yz)$	
C_{2v}^*	$C_2, \sigma_v(xz), \sigma_v(yz)$	
C_s	σ_h	

● -CH₃
○ -COOH

(*) Simetría aproximada

Una determinada vibración de una molécula puede describirse mediante vectores que representen los desplazamientos de los átomos de sus posiciones de equilibrio. Las componentes del vector desplazamiento de un átomo n son las coordenadas de desplazamiento $\Delta x_n, \Delta y_n, \Delta z_n$, y supuesto que la molécula posea N átomos, las coordenadas de desplazamiento serán $3N$: $\Delta x_1, \Delta y_1, \Delta z_1, \Delta x_2, \Delta y_2, \dots, \Delta z_n$ o empleando una notación más cómoda $\xi_1, \xi_2, \xi_3 \dots \xi_{3N}$.

El efecto de una operación de simetría realizada sobre una molécula distorsionada puede representarse analíticamente mediante una transformación lineal que relacione los nuevos valores de las coordenadas de desplazamiento con los antiguos

$$\xi_1, \xi_2, \xi_3, \dots, \xi_{3N} \xrightarrow{R} \xi'_1, \xi'_2, \xi'_3, \dots, \xi'_{3N} \quad \{17\}$$

Las transformaciones lineales R que representan las operaciones de simetría del grupo puntual al que pertenece la molécula poseen las mismas propiedades multiplicativas que éstas, existiendo la transformación identidad y poseyendo cada transformación su inversa. Es decir: las transformaciones de simetría, al igual que las operaciones de simetría, forman grupo en el sentido matemático.

El conjunto de transformaciones R que representan las operaciones de simetría del grupo constituyen una representación del grupo de simetría, denominándose base de la representación el conjunto de coordenadas en función de las que se describen las transformaciones de simetría.

Dos representaciones de un grupo se dice que son equivalentes si sus bases de representación respectivas son combinación lineal una de otra, verificándose que una misma transformación R para dos representaciones equivalentes posee el mismo carácter, entendiéndose por carácter de una

transformación R la expresión:

$$\chi(R) = \sum_{i=1}^n R_{ii} \quad \{18\}$$

siendo:

n número de coordenadas que forman la base.

La elección de una u otra base simplifica la forma de las transformaciones que representan las operaciones de simetría del grupo, procedimiento que se denomina diagonalización de la representación. En una representación diagonalizada cada coordenada se transforma en un múltiplo de sí misma, no mezclándose coordenadas diferentes.

No siempre es posible encontrar un conjunto de coordenadas (base de la representación) que reduzca de una manera simultánea todas las transformaciones R del grupo a una forma totalmente diagonalizada, si bien siempre es posible encontrar una base que simplifique grandemente la representación separando las coordenadas en varios grupos que no se mezclen (diagonalización por cajas).

Cuando se encuentra una base tal que es imposible la diagonalización posterior de la representación, se dice que la representación está totalmente reducida. Puesto que las coordenadas que forman la base de una representación totalmente reducida se separan en grupos de coordenadas que no se mezclan entre sí, las transformaciones de las coordenadas para uno cualquiera de los grupos, representan a su vez las transformaciones R del grupo, siendo la representación de menor dimensión.

Cada uno de los grupos de coordenadas que no se mezclan en que puede separarse la base de una representación totalmente reducida forma, a su vez, la base de una representación irreducible o especie de simetría, existiendo para cada grupo de simetría solamente un número reducido de especies no equivalentes.

Puede demostrarse (1) que cuando se utilizan como base coordenadas normales (*) la representación está totalmente reducida.

Las propiedades más importantes de las especies de simetría de un grupo puntual pueden presentarse en forma de tabla en la que se den los caracteres correspondientes a cada transformación para cada una de las especies de simetría del grupo. Dicha presentación tabulada es lo que se denomina tabla de caracteres

Las tablas de caracteres correspondientes a los grupos de simetría a que pertenecen las moléculas estudiadas por nosotros, que como hemos visto son: C_s , C_{2v} , C_{2v}^* , V_h , D_{3h} y D_{6h} pueden encontrarse en (2). La notación seguida para denominar las diferentes especies de simetría es la siguiente:

1) Las representaciones unidimensionales se designan A ó B, según sean o no simétricas con respecto a la rota-

(*) Las coordenadas normales vienen definidas como:

$Q_k = l_{ik} q_i$ siendo $q_i = \sqrt{m\xi_i}$ las coord. ponderadas.

El número de coordenadas normales para una molécula de N átomos es 3N.

ción sobre el eje principal, es decir que los caracteres de las transformaciones correspondientes a la rotación sean $\chi(A) = 1$ ó $\chi(B) = -1$, respectivamente.

2) Las representaciones bidimensionales se designan por E.

3) Junto con la notación A ó B se emplean los subíndices 1 y 2 para designar representaciones simétricas o antisimétricas con respecto a la rotación sobre un eje binario perpendicular al eje principal o, si carecen de él, con respecto a un plano vertical de simetría σ_v .

4) La notación de superíndices (') (") se emplea para designar simetría o antisimetría con respecto a un plano σ_h perpendicular al eje principal.

5) En moléculas con centro de inversión se emplean los subíndices g ó u para denotar simetría o antisimetría respecto de dicho centro de inversión i.

I.2.4.- Cálculo del número de vibraciones normales correspondientes a cada especie de simetría

Vamos a ver a continuación como se puede calcular el número de coordenadas normales que corresponden a una determinada especie de simetría, o lo que es lo mismo, cuántas veces está contenida una determinada representación irreducible en la representación totalmente reducida.

Lo primero que hemos de averiguar es cuál es el carácter de cada transformación en la representación totalmente reducida, que será el mismo que tenía en la representación reducible. Teniendo en cuenta que el carácter de una transformación vendrá dado, según {18} por: $\chi_T(R) = \sum_i R_{ii}$, en que R_{ii} son los coeficientes de la transformaciónⁱ

$$\xi'_i = \sum_{j=1}^{3N} R_{ij} \xi_j \quad (19)$$

y habida cuenta que si una determinada transformación (que

corresponde a una operación de simetría) reemplaza el átomo 1 por el 2 (las coordenadas de desplazamiento del átomo 1 serán reemplazadas por las del átomo 2), en la transformación {19} las nuevas coordenadas ξ'_1 para el átomo 1 implicarán las antiguas coordenadas ξ_j para el átomo 2, por lo que $R_{ii} = 0$.

En consecuencia, para encontrar el carácter de una transformación en la representación reducible solamente hay que considerar aquellos átomos cuya posición no se altere en la operación de simetría considerada.

En la Tabla 3 damos las contribuciones al carácter de la transformación correspondiente a una operación de simetría por cada átomo que permanece inalterado en dicha transformación.

Tabla 3

Contribución al carácter de la transformación
por átomo no desplazado

Rotaciones propias		Rotaciones impropias	
Operación	Carácter $\chi(R) = 1 + 2\cos\frac{2\pi k}{n}$	Operación	Carácter $\chi(R) = -1 + 2\cos\frac{2\pi k}{n}$
E	3	$\sigma \equiv S_1$	1
C_2	-1	$i \equiv S_2$	-3
C_3	0	S_3	-2
C_6	2	S_6	0

El carácter para la transformación total vendrá dado por:

$$\chi_T(R) = U_R \chi(R) \quad \{20\}$$

siendo:

U_R número de átomos que permanecen invariantes en la transformación.

Una vez calculados los caracteres correspondientes a las transformaciones de simetría en la representación totalmente reducida se ha de verificar que:

$$\chi_T(R) = \sum_i n_i \chi_i(R) \quad \{21\}$$

siendo:

n_i número de veces que la representación irreducible Γ_i aparece en la transformación totalmente reducida

$\chi_i(R)$ traza de la transformación R para la representación irreducible Γ_i (viene dada en la tabla de caracteres).

Los valores de n_i pueden calcularse mediante fórmulas reducidas del tipo:

$$n_i = \frac{1}{g} \sum \chi_T(R) \cdot \chi_i(R) \quad \{22\}$$

siendo:

g número de operaciones de simetría en el grupo, o su equivalente:

$$n_i = \frac{1}{g} \sum U_R \chi(R) \chi_i(R) \quad \{23\}$$

Si tenemos en cuenta la clasificación de las operaciones de simetría en clases de equivalencia, y que a las transformaciones incluidas en la misma clase les corresponde la misma traza, la fórmula anterior se reduce a:

$$n_i = \frac{1}{g} \sum_{\text{clases}} N_e U_R \chi(R) \chi_i(R) \quad \{24\}$$

siendo:

N_e número de operaciones correspondientes a cada clase (viene dado en las tablas de caracteres).

Si de las $3N$ coordenadas normales restamos las 5 ó 6 coordenadas correspondientes a las translaciones y rotaciones de la molécula como un todo (según sea ésta lineal o no), a las restantes $3N-5$ ó $3N-6$ coordenadas normales se las denomina coordenadas genuinas o coordenadas normales de vibración. Empleando como base las $3N-6$ coordenadas de vibración (a cada una de las cuales corresponde una vibración normal) puede demostrarse (3) que la representación es totalmente reducida, existiendo fórmulas análogas a las anteriores que nos dan el número de representaciones irreducibles que entran a formar parte de la representación totalmente reducida,

$$n_i = \frac{1}{g} \sum_{\text{clases}} N_e (U_R - 2) \chi(R) \chi_i(R) \quad \{25\}$$

para rotaciones propias, y

$$n_i = \frac{1}{g} \sum_{\text{clases}} N_e U_R \chi(R) \chi_i(R) \quad \{26\}$$

para rotaciones impropias,

o lo que es lo mismo: el número de vibraciones normales correspondientes a una determinada especie de simetría.

Otras coordenadas que utilizaremos son las llamadas coordenadas internas, que representan variaciones de las distancias y de los ángulos de enlace en la molécula.

La estructura de la representación formada por $3N-6$ coordenadas internas independientes entre sí, es la misma que la formada por las $3N-6$ coordenadas normales de vibra-

ción, por lo que ambas representaciones son equivalentes, viniendo dado el número de coordenadas internas correspondientes a cada especie de simetría por fórmulas análogas a las anteriores

$$n_i = \frac{1}{g} \sum_{\text{clases}} N_e \chi_R(R) \chi_i(R) \quad \{27\}$$

siendo:

$\chi_R(R)$ carácter de la representación totalmente reducida que tiene como base las coordenadas internas,

El empleo de coordenadas internas es muy útil, dado que las frecuencias normales de vibración, que se corresponden con las coordenadas normales, están en gran manera determinadas por el tipo de coordenada interna implicada en mayor extensión en un modo dado; incluso en el caso de que ninguna coordenada interna predomine sobre las demás en un modo dado, es interesante nombrar dicho modo en términos de su componente principal. Así, por ejemplo, se puede hablar de modo de tensión aunque en dicho modo participe también una cierta flexión de enlaces.

Cuando las coordenadas internas que se manejan no son todas independientes se produce un fenómeno que se denomina redundancia, que consiste en la aparición de mayor número de coordenadas internas en una o varias de las especies de simetría que las que realmente pertenecen a dichas especies.

Para trabajar con coordenadas internas lo que se hace es trabajar como si todas ellas fuesen independientes y luego se eliminan las redundancias, comparando los resultados obtenidos con los que se obtienen al emplear como base las coordenadas normales, una vez excluidas las correspondientes a translaciones y rotaciones.

I.2.5.- Producto directo de representaciones irreducibles

Anteriormente hemos visto que si empleamos coordenadas normales como base de la representación de las transformaciones de simetría de un grupo puntual, dichas coordenadas pueden separarse en grupos que no se mezclan unos con otros, siendo cada uno de ellos, a su vez, base de una representación irreducible del grupo. También vimos la forma de calcular el número de representaciones irreducibles que entran a formar parte de una representación totalmente reducida, conociendo los caracteres correspondientes a cada una de las operaciones de simetría del grupo para dichas especies (que vienen dados en la tabla de caracteres del grupo), sin más que aplicar cualquiera de las fórmulas dadas en el apartado anterior.

Veamos ahora lo que se denomina producto directo de representaciones irreducibles. Sean K y L dos representaciones irreducibles cuyos caracteres para cada una de las transformaciones de simetría del grupo son $\chi_k(R)$ y $\chi_l(R)$ respectivamente. La representación cuyos caracteres para las transformaciones de simetría del grupo corresponden al producto de los caracteres de ambas $\chi_{\text{prod.}}(R) = \chi_k(R) \cdot \chi_l(R)$ se denomina producto directo de las representaciones K y L, pudiendo determinarse qué especies de simetría entran a formar parte del producto directo, sin más que aplicar {27} sustituyendo en dicha expresión $\chi_R(R)$ por $\chi_{\text{prod.}}(R) = \chi_k(R) \cdot \chi_l(R)$.

Conociendo las especies a que pertenecen las coordenadas normales Q_k y Q_l podemos averiguar, la (s) especie (s) que corresponderá a una combinación de ambas, y puesto que a cada coordenada normal corresponde un modo normal de vibración, sabiendo a qué especies corresponden dos vibraciones normales, podemos saber cuál será la especie de un sobretono o de una banda de combinación.

Las Tablas en las que se dan todos los productos directos de las especies de simetría correspondientes a los grupos puntuales a que pertenecen las moléculas estudiadas vienen al final de la parte I.3.

I.2.6.- Correlación entre especies de simetría

En la Tabla 4 damos las correlaciones existentes entre las especies de simetría correspondientes a los diversos grupos a que pertenecen las moléculas estudiadas.

Tabla 4

Correlación entre las especies de simetría

D_{6h}	D_{3h}	$V_h \equiv D_{2h}$	C_{2v}	C_{2v}^*	C_s
A_{1g}	A'_1	A_g	A_1	A_1	A'
A_{2g}	A'_2	B_{3g}	B_2	B_2	A'
B_{1g}	A''_1	B_{1g}	A_2	B_1	A''
B_{2g}	A''_2	B_{2g}	B_1	A_2	A''
E_{1g}	E''	$B_{1g} + B_{2g}$	$A_2 + B_1$	$A_2 + B_1$	A''
E_{2g}	E'	$A_g + B_{3g}$	$A_1 + B_2$	$A_1 + B_2$	A'
A_{1u}	A''_1	B_{3u}	A_2	A_2	A''
A_{2u}	A''_2	B_{3u}	B_1	B_1	A''
B_{1u}	A'_1	B_{1u}	A_1	B_2	A'
B_{2u}	A'_2	B_{2u}	B_2	A_1	A'
E_{1u}	E'	$B_{1u} + B_{2u}$	$A_1 + B_2$	$A_1 + B_2$	A'
E_{2u}	E''	$A_u + B_{3u}$	$A_2 + B_1$	$A_2 + B_1$	A''

Para la construcción de dicha Tabla basta comparar los caracteres correspondientes a las transformaciones de simetría para las diferentes especies de los grupos puntuales, estando correlacionadas aquellas especies que, para dos grupos, posean los mismos caracteres para idénticas transformaciones.

I.2.7.- Simetría de las funciones de onda de vibración

Aunque en el tratamiento que vamos a hacer de la simetría de las funciones de onda de vibración empleamos funciones de onda del oscilador armónico, los resultados obtenidos pueden aplicarse igualmente al oscilador anarmónico, puesto que las funciones de onda de vibración anarmónicas pueden expresarse como combinaciones lineales de funciones de onda armónicas de la forma:

$$\psi = \sum_{\nu} a_{\nu} \psi_{\nu} \quad \{28\}$$

transformándose ambas de igual manera bajo las operaciones de simetría, por lo que las funciones de onda anarmónicas pertenecen a las mismas especies de simetría que las del oscilador armónico.

Las funciones de onda de vibración ψ_{ν} son función de las coordenadas normales Q_k , y se obtienen resolviendo la ecuación de ondas para la vibración, que es de la forma:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2} \sum_{k=1}^{3N-6} \frac{\partial^2 \psi_{\nu}}{\partial Q_k^2} + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \lambda_k Q_k^2 \psi_{\nu} = E_{\nu} \psi_{\nu} \quad \{29\}$$

Si expresamos la función de ondas ψ_{ν} como

$$\psi_{\nu} = \prod_{k=1}^{3N-6} \psi(Q_k) \quad \{30\}$$

y la energía como:

$$E_v = \sum_{k=1}^{3N-6} E_k \quad \{31\}$$

la ecuación {29} es separable en 3N-6 ecuaciones una para cada coordenada; es decir: $\psi(Q_k)$ y E_k satisfacen ecuaciones parciales del tipo

$$-\frac{h^2}{8\pi^2} \frac{d^2 \psi(Q_k)}{dQ_k^2} + \frac{1}{2} \gamma_k Q_k^2 \psi(Q_k) = E_k \psi(Q_k) \quad \{32\}$$

Cada una de estas 3N-6 ecuaciones es la ecuación de ondas de un oscilador armónico. La función de ondas correspondiente, expresada en términos de la coordenada normal Q_k , tiene la forma:

$$\psi_{v_k}(Q_k) = N_{v_k} \cdot \exp\left(-\frac{1}{2} \gamma_k Q_k^2\right) \cdot H_{v_k}(\gamma_k^{1/2} Q_k) \quad \{33\}$$

siendo:

$$N_{v_k} = \left(\frac{\gamma}{\pi}\right)^{1/2} \frac{1}{2^{v_k} (v_k!)}^{1/2} \quad \text{factor de normalización}$$

v_k número cuántico de vibración

$$\gamma_k = \frac{4\pi^2 \nu_k}{h} \quad \text{con } \nu_k \text{ frecuencia clásica de vibración asociada con } Q_k$$

$H_{v_k}(\gamma_k^{1/2} Q_k)$ polinomio de Hermite de grado v_k en Q_k

Del mismo modo que las coordenadas normales de vibración poseen ciertas propiedades de simetría, también las funciones de onda de vibración muestran propiedades de simetría. En este apartado nos proponemos estudiar las propiedades de simetría de las funciones de onda correspondientes a los diversos niveles energéticos de vibración de una molécula.

A) Nivel base. Como hemos visto anteriormente (pág. 20) el nivel base es el estado energético de vibración más bajo posible de una molécula en un determinado estado electrónico, para el que todos los números cuánticos de vibración v_k son cero.

La función de ondas para el nivel base es:

$$\psi = N \cdot \exp \sum_{k=1}^{3N-6} \left(- \frac{\gamma_k Q_k^2}{2} \right) \quad \{34\}$$

que es totalmente simétrica con respecto a la aplicación de todas las operaciones de simetría del grupo a que pertenece la molécula: pertenece, pues, a la especie totalmente simétrica.

B) Niveles fundamentales. Los niveles fundamentales (pág. 20) son aquellos para los que los números cuánticos de vibración correspondientes a todas las coordenadas normales Q_k de diferente frecuencia son cero excepto uno, que vale $v_k = 1$. La función de ondas correspondiente al nivel fundamental asociado con la coordenada Q_k es:

$$\psi = N \cdot U Q_k \quad \{35\}$$

siendo:

$$U = \exp \sum_{k=1}^{3N-6} \left(- \frac{\gamma_k Q_k^2}{2} \right)$$

Puesto que U es totalmente simétrica, si

$$Q_k \xrightarrow{R} \chi^{(k)}(R) \quad \{36\}$$

siendo:

$\chi^{(k)}(R)$ el carácter de la representación irreducible a que pertenece Q_k

entonces

$$\psi \xrightarrow{R} \chi^{(k)}(R) \psi \quad \{37\}$$

lo que nos indica que los niveles fundamentales poseen las mismas propiedades de simetría (corresponden a las mismas representaciones irreducibles) que las coordenadas normales Q_k .

C) Niveles de combinación. Recordando lo expuesto anteriormente, un nivel de combinación es aquel para el que dos o más números cuánticos de vibración correspondientes a coordenadas normales de diferente frecuencia son distintos de cero.

Supongamos el caso de un nivel de combinación con $\nu_k = \nu_1 = 1$ con todos los demás números cuánticos iguales a cero. La función de ondas de tal estado será:

$$\psi = N \cdot U \cdot Q_k Q_1 \quad \{38\}$$

Si ν_k y ν_1 (frecuencias asociadas con las coordenadas normales Q_k y Q_1) no son degeneradas, el nivel correspondiente a la función de ondas ψ no será degenerado (a menos que exista degeneración accidental). Si

$$\begin{aligned} Q_k &\xrightarrow{R} \chi^{(k)}(R) \\ Q_1 &\xrightarrow{R} \chi^{(1)}(R) \end{aligned} \quad \{39\}$$

siendo:

$\chi^{(k)}(R)$ y $\chi^{(1)}(R)$ los caracteres correspondientes a las representaciones irreducibles a que pertenecen Q_k y Q_1 , entonces

$$\psi \xrightarrow{R} \chi^{(k)}(R) \cdot \chi^{(1)}(R) \cdot \psi \quad \{40\}$$

Por consiguiente el carácter de la operación R en la representación que tiene como base ψ es $\chi^{(k)}(R) \cdot \chi^{(l)}(R)$, es decir, que los niveles de combinación para vibraciones no degeneradas corresponden a las mismas especies de simetría que los productos $Q_k \cdot Q_l$.

Si una o ambas coordenadas Q_k , Q_l correspondientes al nivel de combinación son degeneradas existirán para el mismo varias funciones de onda

$$\begin{aligned} \psi_{aa'} &= N U Q_{k_a} Q_{l_a}, \\ \psi_{bb'} &= N U Q_{k_b} Q_{l_b}, \end{aligned} \quad \{41\}$$

en las que Q_k y Q_l , representan varias coordenadas normales asociadas con las frecuencias ν_k y ν_l respectivamente.

En este caso, y en casos más complicados (combinaciones de más de dos coordenadas normales) para calcular las especies de simetría de los respectivos niveles de combinación, hay que formar los productos directos de los caracteres correspondientes a las representaciones irreducibles de las coordenadas normales excitadas en el nivel de combinación que nos darán los caracteres de la nueva representación, y luego calcular mediante las fórmulas deducidas en la parte I.2.5. las especies correspondientes al nivel de combinación.

D) Niveles sobretono. Un nivel sobretono es aquel para el que todos los números cuánticos de vibración ν_k son cero excepto uno (el correspondiente a una frecuencia ν_l) que es mayor que la unidad $\nu_l > 1$. Si la coordenada normal Q_l excitada es no degenerada el nivel es no degenerado, en tanto que si Q_l es degenerada también lo será el nivel sobretono.

Como en el caso anterior pueden encontrarse las especies de simetría correspondientes a un nivel sobretono, conocida la especie se simetría a que pertenece la coordenada normal excitada, mediante las fórmulas dadas en la parte I.2.5.

Los niveles sobretono correspondientes a Q_1 no degeneradas con $v = \text{par}$ son totalmente simétricos (corresponden a la representación irreducible totalmente simétrica) en tanto que para $v = \text{impar}$ poseen la misma simetría (corresponden a la misma especie) que el nivel fundamental correspondiente a la excitación de la misma coordenada normal.

I.3.- ACTIVIDAD DE LAS VIBRACIONES NORMALES

I.3.1.- Reglas de selección en el espectro infrarrojo

La intensidad de una banda espectral está determinada, entre otros factores, por la probabilidad de que se produzca la transición que da lugar a dicha banda.

La probabilidad de que se de una transición con absorción de radiación entre dos niveles n' y n'' de energía $E_{n'}$ y $E_{n''}$, respectivamente, a una frecuencia

$$\nu_{n',n''} = \frac{E_{n'} - E_{n''}}{hc} \quad (\text{cm}^{-1}) \quad \{42\}$$

viene dada por:

$$B_{n'n''} = \frac{8\pi^3}{3h^2} \left[|\mu_x|_{n'n''}^2 + |\mu_y|_{n'n''}^2 + |\mu_z|_{n'n''}^2 \right] \quad \{43\}$$

en que

$$\begin{aligned} (\mu_x)_{n'n''} &= \int \psi_{n'}^* \mu_x \psi_{n''} d\tau \\ (\mu_y)_{n'n''} &= \int \psi_{n'}^* \mu_y \psi_{n''} d\tau \\ (\mu_z)_{n'n''} &= \int \psi_{n'}^* \mu_z \psi_{n''} d\tau \end{aligned} \quad \{44\}$$

son las componentes del momento eléctrico de transición, siendo μ_x , μ_y , μ_z las componentes del momento eléctrico del sistema dadas, a su vez, por:

$$\begin{aligned} \mu_x &= \sum_{\alpha=1}^N e_{\alpha} x_{\alpha} \\ \mu_y &= \sum_{\alpha=1}^N e_{\alpha} y_{\alpha} \\ \mu_z &= \sum_{\alpha=1}^N e_{\alpha} z_{\alpha} \end{aligned} \quad \{45\}$$

en que $x_\alpha, y_\alpha, z_\alpha$ son las coordenadas cartesianas del átomo α cuya carga eléctrica es e_α .

Si $(\mu_x)_{n'n''}, (\mu_y)_{n'n''}$ y $(\mu_z)_{n'n''}$ son nulas para una transición $n'' \rightarrow n'$ no se producirá una banda espectral. Las reglas que especifican que transición pueden darse con absorción de radiación son las llamadas reglas de selección.

Aunque en las expresiones de $(\mu_x)_{n'n''}, (\mu_y)_{n'n''}, (\mu_z)_{n'n''}$ participan las funciones de onda ψ_n y $\psi_{n''}$ que son funciones de onda totales, dichas funciones de onda pueden expresarse de forma aproximada como:

$$\psi_n = \psi_e \cdot \psi_v \cdot \psi_r \cdot \psi_t \quad \{46\}$$

en donde, como ya hemos visto, ψ_e, ψ_v, ψ_r y ψ_t representan las funciones de onda electrónica, de vibración, de rotación y de translación, respectivamente.

Para resolver el problema en el que estamos interesados podemos ignorar ψ_e y ψ_t (4). Los factores vibracionales y rotacionales de {46} pueden separarse mediante la introducción de un sistema de coordenadas rotatorio, que tiene como origen el centro de gravedad de la molécula y que se traslada y gira con la molécula, por lo que, a efectos de deducir las reglas de selección para el espectro de vibración de una molécula, podemos considerar las siguientes expresiones para las componentes del momento eléctrico de transición:

$$\begin{aligned} (\mu_x)_{v'v''} &= \int \psi_{v'}^* \mu_x \psi_{v''} d\tau \\ (\mu_y)_{v'v''} &= \int \psi_{v'}^* \mu_y \psi_{v''} d\tau \\ (\mu_z)_{v'v''} &= \int \psi_{v'}^* \mu_z \psi_{v''} d\tau \end{aligned} \quad \{47\}$$

Si en las expresiones anteriores para las componentes del momento eléctrico de la molécula desarrollamos μ en serie de potencias de las coordenadas normales en la forma:

$$\mu_x = \mu_x^0 + \sum_{k=1}^{3N-6} \mu_x^{(k)} Q_k + \text{términos superiores} \quad \{48\}$$

en que:

μ_x^0 es la componente x del momento eléctrico de la molécula en su posición de equilibrio, que es prácticamente igual a la componente x del momento eléctrico permanente de la molécula

$\mu_x^{(k)} = \left(\frac{\partial \mu_x}{\partial Q_k} \right)_0$ es el coeficiente de la coordenada normal Q_k en el desarrollo en serie, y expresiones análogas para μ_y y μ_z , introduciendo {48} en {47} podemos expresar las componentes del momento eléctrico de transición como:

$$(\mu_x)_{v',v''} = \int \psi_{v'}^* \mu_x \psi_{v''} = \mu_x^0 \int \psi_{v'}^* \psi_{v''} d\tau + \sum_{k=1}^{3N-6} \mu_x^{(k)} \int \psi_{v'}^* Q_k \psi_{v''} d\tau \quad \{49\}$$

y expresiones equivalentes para $(\mu_y)_{v',v''}$ y $(\mu_z)_{v',v''}$.

Para $v' \neq v''$ el primer término de {49} desaparece debido a la ortogonalidad de las funciones $\psi_{v'}$ y $\psi_{v''}$, por lo que el momento eléctrico permanente μ^0 no tiene influencia en la intensidad de las transiciones vibracionales. La integral del segundo término de {49} es de la forma:

$$\int \psi_{v'}^* Q_k \psi_{v''} d\tau = \int \psi_{v'}^* (Q_1) \psi_{v''} d\tau \cdot \int \psi_{v'}^* (Q_2) \psi_{v''} d\tau \dots$$

$$\dots \int \psi_{v'}^* (Q_{3N-6}) \psi_{v''} d\tau \quad \{50\}$$

siendo su valor cero, a menos que solamente un $v'_k = v''_k \pm 1$.

De las consideraciones anteriores, se deduce que,

si suponemos que el momento eléctrico de la molécula varía linealmente con la separación de los átomos de sus posiciones de equilibrio y que las funciones de onda de vibración pueden expresarse como productos de funciones de onda del oscilador armónico, solamente ocurrirán transiciones con absorción de radiación entre aquellos niveles para los que cambie un solo número cuántico v_k y que lo haga en una unidad $v'_k = v''_k + 1$, siendo además necesario que se produzca, asociado con el modo normal excitado, una variación en el momento eléctrico de la molécula.

A continuación vamos a intentar evaluar las componentes del momento eléctrico de transición teniendo en cuenta la simetría molecular, para deducir las transiciones permitidas con absorción de radiación que dan lugar al espectro I.R., debiendo hacerse la observación de que algunas de las transiciones prohibidas por la simetría molecular, a veces aparecen en el espectro a causa de distorsiones en dicha simetría.

Para evaluar la simetría de las componentes del momento de transición hemos de contemplar:

- simetría de los niveles de vibración
- simetría de las componentes del momento eléctrico de la molécula.

La simetría de los niveles de vibración ha sido estudiada en la parte I.2.7., por lo que a continuación pasamos a estudiar las propiedades de simetría del momento eléctrico.

Como ya hemos visto las componentes del momento eléctrico de la molécula son:

$$x = \sum_{a=1}^N e_a x_a$$

$$\mu_y = \sum_{\alpha=1}^N e_{\alpha} y_{\alpha}$$

$$\mu_z = \sum_{\alpha=1}^N e_{\alpha} z_{\alpha}$$

Puesto que las operaciones de simetría intercambian átomos equivalentes (que han de ser de la misma naturaleza química) el problema de calcular las propiedades de simetría de las componentes del momento eléctrico de la molécula se reduce a calcular el efecto de las transformaciones de simetría sobre $\sum_{\alpha=1}^N x_{\alpha}$, $\sum_{\alpha=1}^N y_{\alpha}$, $\sum_{\alpha=1}^N z_{\alpha}$, obteniéndose como resultado (5) que μ_x , μ_y , μ_z se transforman como x , y , z , es decir, que poseen las propiedades de simetría de las representaciones irreducibles a que pertenecen las coordenadas normales de traslación T_x , T_y , T_z .

Dado que las expresiones {47} han de permanecer inalteradas por las operaciones de simetría:

a) si la función de ondas $\psi_{v''}$ del nivel base es totalmente simétrica (como ocurre en la mayoría de los casos), a menos que $\psi_{v'}$, y alguna de las componentes del momento eléctrico pertenezca a la misma especie de simetría, las expresiones {47}, {49} se anularán y la transición será prohibida.

b) si $\psi_{v''}$ no es totalmente simétrica hay que comparar las especies de simetría de las tres componentes del momento eléctrico con las correspondientes al producto $\psi_{v''} \cdot \psi_{v'}$, habiendo de verificarse que por lo menos en uno de los casos posean una especie de simetría común, o dicho de otro modo, que las especies del triple producto $\psi_{v''} \mu \psi_{v'}$ contengan la especie totalmente simétrica.

Experimentalmente se observa que también aparecen en el espectro I.R. sobretonos y bandas de combinación, a veces de una intensidad considerable, lo que puede explicar

se debido a la anarmonicidad mecánica de las vibraciones, que amplía las reglas de selección, y a la consideración de términos superiores en el desarrollo en serie del momento eléctrico de la molécula (anarmonicidad eléctrica).

I.3.2.- Reglas de selección en el espectro Raman

Al someter una molécula a un campo eléctrico oscilante, dicho campo induce en la molécula un momento eléctrico también oscilante, cuya magnitud viene dada por:

$$\mu = \alpha \cdot \epsilon \quad \{51\}$$

siendo α la llamada polarizabilidad.

En el caso más general de una molécula anisótropa {51} puede expresarse como:

$$\begin{aligned} \mu_x &= \alpha_{xx} \epsilon_x + \alpha_{xy} \epsilon_y + \alpha_{xz} \epsilon_z \\ \mu_y &= \alpha_{yx} \epsilon_x + \alpha_{yy} \epsilon_y + \alpha_{yz} \epsilon_z \\ \mu_z &= \alpha_{zx} \epsilon_x + \alpha_{zy} \epsilon_y + \alpha_{zz} \epsilon_z \end{aligned} \quad \{52\}$$

en donde las magnitudes α_{gg} , son las componentes del tensor de polarizabilidad.

De {52} se deduce, que en general, la dirección del momento eléctrico inducido no coincide con la del campo eléctrico incidente. Sin embargo pueden encontrarse un conjunto de ejes para los que la relación entre μ y ϵ adopte la forma:

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \alpha_1 \epsilon_1 \\ \mu_2 &= \alpha_2 \epsilon_2 \\ \mu_3 &= \alpha_3 \epsilon_3 \end{aligned} \quad \{53\}$$

Tales ejes se denominan ejes principales de polarizabilidad.

Para una molécula que realiza pequeñas oscilaciones la polarizabilidad puede expresarse en función de las coordenadas normales como:

$$\alpha_i = \alpha_i^0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_i}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \text{términos superiores} \quad \{54\}$$

con lo que la componente correspondiente del campo eléctrico inducido sería, expresando su dependencia con el tiempo

$$\begin{aligned} \mu_i = \epsilon_{oi} \{ \alpha_i^0 \cos 2\pi \nu_0 t + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_i}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k^0 | 1/2 \cos 2\pi (\nu_0 + \nu_k) t + \\ + 1/2 \cos 2\pi (\nu_0 - \nu_k) t | \} \end{aligned} \quad \{55\}$$

en donde

Q_k^0 es la amplitud de la coordenada normal

ν_0 es la frecuencia de la radiación excitatriz

El sistema oscila con las frecuencias ν_0 (dispersión Rayleigh) y $\nu_0 \pm \nu_k$ (dispersión Raman), siendo ν_k la frecuencia correspondiente a un modo normal de vibración. α_i^0 determina la intensidad de la línea Rayleigh, en tanto que $\left(\frac{\partial \alpha_i}{\partial Q_k} \right)_0$ determina la intensidad de las líneas Raman.

El tratamiento para la obtención de las reglas de selección es análogo al desarrollado para el espectro I.R.: basta sustituir el momento eléctrico por el momento eléctrico inducido en las expresiones {47} que daban las componentes del momento de transición, obteniéndose para el presente caso

$$(\mu_{ind})_{v'v''} = \int \psi_{v''}^* (\mu_{ind})_{v'v''} \psi_{v'} dt \quad \{56\}$$

Para $\nu' = \nu''$ aparece radiación difundida a la frecuencia ν_0 (dispersión Rayleigh), en tanto que para $\nu' \neq \nu''$ aparece radiación difundida a las frecuencias ν_0 (dispersión Rayleigh) y $\nu_0 \pm \nu_k$ (dispersión Raman), habiendo de verificarse además para que una transición sea activa en Raman, que al menos una de las componentes de la polarizabilidad sea distinta de cero.

Vamos a ver ahora las propiedades de transformación de las componentes del tensor de polarizabilidad, lo que junto con las propiedades de las funciones de onda ya estudiadas en la parte I.2.7. nos permitirán calcular las transiciones activas en el espectro Raman.

Las componentes de la polarizabilidad dadas en {52}, son función de las coordenadas normales, pudiendo demostrarse (6) que se transforman como xx, xy, xz, \dots , por lo que las integrales que nos dan las componentes del momento de transición se anularán a menos que el producto de las funciones $\psi_{\nu''} \psi_{\nu'}$ contenga alguna de las especies a que pertenecen las $\alpha_{gg'}$.

Si la función de ondas $\psi_{\nu''}$ es totalmente simétrica, es suficiente que la función de onda $\psi_{\nu'}$ pertenezca (contenga) una de las especies a que pertenecen los distintos $\alpha_{gg'}$.

I.3.3.- Grado de polarización de las líneas Raman

La radiación total emitida por una molécula, sometida a un campo eléctrico oscilante, por unidad de ángulo sólido en la dirección x viene dada por:

$$I = \frac{2\pi^3 \nu^4}{c^3} (\mu_{oy}^2 + \mu_{oz}^2) \quad \{57\}$$

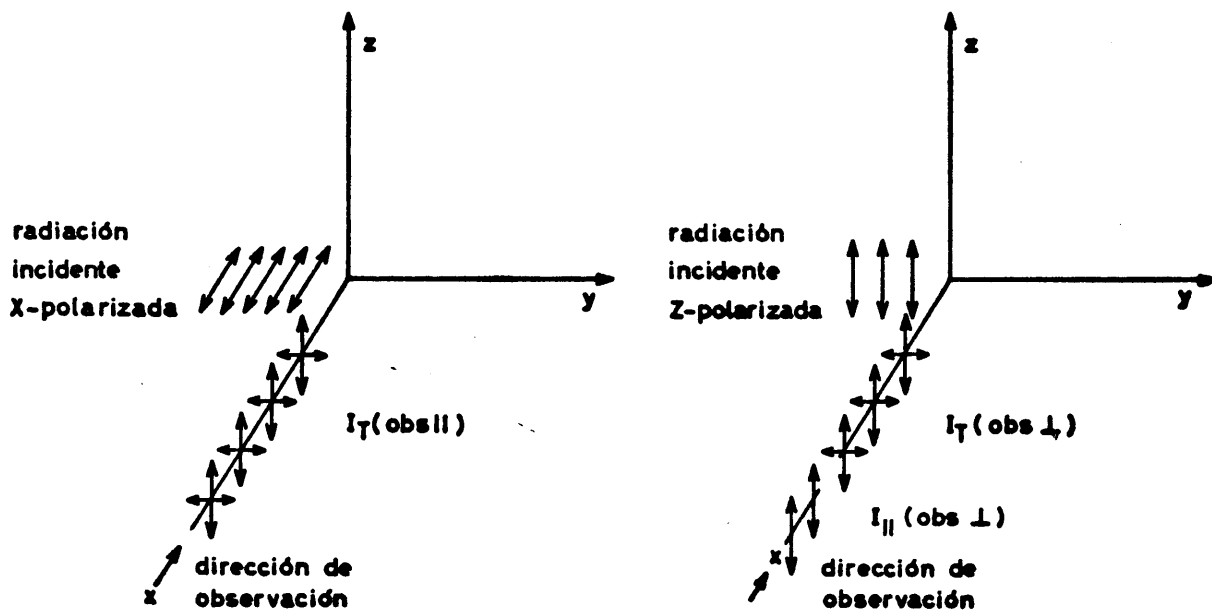


fig. 1

Supongamos que la dirección de propagación de la radiación incidente coincide con el eje y , siendo x la dirección de observación. Si la radiación incidente está polarizada paralelamente a la dirección de observación, a la intensidad dispersada en la dirección x la denominamos $I_T(\text{obs } ||)$, mientras que si la radiación incidente está polarizada en la dirección z a la intensidad dispersada en la dirección de observación x la denominamos $I_T(\text{obs } \perp)$.

Teniendo en cuenta las relaciones existentes entre las componentes del momento eléctrico inducido y las componentes del tensor de polarizabilidad dadas en {52} podemos expresar las intensidades observadas en la dirección x al iluminar con luz polarizada en la dirección y como:

$$I_T(\text{obs } ||) = \frac{2\pi^3 v^4}{c^3} (\alpha_{yx}^2 + \alpha_{zx}^2) \quad \{58\}$$

$$I_T(\text{obs } \perp) = \frac{2\pi^3 v^4}{c^3} (\alpha_{yz}^2 + \alpha_{zz}^2) \quad \{59\}$$

siendo la intensidad de la componente polarizada paralela-
mente a ϵ_0 en la observación perpendicular

$$I_{||}(\text{obs } \perp) = \frac{2\pi^3 v^4}{c^3} \alpha_{zz}^2 \epsilon_0^2 \quad \{60\}$$

Si la intensidad del campo incidente es:

$$I_0 = \frac{c}{8\pi} \epsilon_0^2 \quad \{61\}$$

{58}, {59} y {60} adoptan la forma:

$$I_T(\text{obs } ||) = \frac{16\pi^4 v^4}{c^4} I_0 (\alpha_{yx}^2 + \alpha_{zx}^2) \quad \{62\}$$

$$I_T(\text{obs } \perp) = \frac{16\pi^4 v^4}{c^4} I_0 (\alpha_{yz}^2 + \alpha_{zz}^2) \quad \{63\}$$

$$I_{||}(\text{obs } \perp) = \frac{16\pi^4 v^4}{c^4} I_0 \alpha_{zz}^2 \quad \{64\}$$

Para un sistema que puede adoptar con igual probabilidad cualquier orientación con respecto a la dirección de observación, las fórmulas anteriores pueden expresarse, en función de la parte esférica de la polarizabilidad y de la anisotropía definida como:

$$\alpha = 1/3 (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3) \quad \{65\}$$

$$\beta = \{1/2 [(\alpha_1 - \alpha_2)^2 + (\alpha_2 - \alpha_3)^2 + (\alpha_3 - \alpha_1)^2]\}^{1/2} \quad \{66\}$$

de la siguiente forma:

$$I_T(\text{obs } ||) = \frac{16\pi^4 v^4}{c^4} N I_0 \frac{2\beta^2}{15} \quad \{67\}$$

$$I_T(\text{obs } \perp) = \frac{16\pi^4 v^4}{c^4} N I_0 \frac{45\alpha^2 + 7\beta^2}{45} \quad \{68\}$$

$$I_{||} (\text{obs } \perp) = \frac{16\pi^4 v^4}{c^4} N I_0 \frac{45\alpha^2 + 4\beta^2}{45} \quad \{69\}$$

siendo N el número de moléculas.

Los cálculos de intensidades anteriores se emplean experimentalmente en forma del llamado grado de despolarización ρ_n que se define como la relación entre la intensidad de la radiación difundida polarizada perpendicularmente a ϵ_0 y la polarizada paralelamente a ϵ_0 .

$$\rho_n = \frac{I_{\perp}}{I_{||}} \quad \{70\}$$

que para el caso que estudiamos en que la radiación incidente es polarizada vale:

$$\rho_n = \frac{3\beta^2}{45\alpha^2 + 4\beta^2} \quad \{71\}$$

El valor del grado de despolarización ρ_n de una línea Raman está relacionado con la simetría de la vibración que ha dado lugar a dicha línea, encontrándose experimentalmente valores de ρ_n tanto más pequeños cuanto mayor simetría posee el modo de vibración.

I.3.4.- Tablas de actividad de las vibraciones moleculares

A continuación damos en tres tablas un resumen de todo lo visto hasta ahora sobre las vibraciones moleculares y su actividad en I.R. y Raman.

En la Tabla 5 se da para los grupos de simetría a que pertenecen las moléculas, las representaciones irreducibles del grupo (columna 1), el número de vibraciones normales que pertenecen a cada especie de simetría (columna 2), su distribución según tengan lugar en el plano de la molécula

la (columna 3) o fuera de él (columna 4) y su actividad en I.R. y Raman (columna 5).

En esta Tabla se han calculado por separado las vibraciones del anillo y las vibraciones de los sustituyentes. El cálculo del número de vibraciones normales del anillo se ha hecho sobre doce átomos en tanto que para los sustituyentes en cálculo se ha hecho sobre cinco en el caso de los grupos C-COOH y C-CH₃, y sobre cuatro en el caso del grupo C-COO⁻.

En la Tabla 6 se da para los grupos de simetría a que pertenecen las moléculas: el tipo de sobretono (columna 1), su especie (columna 2) y su actividad en I.R. y Raman (columna 3).

Finalmente en la Tabla 7 se da para los grupos de simetría a que pertenecen las moléculas el tipo de banda de combinación (columna 1), su especie (columna 2) y su actividad en I.R. y Raman (columna 3).

En las Tablas anteriores: a = actividad, ia = inactividad.

Tabla 5

Especie y actividad de las bandas fundamentales

GRUPO C_s

ESPECIE	fundamentales	n ^γ en el plano	n ^γ f.d.p.	Actividad IR	Raman
A'	21	21	-	a	a
A''	9	-	9	a	a

$$\Gamma = 21 A' + 9 A''$$

GRUPO C_{2v}

ESPECIE	fundamentales	n ^γ en el plano	n ^γ f.d.p.	Actividad IR	Raman
A ₁	11	11	-	a	a
A ₂	3	-	3	ia	a
B ₁	6	-	6	a	a
B ₂	10	10	-	a	a

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

GRUPO C_{2v}^{*}

ESPECIE	fundamentales	n ^γ en el plano	n ^γ f.d.p.	Actividad IR	Raman
A ₁	11	11	-	a	a
A ₂	5	-	5	ia	a
B ₁	4	-	4	a	a
B ₂	10	10	-	a	a

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

Tabla 5 (continuación)

GRUPO $V_h \cong D_{2h}$

ESPECIE	fundamentales	n^Y en el plano	n^Y f.d.p.	Actividad IR	Raman
A_g	6	6	-	ia	a
B_{1g}	1	-	1	ia	a
B_{2g}	3	-	3	ia	a
B_{3g}	5	5	-	ia	a
A_u	2	-	2	ia	ia
B_{1u}	5	5	-	a	ia
B_{2u}	5	5	-	a	ia
B_{3u}	3	-	3	a	ia

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

GRUPO D_{3h}

ESPECIE	fundamentales	n^Y en el plano	n^Y f.d.p.	Actividad IR	Raman
A'_1	4	4	-	ia	a
A''_1	-	-	-	ia	ia
A'_2	3	3	-	ia	ia
A''_2	3	-	3	a	ia
E'	7	7	-	a	a
E''	3	-	3	ia	a

$$\Gamma = 4A'_1 + 3A'_2 + 3A''_2 + 7E' + 3E''$$

Tabla 5 (continuación)

GRUPO D_{6h}

ESPECIE	fundamentales	n^{γ} en el plano	n^{γ} f.d.p.	Actividad IR	Raman
A_{1g}	2	2	-	ia	a
A_{2g}	1	1	-	ia	ia
B_{1g}	-	-	-	ia	ia
B_{2g}	2	-	2	ia	ia
E_{1g}	1	-	1	ia	a
E_{2g}	4	4	-	ia	a
A_{1u}	-	-	-	ia	ia
A_{2u}	1	-	1	a	ia
B_{1u}	2	2	-	ia	ia
B_{2u}	2	2	-	ia	ia
E_{1u}	3	3	-	a	ia
E_{2u}	2	-	2	ia	ia

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

GRUPO C_s

ESPECIE	fundamentales (*)	n^{γ} en el plano	n^{γ} f.d.p.	Actividad IR	Raman
A'	7	7	-	a	a
A''	2	-	2	a	a

$$\Gamma = 7A' + 2A''$$

(*) para el grupo C-COOH

Tabla 5 (continuación)

GRUPO C_{2v}

ESPECIE	fundamentales (*)	n^{γ} en el plano	n^{γ} f.d.p.	Actividad	
				IR	Raman
A_1	3	3	-	a	a
A_2	-	-	-	ia	a
B_1	1	-	1	a	a
B_2	2	2	-	a	a

$$\Gamma = 3A_1 + B_1 + 2B_2$$

(*) para el grupo $C-COO^-$

GRUPO C_{3v}

ESPECIE	fundamentales (*)	Actividad	
		IR	Raman
A_1	3	a	a
A_2	-	ia	ia
E	3	a	a

$$\Gamma = 3A_1 + 3E$$

(*) para el grupo $C-CH_3$

Tabla 6

Especie y actividad de los sobretonos

GRUPO C_s

Sobretono	ESPECIE	Actividad	
		IR	Raman
A'^n	A'	a	a
A''^n n par	A'	a	a
A''^n n impar	A''	a	a

GRUPOS C_{2v} y C_{2v}^*

Sobretono	ESPECIE	Actividad	
		IR	Raman
A_1^n	A_1	a	a
A_2^n n par	A_1	a	a
A_2^n n impar	A_2	ia	a
B_1^n n par	A_1	a	a
B_1^n n impar	B_1	a	a
B_2^n n par	A_1	a	a
B_2^n n impar	B_2	a	a

Tabla 6 (continuación)

GRUPO $V_h \cong D_{2h}$

Sobretono	ESPECIE	Actividad	
		IR	Raman
A_g^n	A_g	ia	a
B_{1g}^n	n par	A_g	ia
	n impar	B_{1g}	ia
B_{2g}^n	n par	A_g	ia
	n impar	B_{2g}	ia
B_{3g}^n	n par	A_g	ia
	n impar	B_{3g}	ia
A_u^n	n par	A_g	ia
	n impar	A_u	ia
B_{1u}^n	n par	A_g	ia
	n impar	B_{1u}	a
B_{2u}^n	n par	A_g	ia
	n impar	B_{2u}	a
B_{3u}^n	n par	A_g	ia
	n impar	B_{3u}	a

Tabla 6 (continuación)

GRUPO D_{3h}

Sobretono	ESPECIE	Actividad	
		IR	Raman
A_1^n	A_1'	ia	a
$A_1^{n,n}$	n par	A_1'	a
	n impar	A_1''	ia
A_2^n	n par	A_1'	a
	n impar	A_2'	ia
$A_2^{n,n}$	n par	A_1'	a
	n impar	A_2''	ia
E'^2	$A_1'+E'$	a	a
E''^2	$A_1'+E'$	a	a
E'^3	$A_1'+A_2'+E'$	a	a
E''^3	$A_1''+A_2''+E''$	a	a

GRUPO C_{3v}

Sobretono	ESPECIE	Actividad	
		IR	Raman
A_1^n	A_1	a	a
A_2^n	n par	A_1	a
	n impar	A_2	ia
E^2	A_1+E	a	a
E^3	A_1+A_2+E	a	a

Tabla 6 (continuación)

GRUPO D_{6h}

Sobretono	ESPECIE	Actividad	
		IR	Raman
	A_{1g}^n	A_{1g}	ia a
A_{2g}^n	n par	A_{1g}	ia a
	n impar	A_{2g}	ia ia
B_{1g}^n	n par	A_{1g}	ia a
	n impar	B_{1g}	ia ia
B_{2g}^n	n par	A_{1g}	ia a
	n impar	B_{2g}	ia ia
	E_{1g}^2	$A_{1g} + E_{2g}$	ia a
	E_{2g}^2	$A_{1g} + E_{2g}$	ia a
	E_{1g}^3	$B_{1g} + B_{2g} + E_{1g}$	ia a
	E_{2g}^3	$A_{1g} + A_{2g} + E_{2g}$	ia a
A_{1u}^n	n par	A_{1g}	ia a
	n impar	A_{1u}	ia ia
A_{2u}^n	n par	A_{1g}	ia a
	n impar	A_{2u}	a ia
B_{1u}^n	n par	A_{1g}	ia a
	n impar	B_{1u}	ia ia
B_{2u}^n	n par	A_{1g}	ia a
	n impar	B_{2u}	ia ia
	E_{1u}^2	$A_{1g} + E_{2g}$	ia a
	E_{2u}^2	$A_{1g} + E_{2g}$	ia a
	E_{1u}^3	$B_{1u} + B_{2u} + E_{1u}$	a ia
	E_{2u}^3	$A_{1u} + A_{2u} + E_{2u}$	a ia

Tabla 7

Especie y actividad de las bandas de combinación

GRUPO C_s

Banda de combinación	ESPECIE	Actividad	
		IR	Raman
$A' \times A''$	A''	a	a
$A' \times A' \times A''$	A''	a	a
$A' \times A'' \times A''$	A'	a	a

GRUPOS C_{2v} Y C_{2v}^*

Banda de combinación	ESPECIE	Actividad	
		IR	Raman
$A_1 \times A_2$	A_2	ia	a
$A_1 \times B_1$	B_1	a	a
$A_1 \times B_2$	B_2	a	a
$A_2 \times B_1$	B_2	a	a
$A_2 \times B_2$	B_1	a	a
$B_1 \times B_2$	A_2	ia	a

Tabla 7 (continuación)

GRUPO $V_h \equiv D_{2h}$

Banda de combinación	ESPECIE	Actividad IR	Raman	Banda de combinación	ESPECIE	Actividad IR	Raman
$A_g \times B_{1g}$	B_{1g}	ia	a	$B_{2g} \times A_u$	B_{2u}	a	ia
$A_g \times B_{2g}$	B_{2g}	ia	a	$B_{2g} \times B_{1u}$	B_{3u}	a	ia
$A_g \times B_{3g}$	B_{3g}	ia	a	$B_{2g} \times B_{2u}$	A_u	ia	ia
$A_g \times A_u$	A_u	ia	ia	$B_{2g} \times B_{3u}$	B_{1u}	a	ia
$A_g \times B_{1u}$	B_{1u}	a	ia	$B_{3g} \times A_u$	B_{1u}	a	ia
$A_g \times B_{2u}$	B_{2u}	a	ia	$B_{3g} \times B_{1u}$	B_{2u}	a	ia
$A_g \times B_{3u}$	B_{3u}	a	ia	$B_{3g} \times B_{2u}$	B_{1u}	a	ia
$B_{1g} \times B_{2g}$	B_{3g}	ia	a	$B_{3g} \times B_{3u}$	A_u	ia	ia
$B_{1g} \times B_{3g}$	B_{2g}	ia	a	$A_u \times B_{1u}$	B_{1g}	ia	a
$B_{1g} \times A_u$	B_{1u}	a	ia	$A_u \times B_{2u}$	B_{2g}	ia	a
$B_{1g} \times B_{1u}$	A_u	ia	ia	$A_u \times B_{3u}$	B_{3g}	ia	a
$B_{1g} \times B_{2u}$	B_{3u}	a	ia	$B_{1u} \times B_{2u}$	B_{3g}	ia	a
$B_{1g} \times B_{3u}$	B_{2u}	a	ia	$B_{1u} \times B_{3u}$	B_{2g}	ia	a
$B_{2g} \times B_{3g}$	B_{1g}	ia	a	$B_{2u} \times B_{3u}$	B_{1g}	ia	a

GRUPO C_{3v}

Banda de combinación	ESPECIE	Actividad IR	Raman
$A_1 \times A_2$	A_2	ia	ia
$A_1 \times E$	E	a	a
$A_2 \times E$	E	a	a

Tabla 7 (continuación)

GRUPO D_{3h}

Banda de combinación	ESPECIE	Actividad IR	Raman	Banda de combinación	ESPECIE	Actividad IR	Raman
$A_1' \times A_1''$	A_1''	ia	ia	$A_1'' \times E''$	E'	a	a
$A_1' \times A_2'$	A_2'	ia	ia	$A_2' \times A_2''$	A_1''	ia	ia
$A_1' \times A_2''$	A_2''	a	ia	$A_2' \times E'$	E'	a	a
$A_1' \times E'$	E'	a	a	$A_2' \times E''$	E''	ia	a
$A_1' \times E''$	E''	ia	a	$A_2'' \times E'$	E''	ia	a
$A_1'' \times A_2'$	A_2''	a	ia	$A_2'' \times E''$	E'	a	a
$A_1'' \times A_2''$	A_2'	ia	ia	$E' \times E''$	$A_1''+A_2''+E''$	a	a
$A_1'' \times E'$	E''	ia	a				

Tabla 7 (continuación)

GRUPO D_{6h}

Banda de combinación	ESPECIE	Actividad IR	Raman	Banda de combinación	ESPECIE	Actividad IR	Raman
$A_{1g} \times A_{2g}$	A_{2g}	ia	ia	$B_{2g} \times B_{1u}$	A_{2u}	a	ia
$A_{1g} \times B_{1g}$	B_{1g}	ia	ia	$B_{2g} \times B_{2u}$	A_{1u}	ia	ia
$A_{1g} \times B_{2g}$	B_{2g}	ia	ia	$B_{2g} \times E_{1u}$	E_{2u}	ia	ia
$A_{1g} \times E_{1g}$	E_{1g}	ia	a	$B_{2g} \times E_{2u}$	E_{1u}	a	ia
$A_{1g} \times E_{2g}$	E_{2g}	ia	a	$E_{1g} \times E_{2g}$	$B_{1g} + B_{2g} + E_{1g}$	ia	a
$A_{1g} \times A_{1u}$	A_{1u}	ia	ia	$E_{1g} \times A_{1u}$	E_{1u}	a	ia
$A_{1g} \times A_{2u}$	A_{2u}	a	ia	$E_{1g} \times A_{2u}$	E_{1u}	a	ia
$A_{1g} \times B_{1u}$	B_{1u}	ia	ia	$E_{1g} \times B_{1u}$	E_{2u}	ia	ia
$A_{1g} \times B_{2u}$	B_{2u}	ia	ia	$E_{1g} \times B_{2u}$	E_{2u}	ia	ia
$A_{1g} \times E_{1u}$	E_{1u}	a	ia	$E_{1g} \times E_{1u}$	$A_{1u} + A_{2u} + E_{2u}$	a	ia
$A_{1g} \times E_{2u}$	E_{2u}	ia	ia	$E_{1g} \times E_{2u}$	$B_{1u} + B_{2u} + E_{1u}$	a	ia
$A_{2g} \times B_{1g}$	B_{2g}	ia	ia	$E_{2g} \times A_{1u}$	E_{2u}	ia	ia
$A_{2g} \times B_{2g}$	B_{1g}	ia	ia	$E_{2g} \times A_{2u}$	E_{2u}	ia	ia
$A_{2g} \times E_{1g}$	E_{1g}	ia	a	$E_{2g} \times B_{1u}$	E_{1u}	a	ia
$A_{2g} \times E_{2g}$	E_{2g}	ia	a	$E_{2g} \times B_{2u}$	E_{1u}	a	ia
$A_{2g} \times A_{1u}$	A_{2u}	a	ia	$E_{2g} \times E_{1u}$	$B_{1u} + B_{2u} + E_{1u}$	a	ia
$A_{2g} \times A_{2u}$	A_{1u}	ia	ia	$E_{2g} \times E_{2u}$	$A_{1u} + A_{2u} + E_{2u}$	a	ia
$A_{2g} \times B_{1u}$	B_{2u}	ia	ia	$A_{1u} \times A_{2u}$	A_{2g}	ia	ia
$A_{2g} \times B_{2u}$	B_{1u}	ia	ia	$A_{1u} \times B_{1u}$	B_{1g}	ia	ia
$A_{2g} \times E_{1u}$	E_{1u}	a	ia	$A_{1u} \times B_{2u}$	B_{2g}	ia	ia
$A_{2g} \times E_{2u}$	E_{2u}	ia	ia	$A_{1u} \times E_{1u}$	E_{1g}	ia	a
$B_{1g} \times B_{2g}$	A_{2g}	ia	ia	$A_{1u} \times E_{2u}$	E_{2g}	ia	a

Tabla 7 (continuación)

GRUPO D_{6h} (cont.)

Banda de combinación	ESPECIE	Actividad IR	Raman	Banda de combinación	ESPECIE	Actividad IR	Raman
$B_{1g} \times E_{1g}$	E_{2g}	ia	a	$A_{2u} \times B_{1u}$	B_{2g}	ia	ia
$B_{1g} \times E_{2g}$	E_{1g}	ia	a	$A_{2u} \times B_{2u}$	B_{1g}	ia	ia
$B_{1g} \times A_{1u}$	B_{1u}	ia	ia	$A_{2u} \times E_{1u}$	E_{1g}	ia	a
$B_{1g} \times A_{2u}$	B_{2u}	ia	ia	$A_{2u} \times E_{2u}$	E_{2g}	ia	a
$B_{1g} \times B_{1u}$	A_{1u}	ia	ia	$B_{1u} \times B_{2u}$	A_{2g}	ia	ia
$B_{1g} \times B_{2u}$	A_{2u}	a	ia	$B_{1u} \times E_{1u}$	E_{2g}	ia	a
$B_{1g} \times E_{1u}$	E_{2u}	ia	ia	$B_{1u} \times E_{2u}$	E_{1g}	ia	a
$B_{1g} \times E_{2u}$	E_{1u}	a	ia	$B_{2u} \times E_{1u}$	E_{2g}	ia	a
$B_{2g} \times E_{1g}$	E_{2g}	ia	a	$B_{2u} \times E_{2u}$	E_{1g}	ia	a
$B_{2g} \times E_{2g}$	E_{1g}	ia	a	$E_{1u} \times E_{2u}$	$B_{1g} + B_{2g} + E_{1g}$	ia	a
$B_{2g} \times A_{1u}$	B_{2u}	ia	ia				
$B_{2g} \times A_{2u}$	B_{1u}	ia	ia				

II. VIBRACIONES NORMALES DEL BENCENO

La estructura de la molécula de benceno es la correspondiente a una molécula plana con los carbonos ocupando los vértices de un exágono regular. Las medidas de difracción de electrones dan para las distancias C-C y C-H 1.4000 Å y 1.0897 Å respectivamente (7).

Los elementos de simetría de la molécula son los siguientes: C_6 , $3C_2'$, $3C_2''$, i , S_2 , S_3 , σ_h , $3\sigma_v$, $3\sigma_d$, que la incluyen en el grupo D_{6h} .

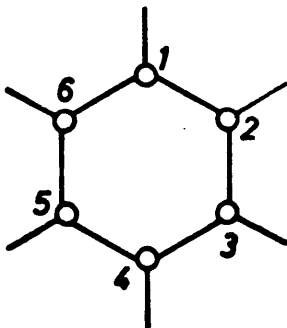


fig. 2

Los $3N-6 = 30$ modos normales de vibración correspondientes a la molécula, obtenidos empleando el procedimiento expuesto en la parte I.2.4., pertenecen a las siguientes especies:

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

que podemos agrupar por sus propiedades de simetría con respecto a σ_h en:

- vibraciones normales en el plano

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

- vibraciones normales fuera del plano

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

Si empleamos coordenadas internas podemos reagrupar los modos normales en el plano y fuera del plano, según la coordenada interna que intervenga.

Las coordenadas internas que utilizamos son las empleadas por Wilson (Molecular Vibrations, pág. 243) a saber:

- tensiones CH (6)
- tensiones CC (6) y
- flexiones HCC (12)

para las vibraciones en el plano, y para las fuera del plano

- flexiones CH fuera del plano (6) y
- torsiones CCCC (6)

y la reagrupación de coordenadas obtenida es:

Especies en el plano	Número de vibraciones	ν (CH)	ν (CC)	δ (HCC)	Redundancias
A _{1g}	2	1	1	1 ^(*)	1
A _{2g}	1	0	0	1	0
E _{2g}	4	1	1	2	0
B _{1u}	2	1	0	1	0
B _{2u}	2	0	1	1	0
E _{1u}	3	1	1	2 ^(*)	1

Especies fuera del plano	Número de vibraciones	γ (CH)	γ (CCCC) (a)	Redundanc.
B _{2g}	2	1	1	0
E _{1g}	1	1	1 ^(*)	1
A _{2u}	1	1	0	0
E _{2u}	2	1	1	0

(*) redundancias

(a) para γ (CCCC) aparece una redundancia en A_{1u}

Por lo que hace referencia a la actividad de las vibraciones normales en I.R. y Raman, según lo visto en I.3.4., para el grupo D_{6h} son activas:

en I.R. : $A_{2u} + 3E_{1u}$

en Raman: $2A_{1g} + E_{1g} + 4E_{2g}$

es decir que, debido a su gran simetría, las $3N-6 = 30$ vibraciones normales del benceno, solamente dan lugar a cuatro bandas en el espectro I.R. y siete en el espectro Raman.

Los diagramas de los desplazamientos cartesianos de los átomos para las treinta vibraciones normales se dan en la Figura 3, habiéndose empleado la notación numérica de Wilson, que será la que nosotros utilicemos a lo largo de todo el presente trabajo.

En los diagramas anteriores puede apreciarse que los desplazamientos de los átomos para cada vibración tienen lugar, excepto para el par degenerado 19a, 19b, en una dirección preferente, existiendo tres direcciones preferentes, a saber:

- dos en el plano del anillo, una tangencial y otra normal al anillo
- una fuera del plano

De acuerdo con esto, las vibraciones del benceno pueden ser clasificadas en:

- | | |
|--------------------------------|--------------|
| | tangenciales |
| a) vibraciones en el plano | radiales |
| b) vibraciones fuera del plano | |

Para tener en cuenta, no solamente las direcciones en que ocurren los desplazamientos atómicos en un modo normal dado, sino también el carácter del mismo en función de la coordenada interna que contribuye en mayor grado al modo normal, hemos desdoblado la clasificación anterior como si-

que:

	De esqueleto
1) Tangenciales	De flexión C-H
En el plano	
	De esqueleto
2) Radiales	De tensión C-H
	De esqueleto
3) Fuera del plano	De flexión C-H

Todos los modos normales del benceno pueden clasificarse fácilmente en alguno de los apartados anteriores, excepto el par degenerado 19a, 19b, pues dicho par, a pesar de su carácter predominante de tensión C-C, también posee un cierto carácter de tensión C-H; nosotros lo hemos incluido dentro del grupo correspondiente a las vibraciones tangenciales de esqueleto.

Numerosos autores han estudiado los espectros I.R. y Raman del benceno y sus derivados deuterados (8), (9), (10), tanto desde el punto de vista de la asignación de frecuencias y medida de intensidades, como del cálculo teórico de frecuencias mediante análisis de coordenadas normales.

Puesto que en el estudio posterior que vamos a realizar para los ácidos metil y polimetil benzoicos, referiremos las vibraciones del anillo de dichos compuestos a las del anillo bencénico, en lo que resta de esta parte vamos a pasar revista, uno por uno a los modos normales del benceno para determinar sus principales características.

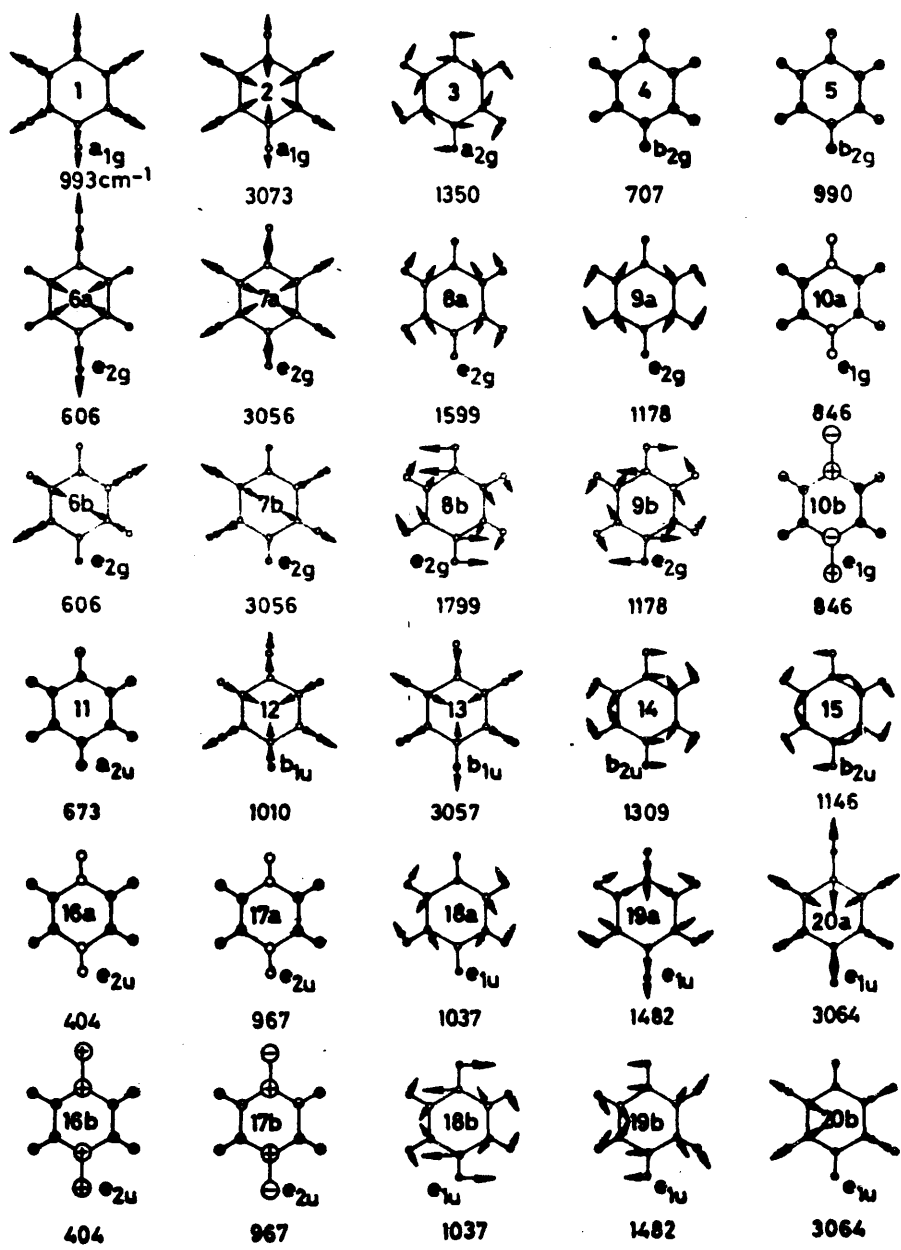


fig. 3

Vibraciones normales del benceno

II.1. VIBRACIONES TANGENCIALES

II.1.1. De esqueleto

Las vibraciones tangenciales de esqueleto comprenden las que, siguiendo la notación de Wilson, llevan los números: 8a, 8b, 14, 19a y 19b.

Par degenerado 8a, 8b. (E_{2g}) Raman activa. Los desplazamientos atómicos están orientados tangencialmente, siendo sus amplitudes $\sin 2\pi/6 n$ y $\cos 2\pi/6 n$ para las componentes 8a y 8b respectivamente, con n de 0 a 5 alrededor del anillo, es decir, que a los átomos del anillo numerados de 1 a 6 en la disposición de la figura 2 les corresponden valores de n de 0 a 5 respectivamente.

Angus y col. (8) dan para el par degenerado 8a, 8b la frecuencia 1596 cm^{-1} en el espectro Raman, frecuencia que se encuentra desdoblada por resonancia de Fermi con la banda de combinación $\nu_1 + \nu_6 (A_{1g} + E_{2g}) 992 + 606 = 1598 \text{ cm}^{-1}$, en dos bandas a 1585 cm^{-1} y 1606 cm^{-1} respectivamente. Brodersen y Langseth (10) encuentran el mismo desdoblamiento para el par degenerado 8a, 8b en el espectro I.R. del benceno líquido.

La frecuencia de este par es muy estable con respecto a la sustitución.

Vibración 14 (B_{2u}) Inactiva. Para determinar la frecuencia de este tipo de vibraciones inactivas en I.R. y Raman existen cinco métodos principales:

1) Determinar las frecuencias mediante cálculo de coordenadas normales, empleando funciones de potencial adecuadas

2) Identificar las frecuencias basándose en las combinaciones permitidas tanto en I.R. como en Raman para di-

chas frecuencias

3) Identificar las vibraciones en el espectro de algún deuterio-benceno, y recalcular las frecuencias para el benceno empleando la regla del producto

4) Asignar las bandas correspondientes en el espectro del benceno líquido, en el que aparecen como débiles bandas prohibidas

5) Estudiar las vibraciones en el espectro vibrónico basándose en consideraciones de simetría.

La asignación de la vibración 14 ha sido una de las más discutidas del espectro del benceno. Angus (8) empleando cálculos teóricos da 1720 cm^{-1} . Halford y Schaeffer (11) estudiando el benceno en fase cristalina dan 1310 cm^{-1} , frecuencia idéntica a la que dan Mair y Horning (12).

También esta vibración es poco sensible a la sustitución.

Par degenerado 19a, 19b. (E_{1u}) I.R. activa. Como puede verse en la figura 3 las amplitudes de las componentes radiales son $\cos 2\pi/6 n$ y $\sin 2\pi/6 n$ para los modos 19a y 19b respectivamente, en tanto que las correspondientes a las componentes tangenciales son $\sin 2\pi/6 n$ y $\cos 2\pi/6 n$, con n de 0 a 5 alrededor del anillo.

El par degenerado 19 tiene pues carácter parcial de tensión C-C y carácter parcial de flexión C-H. Scherer (13) da 27% de tensión C-C y 45% de flexión C-H. Mair y Horning (12) dan para el par 1486 cm^{-1} .

Es una de las bandas más intensas del espectro I.R., Schatz (14) da 2800 dark(cm.mmol).

II.1.2. De flexión C-H

Comprende las vibraciones 3, 9a, 9b, 15, 18a y 18b.

Vibración 3. (A_{2g}) Inactiva. Angus (8) mediante cálculos teóricos da para esta vibración 1240 cm^{-1} . Herzfeld (15) da 1331 cm^{-1} , suponiendo que la débil línea en el espectro Raman del benceno líquido a 1320 cm^{-1} corresponde a esta vibración. Brodersen y Langseth (10) dan 1346 cm^{-1} en el espectro I.R. Mair y Horning (12) estudiando combinaciones en el espectro Raman dan 1340 cm^{-1} .

Par degenerado 9a, 9b. (E_{2g}) Raman activa. Angus (8) da 1177 cm^{-1} . Según Scherer (13) es la vibración de flexión C-H más pura. A pesar de que es inactiva en I.R., aparece como una banda débil en el espectro de absorción del benceno líquido. Brodersen y Langseth (10) dan la misma frecuencia y Mair y Horning (12) dan en I.R. para el benceno líquido 1179 cm^{-1} .

Vibración 15. (B_{2u}) Inactiva. Angus (8) calcula teóricamente 1145 cm^{-1} . Kovner (16) da 1110 cm^{-1} , en tanto que Halford y Schaeffer (11) dan 1145 cm^{-1} . Brodersen y Langseth (10) para el benceno líquido, y Mair y Horning (12) para el benceno en fase cristalina dan 1145 cm^{-1} .

Par degenerado 18a, 18b. (E_{1u}) I.R. activa. Brodersen y Langseth (10) dan 1035 cm^{-1} para esta vibración que es una de las más intensas del espectro. Mair y Horning (12) dan 1037 cm^{-1} . Schatz (14) da para el par 19a, 19b una intensidad de 1800 dark.

II.2. VIBRACIONES RADIALES

II.2.1. De esqueleto

Comprende las vibraciones 1, 6a, 6b y 12.

Vibración 1. (A_{1g}) Raman activa. Angus (8) da 991.6 cm^{-1} . Para Kovner (16) es una vibración de tensión C-C pura. Es una de las líneas más intensas del espectro Raman, apareciendo totalmente polarizada.

Par degenerado 6a, 6b. (E_{2g}) Raman activa. La amplitud de los desplazamientos atómicos para esta vibración viene dada por $\cos 2\pi/6 \cdot 2n$ y $\sin 2\pi/6 \cdot 2n$ para las componentes 6a y 6b respectivamente, con n de 0 a 5 alrededor del anillo. Angus (8) da para esta vibración 606 cm^{-1} .

Vibración 12. (B_{1u}) Inactiva. Angus (8) calcula para ella una frecuencia de 766 cm^{-1} . Según Kovner (16) es la vibración de flexión CCC más pura. Mair y Horning (12) la identifican en el espectro del benceno cristalino a 1010 cm^{-1} . Brodersen y Langseth (10) dan también 1010 cm^{-1} .

II.2.2. De tensión C-H

Comprende los modos normales 2, 7a, 7b, 13, 20a y 20b.

Vibración 2. (A_{1g}) Raman activa. Angus (8) da 3062 cm^{-1} . Kovner (16) la caracteriza como vibración de tensión C-H pura. Es la línea más fuerte del espectro Raman, apareciendo totalmente polarizada.

Par degenerado 7a, 7b. (E_{2g}) Raman activa. Angus (8) da 3047 cm^{-1} , siendo la tercera línea más intensa del

espectro.

Vibración 13. (B_{1u}) Inactiva. Angus (8) obtiene 3062 cm^{-1} utilizando el modelo de campo de fuerzas de valencia. Mair y Horning (12) dan 3070 cm^{-1} para el benceno en estado cristalino.

Par degenerado 20a, 20b. (E_{1u}) I.R. activa. Las amplitudes de los desplazamientos atómicos son $\sin 2\pi/6 \cdot 2n$ y $\cos 2\pi/6 \cdot 2n$ para ambas componentes, con n de 0 a 5 alrededor del anillo. Brodersen y Langseth (10) dan 3047 cm^{-1} , siendo esta una de las vibraciones más fuertes del espectro I.R. Schatz (14) da para ella una intensidad de $8 \cdot 10^3$ dark para el benceno líquido.

II.3. VIBRACIONES FUERA DEL PLANO

II.3.1. De esqueleto

Comprende las numeradas 4, 16a y 16b.

Vibración 4. (B_{2g}) Inactiva. Angus (8) solamente dice de esta vibración que aparece a baja frecuencia. Mair y Horning (12) asignan a esta vibración 707 cm^{-1} , partiendo del estudio de bandas de combinación.

Par degenerado 16a, 16b. (E_{2g}) Inactiva. La amplitud de los desplazamientos atómicos viene dada por $\sin \frac{2\pi}{6} 2n$ y $\cos \frac{2\pi}{6} 2n$ para ambas componentes, con n de 0 a 5 alrededor del anillo. Angus (8) sólo dice que aparece a baja frecuencia. Kovner (16) da 405 cm^{-1} .

II.3.2. De flexión C-H

Comprende las numeradas 5, 10a, 10b, 11, 17a y 17b.

Vibración 5. (B_{2g}) Inactiva. Angus (8) calcula para ella 1.000 cm^{-1} . Kovner (16) da 985 cm^{-1} y Mair y Horning (12) dan la misma frecuencia para el benceno líquido.

Par degenerado 10a, 10b. (E_{1g}) Raman activa. Angus (8) da 849 cm^{-1} . Mair y Horning (12) observan un desdoblamiento para esta vibración en el benceno en fase sólida.

Vibración 11. (A_{2u}) I.R. activa. Es la denominada vibración de paraguas, apareciendo a 676 cm^{-1} . Es la banda más fuerte del espectro I.R. Schatz (14) da para ella $14 \cdot 10^3$ dark.

Par degenerado 17a, 17b. (E_{2u}) Inactiva. Angus (8) calcula para dicho par una frecuencia de 890 cm^{-1} . Kovner (16) da 970 cm^{-1} , frecuencia que también dan Mair y Horning (12).

La notación seguida por diversos autores para identificar las vibraciones normales del benceno, junto con la asignación de frecuencias y la actividad de los modos normales en IR y Raman se dan en la Tabla 8.

TABLA 8

Vibraciones normales de la molécula de benceno

ESPECIE	Notación de Wilson (*)	Notación de Herzberg	Notación de Whiffen *	IR(gas) I(cm ⁻¹)	Raman(líquido) I ₀	ρ	Carácter de la vibración
A _{1g}	1	2	r		992	1200	0.11 respiración del anillo
A _{1g}	2	1	z ₂		3062	630	0,21 tensión CH, en fase
A _{2g}	3	3	e		(1326)		flexión CH, en fase en el plano
B _{2g}	4	8	v		690	0	CCC puckering
B _{2g}	5	7	j		984	3	flexión CH trígono fuera del plano
E _{2g}	6a,6b	18,18'	t,s		607	130	0.86 flexión CCC en el plano
E _{2g}	7a,7b	15,15'	z ₃ ,z ₅		3047	260	0.86 tensión CH
E _{2g}	8a,8b	16,16'	k,l		1596	70	0.86 tensión CC
E _{2g}	9a,9b	17,17'	a,u		1178	120	0.86 flexión CH, en el plano
E _{1g}	10a,10b	11,11'	g,i		850	34	0.86 flexión CH fuera del plano
A _{2u}	11	4	f	673	14000		flexión CH en fase fuera del plano

TABLA 8 (continuación)

Vibraciones normales de la molécula de benceno

ESPECIE	Notación de Wilson (*)	Notación de Herzberg	Notación de Whiffen	IR(gas) ν (cm ⁻¹)	Raman(líquido) ν (cm ⁻¹)	Carácter de la vibración
B _{1u}	12	6	P	(1010)s	1006•	flexión CCC en el plano
B _{1u}	13	5	q	(3057)		tensión CH
B _{2u}	14	9	o	(1310)s		tensión CC
B _{2u}	15	10	c	(1146)s		flexión CH en el plano
E _{2u}	16a, 16b	20, 21	w, x	(405)	405•	flexión CCC fuera del plano
E _{2u}	17a, 17b	19, 19'	h, y	(970)		flexión CH fuera del plano
E _{1u}	18a, 18b	14, 14'	b, d	1038	1800	flexión CH en el plano
E _{1u}	19a, 19b	13, 13'	m, n	1486	2800	tensión CC
E _{1u}	20a, 20b	12, 12'	z ₁ , z ₄	3080	8000	tensión CH

(*) utilizada por nosotros

() calculadas teóricamente

• no permitidas por las reglas de selección

() s medidas en cristales

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1. MUESTRAS

III.1.1. Origen de las muestras

La serie completa de los ácidos metil y polimetil benzoicos nos ha sido cedida por el Dr. Colomina, Jefe del Departamento de Termoquímica del Instituto de Química-Física "Rocasolano". Todos ellos son de extraordinaria pureza, conseguida mediante fusión fraccionada (17), y comprobada cualitativamente por el método de Skay. Como disponíamos solamente de algunos miligramos de cada compuesto, para la síntesis de las sales potásicas hemos tenido que recurrir a productos comerciales. Estos son de la firma Fluka grado "purísimo", pureza que ha sido comprobada por comparación de sus espectros I.R. con los correspondientes a las muestras de que disponíamos, siendo la comparación satisfactoria en todos los casos.

El ácido benzoico empleado es de la firma Analar, grado de pureza "reactivo para análisis"; el benzoato sódico utilizado para comprobar la bondad del procedimiento de síntesis es de la firma B.D.H., grado "puro", en tanto que el hidróxido potásico empleado en la síntesis de las sales es de la firma Merck.

Dado que en el mercado sólo se dispone de los ácidos monometil y dimetil benzoicos, solamente nos ha sido posible obtener las sales potásicas para estos compuestos, no habiéndolo hecho para el resto de la serie.

El procedimiento seguido para su síntesis es el siguiente:

- 1) Se pesa una cantidad determinada de ácido
- 2) Se disuelve un exceso de base en agua destilada, añadiéndose a continuación el ácido, resultando una solución debilmente básica (ph = 8).

3) Se evapora la mayor parte del agua con lo que precipita la sal

4) Se disuelve el precipitado en una mezcla metanol-etanol al 50% en volumen, filtrándose la solución para quitar posibles impurezas

5) Se evapora la mayor parte del disolvente, con lo que reprecipita la sal

6) Se filtra otra vez y los cristales obtenidos se lavan con etanol

7) Se secan en una estufa a 100-120°

Los productos obtenidos son sustancias cristalinas de aspecto pulverulento y color blanco.

III.1.2. Preparación de las muestras

De los diversos métodos existentes para la preparación de muestras con vistas a la obtención de sus espectros I.R.: solución en un disolvente apropiado, suspensión en aceites minerales, dispersión en haluros alcalinos, etc., hemos empleado esta última técnica por considerarla la más apropiada para el estudio que nos habíamos propuesto realizar. Dado que en la bibliografía se menciona que pueden existir interacciones ácido-haluro para este tipo de compuestos (18), preparamos también suspensiones de los ácidos en nujol para ver si existían diferencias entre ambos espectros en cuanto a desplazamientos de bandas o aparición de otras nuevas, resultando negativa la comparación en todos los casos.

El procedimiento para preparar pastillas de BrK es sobradamente conocido (19) por lo que solamente reseñamos aquí las principales ventajas e inconvenientes de las pastillas de BrK.

Entre las ventajas tenemos:

1) Se obtienen espectros libres de bandas de interferencia, siendo pequeña la absorción de fondo

2) Se dispersa poca luz, por incluirse la muestra en un material de parecido índice de refracción

3) Se requiere poca cantidad de muestra

4) Las pastillas se pueden almacenar durante largo tiempo

Entre los inconvenientes se cuentan los siguientes:

1) Hay que reducir los cristales de BrK y la muestra a polvo para evitar que haya dispersión de la luz incidente. Si el tamaño de la partícula es demasiado pequeño hay pérdidas de luz transmitida debidas al efecto Rayleigh; este fenómeno ocurre principalmente para λ pequeñas.

2) Aparición de posibles bandas espureas debido a la contaminación del producto durante la molienda. El principal contaminante es el agua.

3) Falta de reproductibilidad de los espectros obtenidos en pastilla por la imposibilidad de conseguir dos moliendas iguales.

Las muestras utilizadas para obtener los espectros Raman se han preparado en forma de polvo cristalino sobre un soporte de cuarzo (portamuestras).

III.2. ESPECTROS

III.2.1. Espectros I.R.

Los espectros I.R. de todos los compuestos han sido registrados en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 621 de doble rayo que cubre el intervalo de frecuencia 4000 - 200 cm^{-1} , habiéndose registrado las muestras en pastilla de BrK y como suspensión en nujol.

III.2.2. Espectros Raman

Los espectros Raman se han registrado con un espectrofotómetro Jarrell-Ash, que utiliza como fuente excitatriz un laser de Ar^+ . La línea excitatriz empleada por nosotros ha sido la de frecuencia 20487 cm^{-1} .

El intervalo de frecuencias barrido ha sido 100-4000 cm^{-1} habiéndose registrado las muestras en forma de polvo cristalino sobre soporte de cuarzo.

Durante la realización de este trabajo, y sobre todo en su última etapa, hemos tenido dificultades para mantener el encendido del laser de Ar^+ , por lo que los espectros Raman de los ácidos o-, m- y p-metilbenzoicos, así como los de los ácidos tetra- y pentametilbenzoicos han sido registrados con el mismo espectrofotómetro, pero utilizando como fuente excitatriz un laser de He-Ne a 15802 cm^{-1} , con la consiguiente pérdida de calidad de los espectros.

Tanto en los espectros IR como en los espectros Raman el error máximo cometido en la medida de frecuencias es de $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$.

**IV. VIBRACIONES NORMALES Y SU ASIGNA-
CION EN LOS ACIDOS METIL Y POLI-
METILBENZOICOS**

IV.1. VIBRACIONES DEL ANILLO BENCENICO

Las vibraciones de estos compuestos han sido clasificadas en dos grandes apartados que hemos estudiado separadamente:

- 1.- Vibraciones del anillo bencénico
- 2.- Vibraciones de los sustituyentes

Como luego veremos es una buena aproximación, dado que las frecuencias correspondientes a los modos de vibración internos de los sustituyentes apenas varían al pasar de unos compuestos a otros en la serie.

El efecto producido por la sustitución en el anillo bencénico de un H por un grupo cualquiera supone una ruptura en la degeneración de las vibraciones normales del benceno, con el consiguiente desdoblamiento de frecuencias, acompañado de un desplazamiento de las mismas a consecuencia de la distorsión del anillo y de la perturbación que tiene lugar en la distribución de carga del mismo.

Para estudiar estos desplazamientos de las frecuencias de vibración, hemos referido las vibraciones del anillo a las del benceno, y puesto que en el benceno no existen los sustituyentes, las vibraciones $C_{AR}-X$ (X = sustituyente) se han referido a las vibraciones $C_{AR}-H$ del benceno, que como sabemos pueden clasificarse, teniendo en cuenta la orientación de los desplazamientos atómicos en:

- 1) de tensión
- 2) de flexión en el plano
- 3) de flexión fuera del plano.

IV.1.1. Vibraciones de tensión $C_{AR} - X$

La frecuencia a que aparece una vibración de tensión $C_{AR} - X$ aislada depende en gran manera de la masa del sustituyente. El criterio que hemos seguido para clasificar los sustituyentes según su masa es el siguiente: un sustituyente (átomo o grupo atómico) es ligero si el átomo unido directamente al C del anillo posee una masa entre 10 y 20 u.a.m.; si su masa es superior el sustituyente es considerado como pesado. En nuestro caso todos los sustituyentes son ligeros, y la frecuencia a que aparecen las tensiones $C_{AR} - X$ es superior a los 1000 cm^{-1} .

Dado su carácter de vibraciones de tensión, existe un fuerte acoplamiento entre este tipo de vibraciones y las vibraciones radiales de esqueleto del anillo, que según hemos visto para el benceno son las numeradas 1, 12 y el par de generado 6a, 6b, que aparecen a 993 , 1010 y 606 cm^{-1} , respectivamente. Para sustituyentes ligeros, el acoplamiento solamente será posible con las vibraciones 1 y 12; más aún, las vibraciones normales 1 y 12 acoplarán con aquellas tensiones $C_{AR} - X$ para las que la amplitud de los desplazamientos de los átomos de C que soportan los sustituyentes apunta en la misma dirección que las amplitudes de desplazamiento de los átomos del anillo en las vibraciones radiales de esqueleto.

En compuestos mono-, meta-di y sim-trisustituídos, la vibración 12 del benceno de especie B_{1u} puede localizarse en los átomos de C no sustituidos del anillo, por lo que su frecuencia será independiente de la naturaleza de los sustituyentes, y solamente la 1 acoplará con las tensiones $C_{AR} - X$. Cuando se produce el acoplamiento de la vibración 1 con una tensión $C_{AR} - X$, como consecuencia del mismo, aparecen dos frecuencias: una por encima de los 1100 cm^{-1} y otra por debajo de los 900 cm^{-1} , de las que la primera puede considerarse como la tensión $C_{AR} - X$, en tanto que la segunda será la vibración de respiración del anillo (radial de esqueleto). La

magnitud del desdoblamiento será tanto mayor cuanto mayor sea el acoplamiento entre ambas vibraciones.



En las vibraciones de tensión $C_{AR} - X$ los átomos de C del anillo en posición orto- con respecto al que soporta el sustituyente vibran en oposición de fase respecto a este, por lo que las tensiones $C_{AR} - X$ se considerarán derivadas de las tensiones $C_{AR} - H$ del benceno, para las que los átomos de carbono contiguos a uno determinado se mueven en oposición de fase respecto de este último.

El cuadro que damos a continuación ilustra el carácter de tensión $C_{AR} - X$ de las vibraciones correspondientes a las tensiones $C_{AR} - H$ del benceno para los diferentes tipos de sustitución, cuando X es un grupo ligero.

CUADRO 1

Tensiones $C_{AR} - X$ y $C_{AR} - H$ para los diversos tipos de sustitución

vibrac	mono	disustitución			trisustitución			tetrasustitución			penta	hexa
	sust.	p-	m-	o-	sim.	vec.	asim.	p-	m-	o-	sust.	sust.
2												
7a												
7b												
13												
20a												
20b												

 carácter CX
 carácter CH

IV.1.2. Vibraciones de flexión $C_{AR} - X$ en el plano

La frecuencia a que aparecen las vibraciones de flexión $C_{AR} - X$ en el plano es, en general, menor de 500 cm^{-1} ,

por lo que su acoplamiento con las vibraciones de esqueleto en el plano del anillo, que aparecen a más de 1000 cm^{-1} , será nulo o muy débil.

En este tipo de vibraciones el átomo de C que soporta el sustituyente se mueve en oposición de fase con respecto a éste en una dirección tangencial al anillo, no pudiendo precisarse en la mayor parte de los casos el desplazamiento de los átomos de C en orto- con respecto al que soporta el sustituyente.

Como regla general las flexiones $C_{AR} - X$ en el plano se han referido a las flexiones $C_{AR} - H$ en el plano del benceno en las que los átomos de C en orto- respecto al que soporta el sustituyente vibran en oposición de fase respecto a éste.

El cuadro que damos a continuación ilustra el carácter de flexión $C_{AR} - X$ en el plano de las vibraciones correspondientes a las flexiones $C_{AR} - H$ en el plano para los diferentes tipos de sustituyentes.

CUADRO 2

Flexiones en el plano $C_{AR} - X$ y $C_{AR} - H$ para los diversos tipos de sustitución

vibrac.	mono	disustitución			trisustitución			tetrasustitución			penta	hexa
	sust.	p-	m-	o-	sim.	vec.	asim.	p-	m-	o-	sust.	sust.
3												
9a												
9b												
15												
18a												
18b												

carácter CX
 carácter CH

IV.1.3. Vibraciones de flexión $C_{AR} - X$ fuera del plano

Las flexiones $C_{AR} - X$ fuera del plano aparecen a frecuencias mucho menores que 700 cm^{-1} , por lo que sólo acoplarán de una manera apreciable con aquellas flexiones de esqueleto fuera del plano cuya frecuencia sea mucho menor que 700 cm^{-1} .

Para el benceno las vibraciones de esqueleto fuera del plano son la 4 y el par degenerado 16a, 16b, que aparecen a 690 cm^{-1} y 405 cm^{-1} respectivamente. Debido a su frecuencia, no es posible que la vibración 4 acople con ninguna flexión $C_{AR}X$ fuera del plano, existiendo sin embargo, la posibilidad de fuerte acoplamiento con una o ambas componentes del par degenerado 16a, 16b, para aquellas flexiones $C_{AR}X$ fuera del plano cuya frecuencia sea próxima a 400 cm^{-1} . Frecuencias de este orden las dan sustituyentes que pueden girar libremente alrededor del enlace que los une a los carbonos del anillo, y que nosotros vamos a calificar de ligeros para diferenciarlos de aquellos que no poseen libre giro y que calificamos como pesados. Para estos últimos el acoplamiento con el par degenerado 16a, 16b solamente es débil en el mejor de los casos.

Conviene en este punto destacar que el criterio utilizado para clasificar los sustituyentes en ligeros y pesados no es el mismo para las vibraciones en el plano y fuera del plano. En efecto: en la determinación de la frecuencia de las vibraciones en el plano tiene carácter predominante la masa del sustituyente, en tanto que en la determinación de la frecuencia de las vibraciones fuera del plano tiene carácter predominante la mayor o menor rigidez del enlace.

En la serie por nosotros estudiada en que los sustituyentes son $-\text{CH}_3$, $-\text{COOH}$ y $-\text{COO}^-$, el grupo $-\text{CH}_3$ es ligero

en tanto que los grupos -COOH y -COO^- son pesados, dado que para el grupo metilo existe libre rotación (*) mientras que para los grupos carboxilo y carboxilato la libre rotación está impedida.

Según Ossorio (20) para el ácido benzoico y los compuestos de la serie sin metilos en orto- respecto del grupo carboxilo, dicho grupo es, aproximadamente, coplanar con el anillo, en tanto que para compuestos con metilos en orto- forma un cierto ángulo ($\phi = 36^\circ$ y 62° para uno y dos metilos en orto- respectivamente).

El grupo carboxilato, para compuestos sin sustituyentes en orto- es coplanar con el anillo. En los demás casos, pierde la coplanaridad a causa de un cierto impedimento estérico.

Para sustituyentes ligeros las vibraciones $C_{AR}X$ fuera del plano se derivan de las vibraciones $C_{AR}H$ fuera del plano del benceno en que los átomos de carbono conservan la misma fase que en la vibración 16, es decir, derivan del par degenerado 17a, 17b, derivando para sustituyentes pesados del par degenerado 10a, 10b.

Los cuadros que se dan a continuación ilustran el carácter de flexión $C_{AR}X$ fuera del plano de las vibraciones correspondientes a las flexiones CH fuera del plano para los diversos tipos de sustitución: cuadro 3 para sustituyentes ligeros; cuadro 4 para pesados.

(*) La interacción anillo-metilo produce una pequeña barrera rotacional que ha sido calculada en 873 cal/mol.

CUADRO 3

Flexiones C_{AR}^X y C_{AR}^H fuera del plano para los diversos tipos de sustitución con X ligero

vibrac.	mono sust.	disustitución			trisustitución			tetrasustitución			penta sust.	hexa sust.
		p-	m-	o-	sim.	vec.	asim.	p-	m-	o-		
5		■			■		■	■	■	■	■	■
10a								■		■	■	■
10b						■			■			■
11											■	■
17a		■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
17b	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■

■ carácter CX
□ carácter CH

CUADRO 4

Flexiones C_{AR}^X y C_{AR}^H fuera del plano para los diversos tipos de sustitución con X pesado

vibrac.	mono sust.	disustitución			trisustitución			tetrasustitución			penta sust.	hexa sust.
		p-	m-	o-	sim.	vec.	asim.	p-	m-	o-		
5						■				■	■	■
10a			■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
10b	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
11		■			■						■	■
17a							■	■			■	■
17b									■			■

■ carácter CX
□ carácter CH

Para nuestros compuestos que poseen ambos tipos de sustituyentes el carácter para las flexiones fuera del plano se dá en el cuadro 5.

CUADRO 5

Flexiones C_{AR}^X y C_{AR}^H fuera del plano para los ácidos metilbenzoicos

vibrac.	mono sust.	disustitución			trisustitución			tetrasustitución			penta sust.	hexa sust.
		p-	m-	o-	sim.	vec.	asim.	p-	m-	o-		
5					■				■	■	■	■
10a			■	■				■		■	■	■
10b	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
11		■										■
17a					■	■	■	■	■		■	■
17b						■	■	■	■	■	■	■

■ carácter CX

□ carácter CH

Por último en la Tabla 8 bis damos las especies de simetría a que pertenecen las vibraciones normales para benceno y su equivalencia al pasar al derivado bencénico.

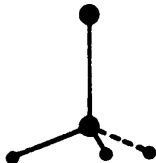
103
TABLA 8 bis

Especies de simetría de los modos normales del benceno
y de sus derivados

N° de la vibración para el benceno	D _{6h}	D _{3h}	V _h	C _{2v}	C _{2v} [*]	C _s
1, 2	A _{1g}	A ₁ '	A _g	A ₁	A ₁	A'
3	A _{2g}	A ₂ '	B _{3g}	B ₂	B ₂	A'
4, 5	B _{2g}	A ₂ "	B _{2g}	E ₁	A ₂	A"
6a,7a,8a,9a	E _{2g}	E'	A _g	A ₁	A ₁	A'
6b,7b,8b,9b	E _{2g}	E'	B _{3g}	B ₂	B ₂	A'
10a	E _{1g}	E"	B _{1g}	A ₂	B ₁	A"
10b	E _{1g}	E"	B _{2g}	E ₁	A ₂	A"
11	A _{2u}	A ₂ "	B _{3u}	B ₁	B ₁	A"
12, 13	B _{1u}	A ₁ '	B _{1u}	A ₁	B ₂	A'
14, 15	B _{2u}	A ₂ '	B _{2u}	B ₂	A ₁	A'
16a,17a	E _{2u}	E"	A _u	A ₂	A ₂	A"
16b,17b	E _{2u}	E"	B _{3u}	B ₁	B ₁	A"
18a,19a,20a	E _{1u}	E'	B _{1u}	A ₁	B ₂	A'
18b,19b,20b	E _{1u}	E'	B _{2u}	B ₂	A ₁	A'

IV.2. VIBRACIONES DE LOS SUSTITUYENTES

IV.2.1. Vibraciones del agrupamiento C-CH₃



Grupo puntual: C_{3v}

Número de átomos: 5

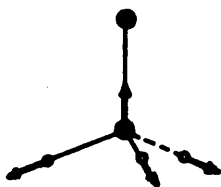
Número de vibraciones normales: $3N-6 = 9$

Distribución de las vibraciones normales en especies de simetría

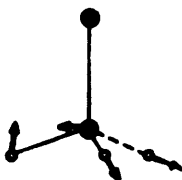
$$3A_1 + 3E$$

de las cuales seis son realmente vibraciones internas del sustituyente $2A_1 + 2E$, siendo las otras tres vibraciones del sustituyente en conjunto $A_1 + E$.

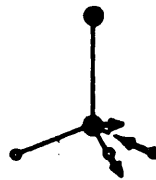
Las formas vibracionales correspondientes a estos nueve modos normales son:



tensión
simétrica (A₁)



tensión
antisimétrica (E)



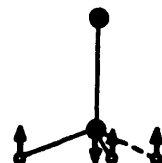
tensión
antisimétrica (E)



deformación
HCH (E)



deformación
HCH (E)



deformación
HCH (A_1)



balanceo (E)
(rocking)



balanceo (E)
(rocking)



torsión (A_1)
(twisting)

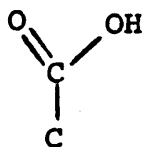
La frecuencia de las tensiones C-H no difiere mucho de la que se encuentra para compuestos alifáticos, que dan bandas a $\approx 2962 \text{ cm}^{-1}$ y $\approx 2872 \text{ cm}^{-1}$, correspondientes a las tensiones antisimétrica y simétrica, respectivamente. La presencia del anillo no altera las frecuencias anteriores, pero produce el desdoblamiento de la frecuencia más baja por efecto de resonancia. Goubeau (21) asigna las tensiones C-H de los grupos metilos para alquilbencenos en el intervalo $2860-2960 \text{ cm}^{-1}$. Las flexiones C-H no difieren tampoco en su frecuencia de las correspondientes a parafinas. Garrigou-Lagrange (22) encuentran las siguientes frecuencias para las vibraciones del grupo metilo en metil bencenos: flexión antisimétrica $\delta_{as}(\text{CH}_3) = 1450 \text{ cm}^{-1}$ y flexión simétrica $\delta_s(\text{CH}_3) = 1380 \text{ cm}^{-1}$, que se ve rebajada por la presencia de grupos atrectores de electrones en las proximidades del grupo metilo.

Por lo que se refiere a las vibraciones de balanceo, Kovner (16) ha obtenido valores próximos a 1000 cm^{-1} para las moléculas de tolueno y xilenos. Bellamy (23) dice que para los metilbencenos existe una frecuencia de balanceo (rocking) del grupo metilo muy característica a 1042 cm^{-1} .

En cuanto al modo de torsión del grupo metilo no se ha podido medir con exactitud su frecuencia, aunque se supone que es muy baja. Scott (24) da una frecuencia máxima para esta vibración de 144 cm^{-1} .

Junto con las anteriores frecuencias fundamentales también aparecen sobretonos y bandas de combinación de las mismas. Los hombros que aparecen en la zona de $2700-3000 \text{ cm}^{-1}$ son sobretonos y bandas de combinación de las vibraciones que aparecen en la zona $1350-1450 \text{ cm}^{-1}$, aunque también pueden tener otra explicación (véase pág.107).

IV.2.2. Vibraciones del agrupamiento C - COOH.



Grupo puntual: $C_s = C_{2v}$

Número de átomos: 5

Número de vibraciones normales: $3N-6 = 9$

Distribución de las vibraciones normales en especies según la simetría que se adopte para el agrupamiento

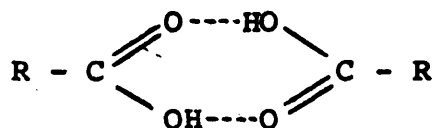
$$C_s: 7A' + 2A''$$

$$C_{2v}: 3A_1 + B_1 + 2B_2 + 3(OH)$$

Estudiaremos en primer lugar las tres vibraciones

del grupo OH, a saber: tensión OH, flexión OH en el plano y flexión OH fuera del plano.

Los ácidos carboxílicos existen normalmente en forma de dímero con fuertes enlaces de hidrógeno entre el grupo carbonilo y el hidroxilo de dos moléculas diferentes:



por lo que las vibraciones del grupo OH se verán afectadas en mayor o menor grado por la formación de dichos enlaces de hidrógeno.

La bibliografía existente en la actualidad sobre la frecuencia e intensidad de la tensión OH, así como de los factores de que dependen es abundantísima, pudiendo encontrarse una selección de citas en la obra de Bellamy (25).

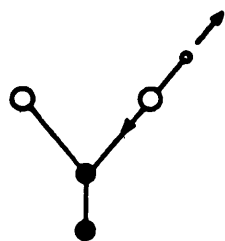
Para el caso de los ácidos carboxílicos la tensión OH aparece en el espectro IR como una banda muy ancha con una serie de picos en la zona de $3100-2500 \text{ cm}^{-1}$. Los picos más intensos aparecen a $\approx 3000 \text{ cm}^{-1}$ y $\approx 2650 \text{ cm}^{-1}$. La dimerización explicaría el considerable desplazamiento de la banda de absorción del OH, aunque no su anchura ni la aparición de los picos. Varios autores (26), (27), han sugerido que la vibración de tensión OH iría acompañada de una serie de picos debidos a la interacción de la tensión OH con la vibración de tensión correspondiente al puente de hidrógeno que aparecería a baja frecuencia. Otros autores piensan (28) que los picos serían debidos a la presencia de diversos tipos de puentes de hidrógeno.

Hadzi y Sheppard (29), (30), creen que serían debidos a combinaciones de las bandas a baja frecuencia del gru

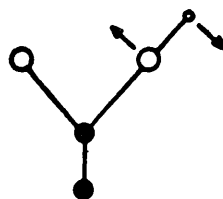
po carboxilo, cuya intensidad se habría incrementado por resonancia de Fermi con la tensión OH.

En cuanto a las flexiones, la flexión OH en el plano para este tipo de compuestos aparece a frecuencia más alta de la que cabría esperar. Flett (31) para ácidos aromáticos la sitúa en el intervalo $1440-1400\text{ cm}^{-1}$, encontrando que el desplazamiento de frecuencia de la flexión OH en el plano es opuesto al de la tensión $C = O$. Esto hace pensar que el reforzamiento de los enlaces de hidrógeno entre las dos unidades que constituyen el dímero contribuye a incrementar la frecuencia de la flexión del OH en el plano a la vez que rebaja la frecuencia de la tensión $C = O$. La flexión del OH fuera del plano aparece en el intervalo $935\pm 15\text{ cm}^{-1}$. Evans (32) ha estudiado el comportamiento de esta vibración en función de la fuerza del enlace de hidrógeno.

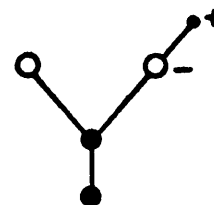
Por lo que se refiere a las restantes seis vibraciones, nos encontramos con que tres son vibraciones internas del grupo $-COO$ y las otras tres son vibraciones del grupo $-COOH$ como un todo. Las tres vibraciones internas son análogas a las del agua; dos tensiones: una simétrica (A_1) y otra antisimétrica (B_2) y una flexión en el plano (A_1), siendo las otras tres una vibración de rocking (B_2), una de aleteo (A_1) y otra de torsión (B_1). La forma de todas estas vibraciones, junto con las del grupo OH se dan a continuación:



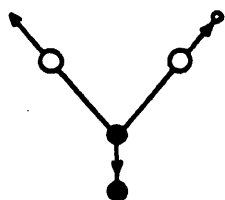
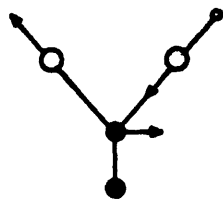
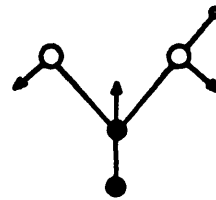
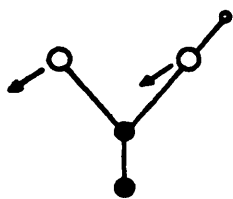
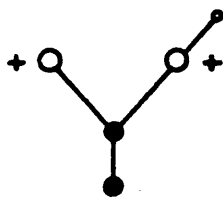
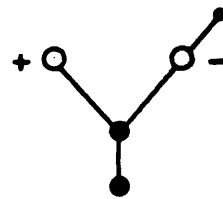
$\nu(\text{OH})$



$\delta(\text{OH})$



$\gamma(\text{OH})$

 $\nu_s(\text{COO}) A_1$  $\nu_{as}(\text{COO}) B_2$  $\delta(\text{COO}) A_1$ rocking B_2 aleteo A_1 torsión B_1

Las seis vibraciones del agrupamiento C - COO pueden estudiarse como:

- 1 vibración de tensión C = O
- 1 vibración de tensión C - O
- 4 flexiones C = O y C - O, dos en el plano y dos fuera del plano.

La vibración de tensión C=O es una de las más intensas, y por lo tanto mejor estudiadas, del espectro de los ácidos carboxílicos. En estado sólido cambios en la forma del cristal no alteran apreciablemente su frecuencia, aunque si afectan a la zona de bajas frecuencias del espectro. Cuando el espectro se observa en forma de pastilla pueden ocurrir cambios notables en su frecuencia debido a interacciones con el haluro alcalino, en tanto que si se estudia

la muestra fundida la banda de tensión C=O aparece desplazada hacia mayores frecuencias debido a la rotura de los puentes de hidrógeno en el cristal y su sustitución por otras formas de asociación. Willis (33) da para los ácidos aromáticos un valor medio de 1690 cm^{-1} , en tanto que Hidalgo y col. (34) dan el intervalo $1686-1705 \text{ cm}^{-1}$. En Raman es fácilmente identificable por ser fuerte y polarizada.

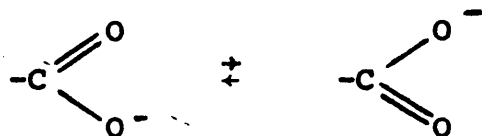
En nuestro caso la formación del dímero centrosimétrico, no solamente rebaja la frecuencia de la vibración de tensión C = O hasta situarla por debajo de los 1690 cm^{-1} , sino que da lugar a la aparición de dos bandas: una correspondiente a la tensión simétrica del C = O en el dímero, activa en Raman y otra correspondiente a la tensión antisimétrica del C = O en el dímero, activa en IR.

La vibración de tensión C - O es generalmente la más intensa del espectro en la zona $1600-700 \text{ cm}^{-1}$, apareciendo a $1300-1250 \text{ cm}^{-1}$ acompañada por otra a menor frecuencia que puede llegar a ser de gran intensidad. La banda a $\approx 1300 \text{ cm}^{-1}$ sería debida al acoplamiento de la tensión C - O y la flexión en el plano del OH, en tanto que la segunda ha sido asociada por algunos autores (35) con la tensión C - O, puesto que también aparece en los esteres.

Las vibraciones de flexión del C=O y C-O son difíciles de asignar, ya que son poco intensas, no pudiendo ser estudiadas por separado debido a interacciones mutuas. Las flexiones en el plano se cree que aparecen una por encima de 600 cm^{-1} y otra por debajo de 400 cm^{-1} (Vasanyi). En el caso de las flexiones fuera del plano de los enlaces C=O y C-O, Yoshida y col. (36) han estudiado la denominada banda extra en el espectro IR del ácido benzoico que suponen corresponde a la flexión C=O fuera del plano, que ha sido medida por varios autores (37) alrededor de 710 cm^{-1} . La vibración de flexión C-O fuera del plano aparecería por debajo de los 200 cm^{-1} (Varsanyi).

IV.2.3. Vibraciones del agrupamiento C-COO⁻

La forma de las vibraciones del anión carboxilato, ha sido dada anteriormente. Debido a la estructura resonante del anión carboxilato:



en que los dos átomos de oxígeno son equivalentes, no pueden estudiarse, como para el grupo carboxilo, las tensiones C=O y C-O separadamente, ya que ambas acoplan frecuentemente dando lugar a los modos simétrico y antisimétrico. Green y col. (38) dan para benzoatos alcalinos los siguientes intervalos:

- tensión simétrica 1380-1417 cm^{-1}
- tensión antisimétrica 1552-1561 cm^{-1} .

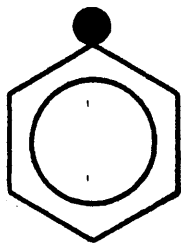
El desdoblamiento (separación) entre ambas componentes depende de la amplitud del ángulo O-C-O, siendo probable su dependencia del tamaño del catión.

Para la vibración de flexión (tijera) del grupo carboxilato los anteriores autores dan 673-694 cm^{-1} , también para benzoatos alcalinos. Varşanyi cree que la asignación es incorrecta, siendo probable que aparezca alrededor de 850 cm^{-1} , basándose en datos obtenidos para el grupo nitró que es isoelectrónico con el -COO^- . Por consiguiente para los benzoatos alcalinos, la banda correspondiente a la absorción del grupo C=O desaparece, siendo reemplazada por otras dos bandas: una entre 1610-1550 cm^{-1} y otra entre 1400-1300 cm^{-1} , que corresponden respectivamente a las vibraciones antisimétrica y simétrica del anión carboxilato, siendo la primera la más característica en frecuencia. Para ácidos benzoicos sustituidos, las frecuencias de ambas

varían un poco con los sustituyentes, siendo más característica de la sustitución la separación de las bandas que sus frecuencias respectivas (39). La vibración de tijera aparece en el intervalo $828-846 \text{ cm}^{-1}$.

Concluida esta parte de carácter general sobre los compuestos objeto de nuestro trabajo, pasamos a hacer un estudio detenido de cada uno de ellos.

IV.3. VIBRACIONES NORMALES Y SU ASIGNACION PARA EL ACIDO BENZOICO



Grupo: $C_s = C_{2v}$; N° de átomos: 15

N° de vibraciones normales: $3N-6 = 39$

Distribución de las vibraciones normales en especies según el grupo de simetría que se adopte para la molécula

$$C_s \quad 27A + 12A''$$

$$C_{2v} \quad 11A_1 + 3A_2 + 6B_1 + 10B_2 + 9(COOH)$$

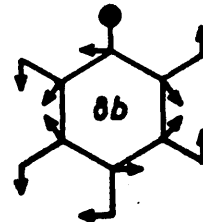
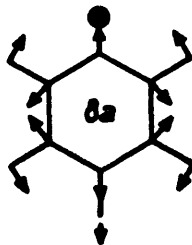
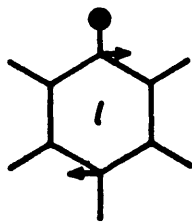
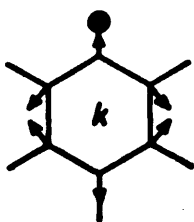
a) Vibraciones del anillo

Vibraciones tangenciales de esqueleto

Comprende las vibraciones 8a, 8b, 19a, 19b y 14

Par vibracional 8a, 8b

Ambas componentes de la especie A' para el grupo C_s pasan a ser de la especie A_1 y B_2 , respectivamente, para el C_{2v} . Whiffen y Scherer dan las formas vibracionales siguientes:



Katritzky y Lagowski (40) dan los siguientes intervalos: 8a, 1599-1611 cm^{-1} y 8b $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$; los mismos autores (41) dan para alquilbencenos 8a, $1604 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ y 8b, $1585 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$. Kovner (7) para el tolueno da 8a, 1605 cm^{-1} y 8b, 1586 cm^{-1} .

La componente 8a es de intensidad variable, que se incrementa con el carácter repulsor de electrones (activante) del sustituyente.

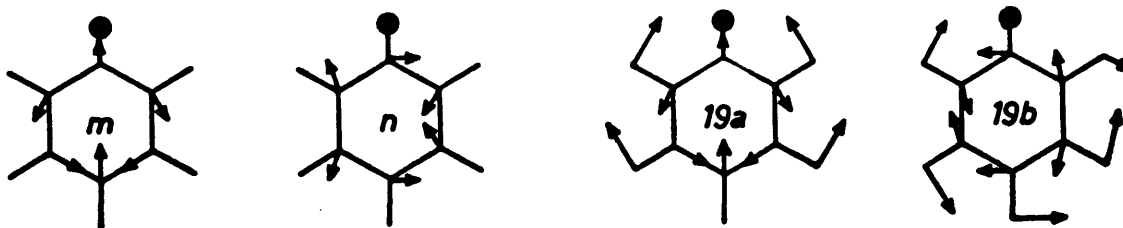
La componente 8b aparece para alquilsustitución como un débil hombro, aumentando su intensidad por la presencia de grupos atradores de electrones (desactivantes).

Varsanyi (42) da los intervalos: 8a, 1575-1614 cm^{-1} y 8b, 1562-1597 cm^{-1} . La frecuencia de este par está influenciada más por el efecto perturbador del sustituyente sobre la distribución de carga en el anillo, que por su masa.

En los espectros obtenidos por nosotros para el ácido benzoico, hemos realizado la siguiente asignación: 8a, 1604 cm^{-1} en IR, 1602 cm^{-1} en Raman y 8b, 1587 cm^{-1} en IR, 1585 cm^{-1} en Raman.

Par vibracional 19a, 19b

Para el grupo C_{2v} corresponden a las especies A_1 y B_2 respectivamente. La forma de estas vibraciones es, según Whiffen (43) y Scherer (13).



Como ya hemos dicho al comentar esta vibración para el benceno, el par 19 posee un elevado carácter de flexión CH en el plano. Katritzky (41) da: 19a, 1480-1510 cm^{-1} y 19b, 1452 \pm 4 cm^{-1} . Katritzky y Lagowski (40) dan cuenta de que todos los bencenos monosustituídos poseen una banda entre 1477 y 1511 cm^{-1} (19a) en el espectro IR, de intensidad media o fuerte para sustituyentes dadores de electrones y débil o nula para aceptores de electrones. La 19b para el nitrobenceno aparece a 1458 cm^{-1} como un débil hombro. Kovner (7) da para el tolueno: 19a, 1504 cm^{-1} y 19b, 1439 cm^{-1} . Green (38) da para los benzoatos alcalinos la 19b, 1407-1427 cm^{-1} . La diferencia entre esta frecuencia y la del nitrobenceno la explica pensando en su acoplamiento con la tensión COO^- asimétrica. Varsanyi (42) da 19a, 1470-1515 cm^{-1} y 19b, 1440-1470 cm^{-1} .

Nuestra asignación para el ácido benzoico es: 19a, 1498 cm^{-1} en IR, 1497 cm^{-1} en Raman y 19b, 1455 cm^{-1} en IR, 1442 cm^{-1} en Raman.

Vibración 14

De la especie A' pasa a ser B_2 para el C_{2v} . Su forma vibracional es:



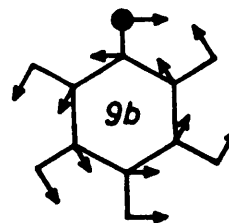
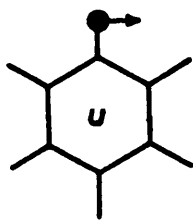
Kovner y Bogomolov (44) calcularon para esta vibración en n-monoalquilbencenos el valor 1647 cm^{-1} . Whiffen (43) da para monohalogeno bencenos el intervalo 1321-1336 cm^{-1} .

Varsanyi (42) da 1300-1350 cm^{-1} siendo la intensidad media o débil.

Para el ácido benzoico la asignamos a 1306 cm^{-1} en IR, 1320 cm^{-1} en Raman.

Vibraciones de flexión CX en el plano

Comprende la vibración 9b (para Kovner la 15). La vibración 9b, B_2 para el C_{2v} es activa en IR y Raman. Su forma vibracional es:

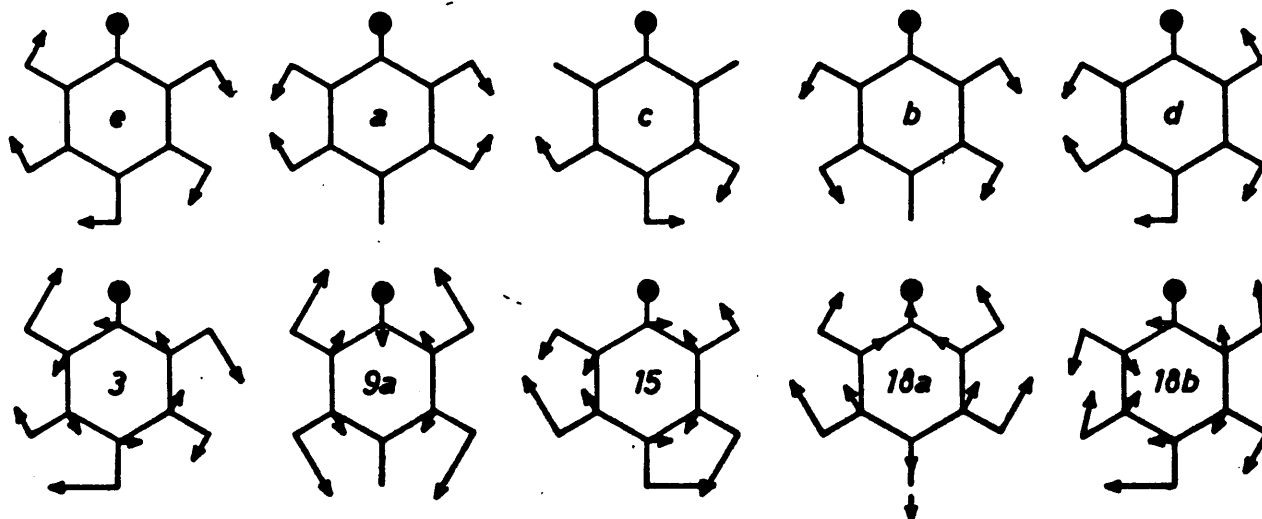


La mayor parte de los autores la asignan en el intervalo 200-400 cm^{-1} estando influida su frecuencia por la masa del sustituyente y por la fuerza de su enlace con el anillo. En Raman es débil. Varsanyi (42) da el intervalo 200-410 cm^{-1} . Kovner (7) da para el tolueno 346 cm^{-1} .

Para el ácido benzoico la asignamos a 285 cm^{-1} en el espectro IR.

Vibraciones de flexión CH en el plano

Comprende las vibraciones 3, 9a, 15, 18a y 18b. La 9a y 18a son A_1 en tanto que la 3, 15 y 18b son B_2 . Sus formas vibracionales son:



Todas son muy estables en frecuencia excepto la 3. En el espectro Raman la más intensa es la 18a, que aparece fuertemente polarizada. Varsanyi (42) da los siguientes intervalos: 3, 1253-1331 cm^{-1} ; 9a, 1170-1181 cm^{-1} ; 15, 1150-1160 cm^{-1} ; 18a, 1025-1030 cm^{-1} y 18b, 1065-1082 cm^{-1} . Kovner (7) da para el tolueno: 1278, 1181, 1156, 1031 y 1090 cm^{-1} respectivamente.

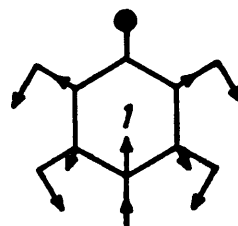
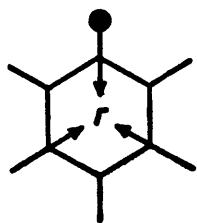
Para el ácido benzoico hemos hecho la siguiente asignación: 3, 1278 cm^{-1} en IR; 9a, 1185 cm^{-1} (doblete) en IR, 1175 cm^{-1} en Raman; 15, 1130 cm^{-1} en IR, 1135 cm^{-1} en Raman; 18a, 1030 cm^{-1} en IR, 1024 cm^{-1} en Raman y 18b, 1075 cm^{-1} en IR, 1068 cm^{-1} en Raman.

Vibraciones de esqueleto radiales

Comprende las vibraciones 1, 12 y el par vibracional 6a, 6b.

Vibración 1

De la especie A_1 para simetría C_{2v} es activa en IR y Raman. Su forma vibracional es, según Whiffen y Scherer:



La vibración 1 acopla con todo tipo de vibraciones $C_{AR}-X$ siendo una vibración sensible al sustituyente. Para sustituyentes ligeros el acoplamiento hace que baje de frecuencia apareciendo en la zona $700-850\text{ cm}^{-1}$. Stephenson y col. (45) dan el intervalo $650-800\text{ cm}^{-1}$. La frecuencia de la vibración 1 es relativamente baja en el nitrobenzeno y en el ión benzoato.

Green y col. (38) asignaron la vibración de tijera del COO^- para benzoatos alcalinos en el intervalo $673-694\text{ cm}^{-1}$, pero estudios posteriores han demostrado que su frecuencia ha de ser mayor, por lo que la banda que aparece en el anterior intervalo ha de considerarse la vibración 1.

Varsanyi (42) resume lo siguiente sobre esta vibración: la vibración 1 tiene tres intervalos de frecuencia en monosustitución:

$1060-1100\text{ cm}^{-1}$ para sustituyentes pesados; es en gran parte una vibración de anillo.

$730-830\text{ cm}^{-1}$ para sustituyentes ligeros con estructura monoatómica (los H no cuentan)

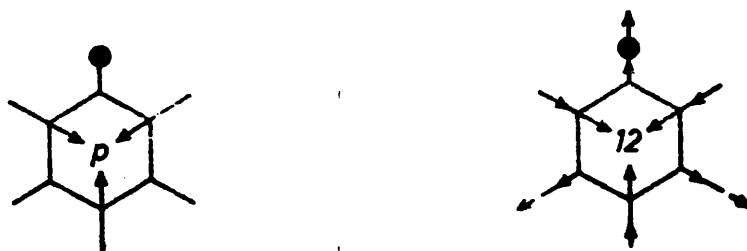
$620-710\text{ cm}^{-1}$ para sustituyentes ligeros ramificados simétricamente: la molécula posee simetría C_{2v} por lo que la vibración 1 es de especie A_1 y acopla con la vibración de tijera del sustituyente que también es A_1 , de ahí su baja frecuencia.

Kovner (7) da para el tolueno 786 cm^{-1} $\rho = 0,03$ y Aleksanian (46) da idéntico valor en el espectro Raman del tolueno líquido.

Para el ácido benzoico la hemos asignado a 796 cm^{-1} en IR, 794 cm^{-1} en Raman.

Vibración 12

También de la especie A_1 su forma vibracional sería, según Whiffen (43) y Scherer (13)



Esta vibración posee simetría trigonal y da lugar a una línea Raman intensa y polarizada. Kohlrausch (9) da intervalo $996-1002\text{ cm}^{-1}$. Varsanyi (42) da a su vez $990-1010\text{ cm}^{-1}$. Kovner (7) para el tolueno da 1004 cm^{-1} $\rho=0,01$ en el espectro Raman.

Para el ácido benzoico la hemos asignado a 1002 cm^{-1} en IR, 1000 cm^{-1} en Raman.

Par vibracional 6a, 6b

De la especie A_1 y B_2 respectivamente, ambas son activas en IR y Raman. Su forma es según Whiffen (43)



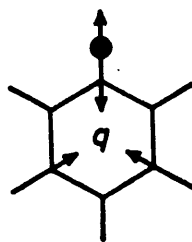
La frecuencia de la vibración 6a depende de la masa y de la fuerza de enlace del sustituyente, en tanto que la frecuencia 6b es más estable. Varsanyi (42) da los in-

tervalos: 6a, 300-530 cm^{-1} y 6b, 605-630 cm^{-1} . Kovner (7) da para el tolueno 6a, 521 cm^{-1} y 6b, 623 cm^{-1} ambos valores para el espectro Raman en fase líquida.

Para el ácido benzoico, las hemos asignado, respectivamente, a: 6a, 431 cm^{-1} en IR, 418 cm^{-1} en Raman y 6b, 615 cm^{-1} tanto en IR como en Raman.

Vibraciones de tensión CX

Comprende la vibración 13, que para sustituyentes ligeros acopla con la 1. Su forma vibracional es según Whiffen (43):

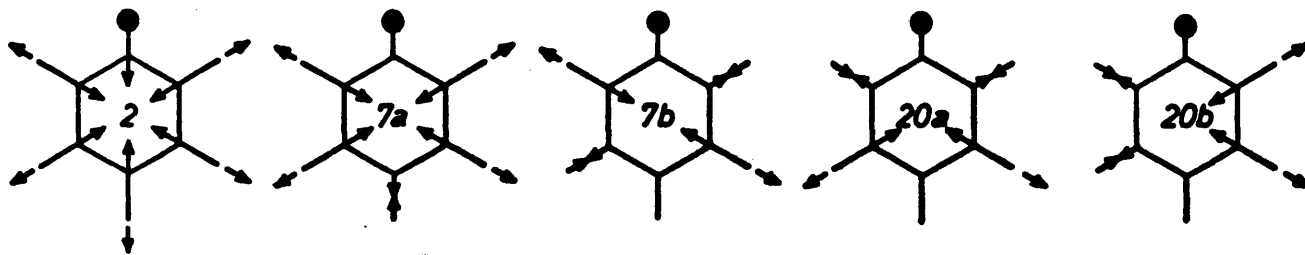


La frecuencia de esta vibración está relacionada con la electronegatividad del sustituyente y su intervalo de aparición es según Varsanyi (42) 1100-1280 cm^{-1} . Para el tolueno aparece, según Kovner (7), a 1211 cm^{-1} $\rho = 0,07$ en Raman líquido.

Para el ácido benzoico la hemos asignado a 1155 cm^{-1} en Raman.

Vibraciones de tensión CH

Comprende las vibraciones 2, 7a, 7b, 20a y 20b. Las vibraciones 2, 7a y 20a son A_1 en tanto que las vibraciones 7b y 20b son B_2 todas activas en IR y Raman. Su forma es:



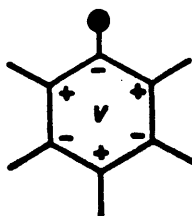
Las cinco aparecen en el intervalo $3010-3120 \text{ cm}^{-1}$. En IR, sólo se ven como bandas independientes la 2, 20a y 20b, creciendo de intensidad en este orden. En Raman, la más intensa es la 2. Josien y Lebas (47) dan para la 20b, 3064 cm^{-1} en el benzoato de etilo. Kovner (7) da para el tolueno: 2, 3067 cm^{-1} ; 7a, 3054 cm^{-1} ; 7b, 3032 cm^{-1} ; 20a, 3067 cm^{-1} y 20b, 3074 cm^{-1} .

Para el ácido benzoico hemos realizado la siguiente asignación: 2, 3075 cm^{-1} en IR, 3073 cm^{-1} en Raman, siendo imposible asignar correctamente las otras vibraciones. En Raman aparecen otras dos bandas a 3043 cm^{-1} y 3065 cm^{-1} . En IR para el benzoato potásico las hemos medido a $3015, 3030, 3042$ y 3060 cm^{-1} .

Vibraciones de esqueleto fuera del plano

Vibración 4

De la especie B_1 para el grupo C_{2v} es activa en IR y Raman. Su forma, según Whiffen, es:



Katritzky (41) cree que aparece en el intervalo $697 \pm 11 \text{ cm}^{-1}$. Josien y Lebas (47) dan $682-694 \text{ cm}^{-1}$ y Varsanyi (42) $680-700 \text{ cm}^{-1}$. Kovner (7) para el tolueno da 702 cm^{-1} . Es una banda intensa en IR y muy débil en Raman.

Para el ácido benzoico la hemos asignado a 686 cm^{-1} en IR, 677 cm^{-1} en Raman.

Par vibracional 16a, 16b

De la especie A_2 y B_1 , respectivamente, la 16a es inactiva en IR. Sus formas, según Whiffen, son:

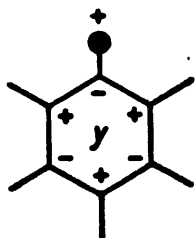


La identificación de la 16a, inactiva en IR y débil en Raman es problemática: su frecuencia se sitúa en las proximidades de 400 cm^{-1} . Kovner (7) da para el tolueno 414 cm^{-1} . La 16b, según Bentley (48), aparece en el intervalo $418-560 \text{ cm}^{-1}$. Varsanyi (42) da los siguientes intervalos: 16a, $390-420 \text{ cm}^{-1}$ y 16b, $430-560 \text{ cm}^{-1}$.

Para el ácido benzoico hemos hecho la siguiente asignación: 16a, 387 cm^{-1} en IR y 16b, 418 cm^{-1} también en IR, ambas muy débiles.

Vibraciones C-X fuera del plano

Comprende la vibración 10b de la especie B_1 , activa en IR y Raman. Su forma vibracional es:

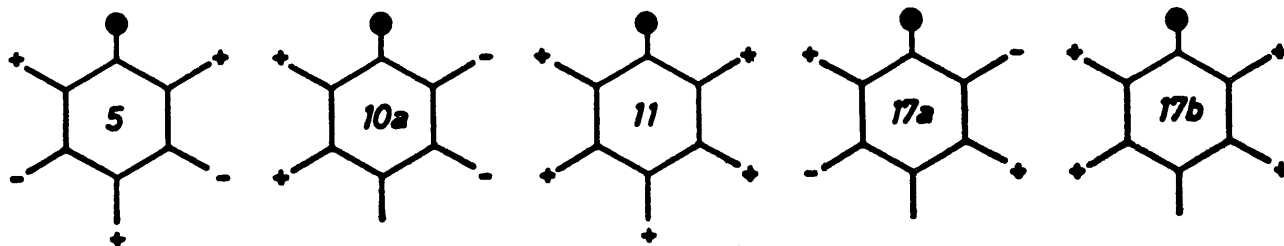


Kohlrausch (9) da el intervalo $181-234 \text{ cm}^{-1}$. Kovner (7), para el tolueno da 212 cm^{-1} . Varsanyi (42) da el intervalo $140-250 \text{ cm}^{-1}$. Es bastante intensa en Raman.

Para el ácido benzoico la hemos asignado a 191 cm^{-1} en Raman.

Vibraciones CH fuera del plano

Comprende las vibraciones 5, 10a, 11, 17a y 17b, siendo la 10a y 17a de la especie A_2 inactivas en IR, en tanto que la 5, 11 y 17b son B_1 , activas en IR y Raman. Varsanyi (42) da su forma esquemática:



vibraciones que coinciden con las de Whiffen en el orden j,g,f,h,i de la notación empleada por éste, que en (49) da los siguientes intervalos: 5, $973-985 \text{ cm}^{-1}$; 10a, $824-847 \text{ cm}^{-1}$; 11, $728-797 \text{ cm}^{-1}$; 17a, $952-975 \text{ cm}^{-1}$ y 17b, $882-938 \text{ cm}^{-1}$. La vibración 11 (de paraguas) ha sido muy estudiada por diversos autores dada su predominancia en el espectro IR. Para el ácido benzoico aparece, según Langseth (50) a 808 cm^{-1} , y para el ión benzoato a 820 cm^{-1} . Los intervalos dados por Varsanyi son: 5, $970-1000 \text{ cm}^{-1}$.

cm^{-1} ; 10a, 810-860 cm^{-1} ; 11, 720-830 cm^{-1} ; 17a, 940-980 cm^{-1} y 17b, 880-940 cm^{-1} .

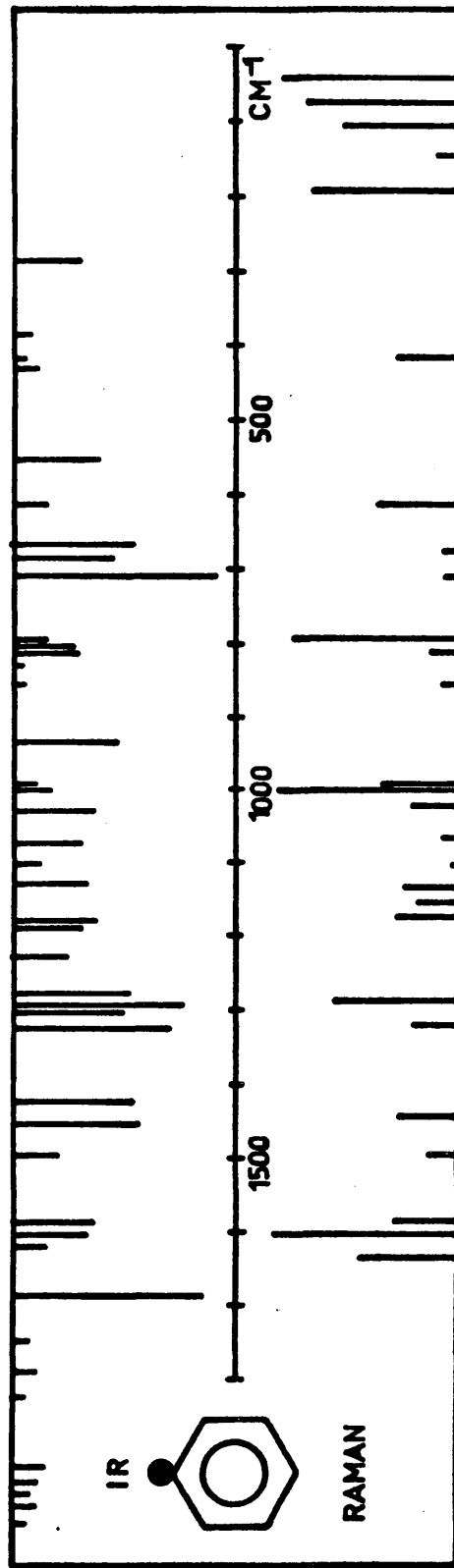
Para el ácido benzoico las hemos asignado a: 5, 998 cm^{-1} en IR, 994 cm^{-1} en Raman; 10a, 856 cm^{-1} en IR y Raman; 11, 813 cm^{-1} en IR (solapada con la 1), 812 cm^{-1} en Raman; 17a, 968 cm^{-1} en IR (medida para el benzoato potásico) y 17b, 920 cm^{-1} en IR medida también para el benzoato potásico.

Todo lo hasta ahora expuesto sobre las especies de simetría a que pertenecen las vibraciones normales en benceno monosustituido, se da en la siguiente tabla:

TABLA 9

Vibraciones del anillo en benceno monosustituido

Carácter	Especie	A_1	A_2	B_1	B_2
<u>1. tangenciales</u>					
-de esqueleto		8a,19a			8b,14,19b
-de flexión CX					9b
-de flexión CH		9a,18a			3,15,18b
<u>2. radiales</u>					
-de esqueleto		1,6a,12			6b
-de tensión CX		13			
-de tensión CH		2,7a,20a			7b,20b
<u>3. fuera del plano</u>					
-de esqueleto			16a	4,16b	
-de flexión CX				10b	
-de flexión CH			10a,17a	5,11,17b	



La notación que emplearemos para designar el carácter de una vibración es la siguiente:

ν	tensión
ν_{as}	tensión asimétrica
ν_s	tensión simétrica
δ	deformación en el plano
δ_{as}	deformación asimétrica
δ_s	deformación simétrica
γ	deformación fuera del plano
Γ	deformación de esqueleto fuera del plano
Δ	deformación de esqueleto en el plano
Δ_{as}	deformación asimétrica
Δ_s	deformación simétrica
r	rocking
t	torsión

b) Vibraciones de los sustituyentes
 =====

Para el ácido benzoico hemos hecho la siguiente asignación de las vibraciones del grupo -COOH

Vibración	IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})
ν (OH)	3200-2300	-
ν_{as} (C=O)	1688	-
ν_s (C=O)	-	1635
δ (OH)	1424	-
ν (C-O)	1294	-
γ (OH)	936	-
Γ (COOH)	806	-
Δ_s (COOH)	669	660
Δ_{as} (COOH)	552	-
t (COOH)	-	-

Existe una banda a 1328 cm^{-1} en IR que sería debida al acoplamiento de $\nu(\text{C-O})$ y $\delta(\text{OH})$, mencionado en la pág. 110.

Con todos los resultados obtenidos se ha construido la siguiente tabla en la que se dan, para cada vibración, la especie a que pertenece y la frecuencia a que aparece, así como una indicación aproximada sobre su intensidad.

La notación que utilizaremos para intensidades es la siguiente:

mf	muy fuerte
f	fuerte
m	media
d	débil
md	muy débil
a	ancha
h	hombro

TABLA 10

Asignación de frecuencias para el ácido benzoico

Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
2, A ₁	-	3073 f	12+γ(OH)	1938 md	-
ν(CH)	3060 d	3065 m	5+17b	1920 d	-
ν(CH)	-	3043 d	10a+17a	1826 md	-
ν(CH)	-	-	10a+17b	1790 d	-
ν(CH)	3010 da	-		1749 md	-
	2875 da	-	ν _{as} (C=O)	1688 mf	1699 d
	2830 da	-	ν _s (C=O)	-	1635 m
δ(OH) + ν(C-O)	2720 md	-	8a, A ₁	1604 m	1602 f
	2660 da	-	8b, B ₂	1587 m	1585 h
	2600 md	-	19a, A ₁	1498 m	1497 m
	2550 da	-	19b, B ₂	1455 f	1442 d
	2085 d	-	δ(OH)	1424 f	-
2x12	1994 d	-	ν(CO), δ(OH)	1328 mf	-
2x5	1974 d	-	14, B ₂	1306 h	1320 m
5x17a	1955 md	-	ν(C-O)	1294 f	1288 f

TABLA 10 (continuación)

Asignación de frecuencias para el ácido benzoico

Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
3, B ₂	1278 a	-	Γ (COOH)	806 m	-
2x6b	1230 d	-	1, A ₁	796 h	794 f
9a, A ₁	1184 m	1175 m	"extra" Yoshida	710 f	710 md
13, A ₁	-	1155 d	4, B ₁	686 f	677 f
15, B ₂	1130 m	1135 m	Δ _g (COOH)	669 f	660 d
2xΔ _{as} (COOH)	1102 m	1105 d	6b, B ₂	615 d	615 f
18b, B ₂	1075 m	1068 d	Δ _{as} (COOH)	552 f	-
18a, A ₁	1030 m	1024 f	6a, A ₁	431 m	418 f
12, A ₁	1002 m	1000 mf	16b, B ₁	418 md	-
5, B ₁	998 d	994 h	16a, A ₂	387 md	-
17a, A ₂	968* d	-	9b, B ₂	285 m	-
γ (OH)	936 f	-	10b, B ₁	-	191 f
17b, B ₁	920* md	-		-	146 md
10a, A ₂	856 d	856 d		-	109 f
	830 md	-		-	75 f
11, B ₁	813 m	812 d		-	42 f

(*) frecuencias medidas para el benzoato potásico

IV.4. VIBRACIONES NORMALES Y SU ASIGNACIÓN PARA LOS ACIDOS MONO-METILBENZOICOS

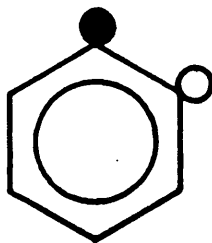
Este grupo comprende tres compuestos: los ácidos orto-, meta- y para-metilbenzoicos, cuyos grupos de simetría son, respectivamente, C_{2v}^* , C_{2v} y $V_h \equiv D_{2h}$.

Aunque, como ya hemos indicado en la pág.100, existe una cierta interacción anillo-metilo que condiciona la libre rotación de este último, nosotros, para toda esta serie de compuestos, hemos considerado que los hidrógenos del grupo $-CH_3$ están colocados uno en el plano del anillo y los otros dos situados simétricamente con respecto al plano del anillo y fuera de él.

Como ya hemos apuntado anteriormente suponemos el grupo carboxilo coplanar con el anillo, lo cual no es cierto en algunos casos (compuestos con metilos en orto- respecto del grupo carboxilo).

Pero con todo, la aproximación más burda es suponer los grupos metilo y carboxilo idénticos en lo relativo a cuestiones de simetría. Haciéndolo así, intentamos una aproximación a la simetría de las moléculas a estudiar, ya que de otra manera serían de simetría C_s ó a lo sumo C_{2v} .

IV.4.1. Acido orto-metilbenzoico



Grupo: $C_s = C_{2v}^*$; N° de átomos: 18

N° de vibraciones normales: $3N-6 = 48$

Distribución de las vibraciones normales en especies de acuerdo con la simetría que se adopte para la molécula

$$C_s \quad 32A' + 16A''$$

$$C_{2v}^* \quad 11A_1 + 5A_2 + 4B_1 + 10B_2 + 9(COOH) + 9(CH_3)$$

a) Vibraciones del anillo
=====

Vibraciones tangenciales de esqueleto

Par vibracional 8a, 8b

De la especie A_1 y B_2 , respectivamente, son activas en IR y Raman. Mediante análisis de coordenadas normales se encuentra (51) que la frecuencia de la componente 8a es menor que la de la 8b. Katritzky (41) da los siguientes intervalos de frecuencia: 8a, $1607 \pm 9 \text{ cm}^{-1}$ y 8b, $1577 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ que están intercambiados. Varsanyi (42) da: 8a, 1565-1609 cm^{-1} y 8b, 1586-1625 cm^{-1} .

La intensidad del par vibracional 8a, 8b depende del efecto perturbador de los sustituyentes en la distribución de carga del anillo: cuanto mayor sea la diferencia de carga en átomos de C vecinos del anillo mayor será su intensidad en el espectro IR. Para orto-disustitución esta diferencia de carga es mayor si ambos sustituyentes poseen diferente efecto orientador en las reacciones de sustitución.

Para el ácido orto-metilbenzoico las hemos asignado, respectivamente, a: 8a, 1577 cm^{-1} en IR, 1578 cm^{-1} en Raman y 8b, 1604 cm^{-1} en IR, 1602 cm^{-1} en Raman.

Par vibracional 19a, 19b

De la especie B_2 y A_1 , respectivamente, son activas

en IR y Raman, siendo la componente 19b la de mayor frecuencia, de acuerdo con el análisis de coordenadas normales. Kartitzky (41) da los siguientes intervalos: 19a, 1410-1447 cm^{-1} y 19b, 1460-1510 cm^{-1} . Varsanyi (42) da: 19a, 1430-1470 cm^{-1} y 19b, 1450-1520 cm^{-1} . Sustituyentes con carácter aceptor rebajan generalmente la frecuencia y la intensidad de ambas componentes, en tanto que sustituyentes con carácter donador solamente incrementan la intensidad de la banda a mayor frecuencia.

Para el ácido orto-metilbenzoico hemos realizado la siguiente asignación: 19a, 1437 cm^{-1} en IR, 1436 cm^{-1} en Raman y 19b, 1492 cm^{-1} en IR, 1486 cm^{-1} en Raman.

Vibración 14

De la especie A_1 , es activa en IR y Raman, siendo intensa para ambos tipos de espectros. Kohlrausch (9) da el intervalo 1250-1290 cm^{-1} en Raman. Varsanyi (42) amplía el intervalo: 1250-1350 cm^{-1} .

Para el ácido orto-metilbenzoico la hemos asignado a: 1300 cm^{-1} en IR, 1302 cm^{-1} en Raman.

Vibraciones de flexión CX en el plano

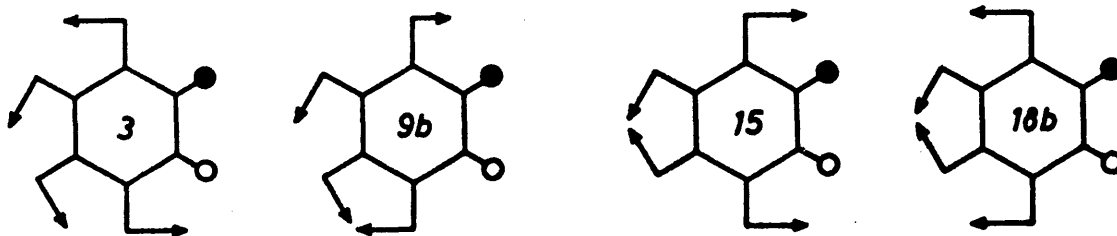
Comprende las vibraciones 9a y 18a, de la especie A_1 y B_2 respectivamente, activas en IR y Raman. La 9a es la flexión fuera de fase de los enlaces CX y la 18a corresponde a la flexión en fase de ambos enlaces. Kovner y Bogomolov (52) calculan para el orto-xileno 370 cm^{-1} y 211 cm^{-1} respectivamente. Green (53) asigna la banda a 403 cm^{-1} para el orto-xileno a la vibración 18a. Varsanyi (42) da los intervalos: 9a, 260-330 cm^{-1} y 18a, 310-480 cm^{-1} .

Para el ácido orto-metilbenzoico solamente hemos podido asignar la 18a, a 348 cm^{-1} en IR, 355 cm^{-1} en Raman.

La asignación de la 9a la hemos realizado para el orto-me-
til-benzoato potásico a 215 cm^{-1} .

Vibraciones de flexión CH en el plano

Comprende las vibraciones 3, 9b, 15 y 18b. La 3 y 9b son de la especie B_2 , en tanto que la 15 y 18b son de la especie A_1 . Sus formas vibracionales aproximadas son:



Katritzky (54) estudiando 45 bencenos orto-sustituídos da los siguientes intervalos: 3, $1272-1292\text{ cm}^{-1}$; 9b, $1103-1148\text{ cm}^{-1}$; 15, $1150-1168\text{ cm}^{-1}$ y 18b, $1011-1056\text{ cm}^{-1}$.

Para el ácido orto-metilbenzoico las hemos asignado a: 3, 1283 cm^{-1} en IR; 9b, 1090 cm^{-1} en IR, 1092 cm^{-1} en Raman; 15, 1173 cm^{-1} en IR, 1165 cm^{-1} en Raman y 18b, 1057 cm^{-1} en IR, 1055 cm^{-1} en Raman.

Vibraciones de esqueleto radiales

Comprende las vibraciones 1, 12 y el par vibracional 6a, 6b.

Vibraciones 1 y 12

De la especie A_1 y B_2 , respectivamente, ambas son sensibles a la sustitución, puesto que, para compuestos orto-disustituídos los dos triángulos de la estrella de David (*) soportan un sustituyente cada uno. Cuando ambos sus

(*) La estrella de David está constituida por los dos triángulos que resultan de unir vértices alternos del exágono

tituyentes son ligeros sus frecuencias son menores de 850 cm^{-1} , siendo mayor la frecuencia de la 12. Sushchinski (55) da una línea Raman a 735 cm^{-1} $\rho = 0.12$ en el espectro del orto-xileno, a la que asigna la vibración 1. Aleksanian (46) da una línea Raman característica de orto-dialquilbencenos a $\sim 714 \text{ cm}^{-1}$. Varsanyi (42) da los siguientes intervalos: 1, $630-780 \text{ cm}^{-1}$ y 12, $750-860 \text{ cm}^{-1}$.

Para el ácido orto-metilbenzoico las hemos asignado a: 1, 765 cm^{-1} en IR, 755 cm^{-1} en Raman y 12, 833 cm^{-1} en IR, 825 cm^{-1} en Raman.

Par vibracional 6a, 6b

De la especie A_1 y B_2 , respectivamente, ambas componentes son activas en IR y Raman. La frecuencia de la 6a es mayor que la de la 6b, siendo para ambas algo menor que para el benceno. Lecomte (56) da las siguientes frecuencias para el orto-xileno: 6a, 581 cm^{-1} y 6b, 505 cm^{-1} . Varsanyi (42) da los siguientes intervalos: 6a, $560-600 \text{ cm}^{-1}$ y 6b, $220-560 \text{ cm}^{-1}$.

Para el ácido orto-metilbenzoico hemos realizado la siguiente asignación: 6a, 567 cm^{-1} en IR, 562 cm^{-1} en Raman y 6b, 429 cm^{-1} en IR y Raman.

Vibraciones de tensión CX

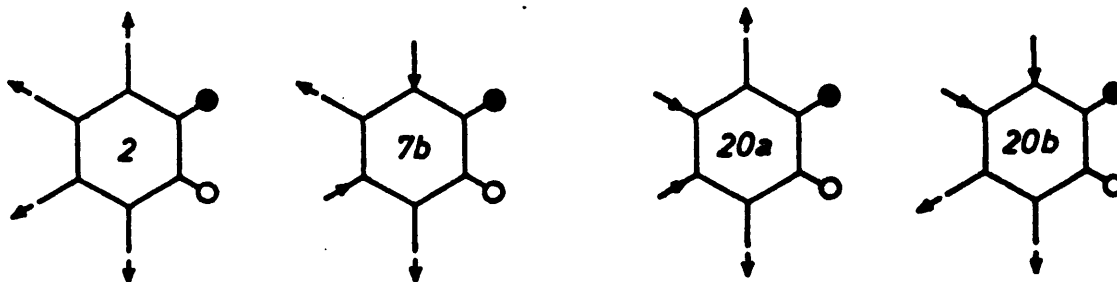
Comprende las vibraciones 7a y 13 de la especie A_1 y B_2 , respectivamente. Según Bogomolov (57), ambas vibraciones poseen un cierto carácter de flexión CX en el plano. Su intervalo de frecuencia es muy próximo, siendo la frecuencia de la 7a mayor que la de la 13, excepto para dialquilbencenos. Sushchinski (55) da 7a a 1223 cm^{-1} $\rho = 0.11$, en el espectro Raman del orto-xileno. Balasubramanian (58) establece que la intensidad de ambas depende de la conjugación. Varsanyi (42) da los siguientes intervalos: 7a, $1120-$

1340 cm^{-1} y 13, 1080-1270 cm^{-1} .

Para el ácido orto-metilbenzoico hemos hecho la siguiente asignación: 7a, 1200 cm^{-1} en IR, 1192 cm^{-1} en Raman y 13, 1143 cm^{-1} en IR, 1130 cm^{-1} en Raman.

Vibraciones de tensión CH

Comprende las vibraciones 2, 7b, 20a y 20b; la 2 y 20b son A_1 y la 7b y 20a son B_2 . Bogomolov (57) da las siguientes formas vibracionales:



Varsanyi (42) da los intervalos: 2, 3040-3090 cm^{-1} ; 7b, 3010-3060 cm^{-1} ; 20a, 3060-3120 cm^{-1} y 20b, 3020-3070 cm^{-1} . Kovner (7) da para el orto-xileno: 2, 3026 cm^{-1} ; 7b, 3045 cm^{-1} ; 20a, 3079 cm^{-1} y 20b, 3079 cm^{-1} .

Para el ácido orto-metilbenzoico hemos hecho la siguiente asignación: 2, 3027 cm^{-1} ; 7b, 3050 cm^{-1} y 20a, 20b 3065 cm^{-1} , valores todos medidos en el espectro IR del orto-metilbenzoato potásico.

Vibraciones de esqueleto fuera del plano

Comprende las vibraciones 4, 16a y 16b. Las vibraciones 4 y 16a son A_2 , inactivas en IR, y la 16b es B_1 activa en IR y Raman. Para la vibración 4, Varsanyi (42) da el intervalo 685-735 cm^{-1} . Cuando los sustituyentes no poseen libre rotación alrededor del enlace con el C del anillo aparece en la parte superior del intervalo. Kovper (7) da para el orto-xileno 700 cm^{-1} . En lo referente al par

16a, 16b, Bentley (59) da para la 16b en orto-dialquilbenzenos el intervalo $430-470\text{ cm}^{-1}$. Bentley (48) da para dicho par el intervalo $418-470\text{ cm}^{-1}$. Kovner y Bogomolov (51) dan 434 cm^{-1} para la 16b en el espectro Raman del orto-xileno. Varsanyi (42) da: 16a, $460-600\text{ cm}^{-1}$ y 16b, $410-470\text{ cm}^{-1}$.

Para el ácido orto-metilbenzoico las hemos asignado: 4, 692 cm^{-1} en IR, 690 cm^{-1} en Raman; 16a, 487 cm^{-1} en IR, 485 cm^{-1} en Raman y 16b, 405 cm^{-1} en IR, 410 cm^{-1} en Raman.

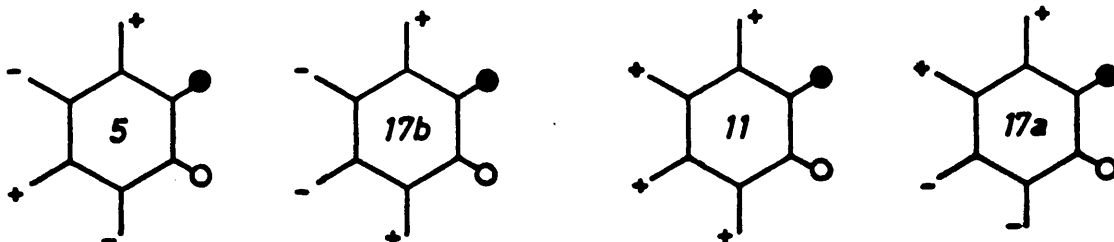
Vibraciones CX fuera del plano

Comprende las vibraciones 10a y 10b, de la especie B_1 y A_2 , respectivamente, siendo la 10b inactiva en IR. Varsanyi (42) da: 10a, $170-250\text{ cm}^{-1}$ y 10b, $120-160\text{ cm}^{-1}$.

Para el ácido orto-metilbenzoico, dada su baja frecuencia nos ha sido imposible asignarlas, aunque creemos que la 10b es una línea débil a 160 cm^{-1} en el espectro Raman.

Vibraciones CH fuera del plano

Comprende las vibraciones 5, 11, 17a y 17b. La 5 y 17a son A_2 , inactivas en IR y la 11 y 17b son B_1 , activas tanto en IR como en Raman. Bogomolov (60) da la forma para estas vibraciones:



Kohlrausch (9) da: 11, 742-759 cm^{-1} y 17a, 841-864 cm^{-1} . Whiffen (49) da: 5, 978-987 cm^{-1} ; 11, 742-758 cm^{-1} ; 17a, 844-868 cm^{-1} y 17b, 932-949 cm^{-1} . Varsanyi (42) da: 5, 950-1005 cm^{-1} ; 11, 720-800 cm^{-1} ; 17a, 820-880 cm^{-1} y 17b, 910-970 cm^{-1} .

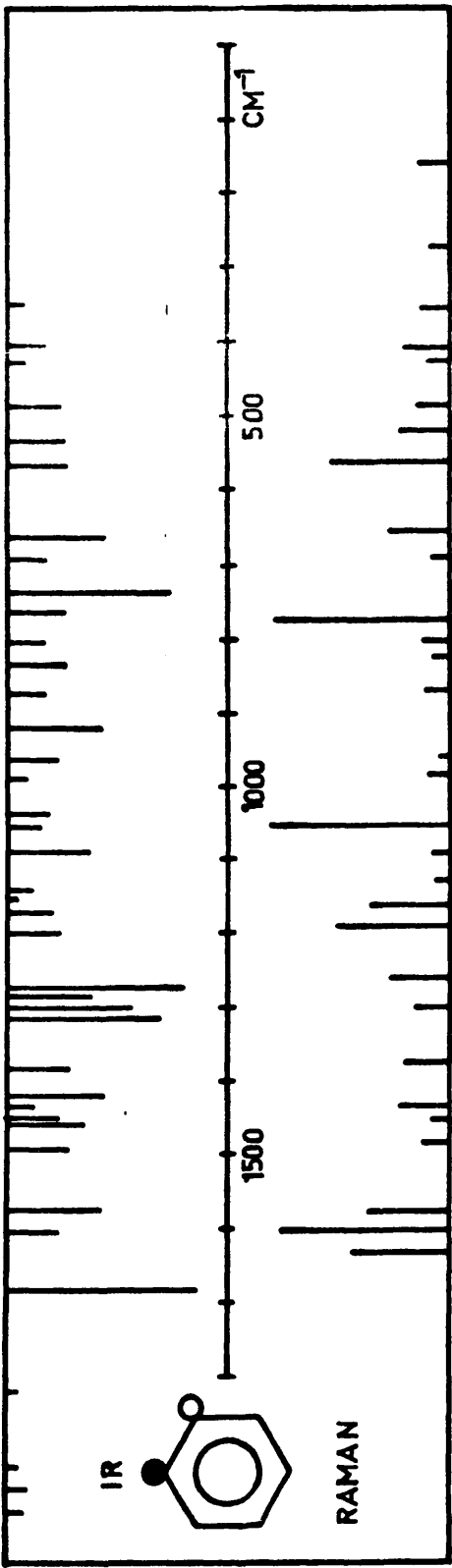
Para el ácido orto-metilbenzoico hemos hecho la siguiente asignación: 5, 990 cm^{-1} en IR, 984 cm^{-1} en Raman; 11, 739 cm^{-1} en IR; 17a, 872 cm^{-1} en IR, 870 cm^{-1} en Raman y 17b, 964 cm^{-1} en IR, 960 cm^{-1} en Raman.

La distribución de las vibraciones normales del anillo por especies de simetría teniendo en cuenta simultáneamente su carácter se da en la Tabla 11.

TABLA 11

Vibraciones del anillo en benceno o-disustituido

Espece				
Carácter	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂
<u>1. tangenciales</u>				
-de esqueleto	8a,14,19b			8b,19a
-de flexión CX	9a			18a
-de flexión CH	15,18b			3,9b
<u>2. radiales</u>				
-de esqueleto	1,6a			6b,12
-de tensión CX	7a			13
-de tensión CH	2,20b			7b,20a
<u>3. fuera del plano</u>				
-de esqueleto		4,16a	16b	
-de flexión CX		10b	10a	
-de flexión CH		5,17a	11,17b	



b) Vibraciones de los sustituyentes

Vibraciones del grupo carboxilo

La asignación que hemos realizado para las vibraciones del grupo -COOH en el ácido orto-metilbenzoico es la siguiente:

Vibración	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
ν (OH)	3200-2300	-
ν_{as} (C=O)	1681	-
ν_s (C=O)	-	1635
δ (OH)	1410	-
ν (C-O)	1274	1262
γ (OH)	920	-
Γ (COOH)	806	804
Δ_s (COOH)	661	655
Δ_{as} (COOH)	534	520
t (COOH)	-	-

Existe una banda a 1316 cm⁻¹ en IR, que sería debida al acoplamiento de ν (C-O) con δ (OH).

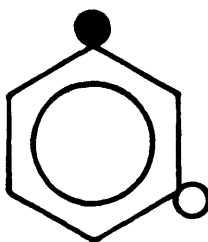
Vibraciones del grupo metilo

Para el grupo $-\text{CH}_3$ hemos hecho la siguiente asignación:

Vibración	IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	2975	-
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	2922	-
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	2865	-
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1457	1453
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1450	-
$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1383	1378
$r(\text{CH}_3)$	1038	-
$t(\text{CH}_3)$	-	-

Con todos los datos anteriores hemos construido la Tabla 12 que se da al final de esta parte IV.4.

IV.4.2. Acido meta-metilbenzoico



Grupo: C_s C_{2v} ; N° de átomos: 18

N° de vibraciones normales: $3N-6 = 48$

Distribución de las vibraciones normales en especies según la simetría que se adopte para la molécula

$$C_s \quad 32A' + 16A''$$

$$C_{2v} \quad 11A_1 + 3A_2 + 6B_1 + 11B_2 + 9(COOH) + 9(CH_3)$$

a) Vibraciones del anillo
=====

Vibraciones tangenciales de esqueleto

Par degenerado 8a, 8b

De la especie A_1 y B_2 , respectivamente, son activas en IR y Raman, siendo la 8a polarizada. La frecuencia de la componente 8a es menor que la de la 8b. Katritzky (41) da los intervalos: 8a, 1600-1620 cm^{-1} y 8b, 1586 \pm 5 cm^{-1} . Varsanyi (42), teniendo en cuenta el análisis de coordenadas normales, cree que la asignación está cambiada, dando a su vez los intervalos: 8a, 1561-1608 cm^{-1} y 8b, 1591-1625 cm^{-1} .

La intensidad de ambas componentes es tanto mayor cuanto mayor es la diferencia de carga en los átomos de C vecinos del anillo.

Para el ácido meta-metilbenzoico hemos hecho la siguiente asignación: 8a, 1589 cm^{-1} en IR, 1590 cm^{-1} en Raman y 8b, 1607 cm^{-1} en IR, 1610 cm^{-1} en Raman.

Par vibracional 19a, 19b

De la especie A_1 y B_2 , respectivamente, ambas son activas en IR y Raman. La frecuencia de la 19a es menor que la de la 19b. Katritzky (41) da los intervalos: 19a, 1430-1465 cm^{-1} y 19b, 1470-1495 cm^{-1} . Varsanyi (42) da: 19a, 1386-1467 cm^{-1} y 19b, 1460-1500 cm^{-1} . Kovner (7) da para el m-xileno: 19b, 1510 cm^{-1} (IR) y 19a, 1428 cm^{-1} $\rho = 0,50$ (Raman).

Para el ácido m-metilbenzoico las hemos asignado a: 19a, 1430 cm^{-1} en IR, 1437 cm^{-1} en Raman y 19b, 1488 cm^{-1}

en IR.

Vibración 14

De la especie B_2 , es activa en IR y Raman. Es de difícil asignación. Varsanyi (42) da el intervalo 1250-1350 cm^{-1} . Kovner (7) da 1323 cm^{-1} (Raman) para el m-xileno.

Para el ácido m-metilbenzoico la hemos asignado a: 1270 cm^{-1} en IR, 1281 cm^{-1} en Raman, aunque también pudiera ser la banda que aparece a 1298 cm^{-1} en IR, 1287 cm^{-1} en Raman; la primera asignación parece más probable, puesto que la correspondiente línea Raman es intensa.

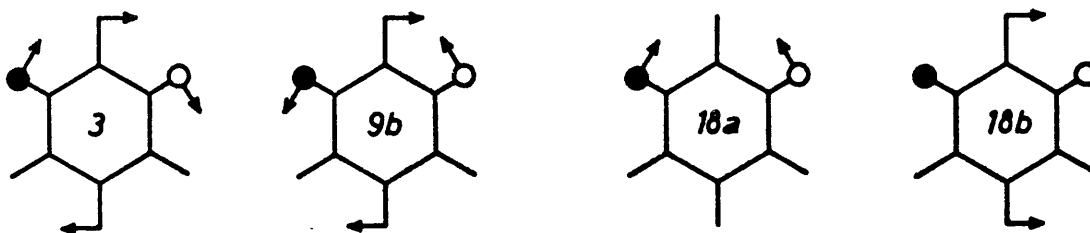
Vibraciones de flexión CX en el plano

Comprende las vibraciones 9a (flexión fuera de fase) y 15 (flexión en fase), siendo de la especie A_1 y B_2 , respectivamente. Bentley (59) en IR lejano encuentra una banda en el intervalo 280-330 cm^{-1} que puede ser asignada a la 15. Herz (61) encuentra para tolueno m-sustituido una banda por debajo de 300 cm^{-1} que puede asignarse a la 9a. Varsanyi (42) da: 9a, 230-360 cm^{-1} y 15, 300-480 cm^{-1} . Kovner (7) da para el m-xileno: 9a, 279 cm^{-1} y 15, 404 cm^{-1} , ambas en Raman.

Para el ácido m-metilbenzoico las hemos asignado a: 9a, 225 cm^{-1} en Raman y 15, 350 cm^{-1} en IR, 342 cm^{-1} en Raman.

Vibraciones de flexión CH fuera del plano

Comprende las vibraciones 3, 9b, 18a y 18b: la 18a es A_1 y las restantes B_2 . Las formas vibratoriales aproximadas son, según Katritzky (41):



Katritzky (62) da los siguientes intervalos: 3, 1262-1297 cm^{-1} ; 9b, 1149-1166 cm^{-1} ; 18b, 1082-1109 cm^{-1} y 18a, 1061-1091 cm^{-1} . Varsanyi (42) cree que la asignación 18a, 18b está cambiada, dando los siguientes intervalos: 3, 1262-1297 cm^{-1} ; 9b, 1145-1175 cm^{-1} ; 18a, 1061-1091 cm^{-1} y 18b, 1082-1123 cm^{-1} . En cuanto a su intensidad la 3 es débil y las 18a y 18b medias, aumentando en intensidad con el carácter desactivante de los sustituyentes. Kovner (7) da para el m-xileno las siguientes frecuencias: 3, 1267 cm^{-1} ; 9b, 1171 cm^{-1} ; 18a, 1095 cm^{-1} y 18b, 1154 cm^{-1} .

Para el ácido m-metilbenzoico hemos hecho la siguiente asignación: 3, 1292 cm^{-1} en IR, 1287 cm^{-1} en Raman; 9b, 1163 cm^{-1} en IR, 1169 cm^{-1} en Raman; 18a, 1080 cm^{-1} en IR, 1083 cm^{-1} en Raman y 18b, 1112 cm^{-1} en IR, 1120 cm^{-1} en Raman.

Vibraciones de esqueleto radiales

Comprende las vibraciones 1, 12 y el par vibracional 6a, 6b.

Vibraciones 1 y 12

De la especie A_1 , son activas en IR y Raman. La vibración 1 se acopla con la tensión en fase de los enlaces $C_{AR}-X$ apareciendo por debajo de 1000 cm^{-1} . La vibración 12, sin embargo, no se acopla con las tensiones $C_{AR}-X$, apareciendo a $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$. Varsanyi (42) da los intervalos: 1,

650-750 cm^{-1} y 12, 990-1010 cm^{-1} . Kovner (7) da para el m-xileno 726 cm^{-1} y 1000 cm^{-1} respectivamente. Ambas son fuertes y polarizadas en Raman..

Para el ácido m-metilbenzoico las hemos asignado a: 1, 748 cm^{-1} en IR (desdoblada), 745 cm^{-1} en Raman y 12, 1002 cm^{-1} en IR, 1000 cm^{-1} en Raman.

Par vibracional 6a, 6b

De la especie A_1 y B_2 , respectivamente, la frecuencia de la 6a es mayor que la de la 6b. Bentley (48) da para ambas componentes el intervalo 505-560 cm^{-1} . Herz (61) da: 6a, 510-525 cm^{-1} y 6b, 259-538 cm^{-1} ambos intervalos en el espectro Raman. Varsanyi (42) da: 6a, 450-550 cm^{-1} y 6b, 350-520 cm^{-1} . Ambas son de intensidad media en el espectro Raman siendo la 6a parcialmente polarizada. Kovner (7) da para el m-xileno: 6a, 538 cm^{-1} $\rho = 0.19$ y 6b, 517 cm^{-1} $\rho = 0.55$, ambas en el espectro Raman líquido.

Para el ácido m-metilbenzoico hemos hecho la siguiente asignación: 6a, 420 cm^{-1} en IR, 419 cm^{-1} en Raman y 6b, 370 cm^{-1} en IR, 368 cm^{-1} en Raman.

Vibraciones de tensión CX

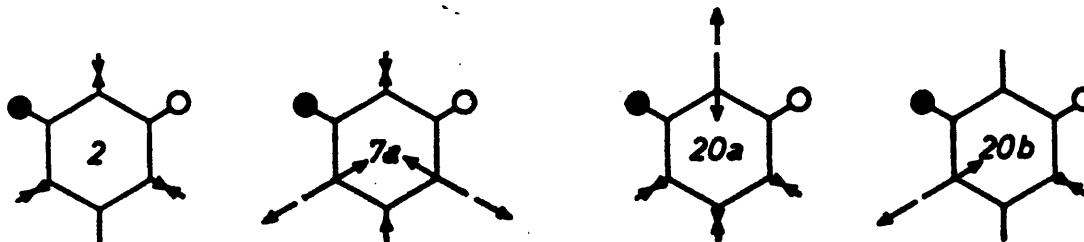
Comprende las vibraciones 7b y 13 de la especie B_2 y A_1 , respectivamente, activas en IR y Raman. La vibración 7b se acopla con la 6b, por lo que su frecuencia es menor que la de las tensiones $C_{AR}-X$ (ligero). Varsanyi (42) da: 7b, 760-960 cm^{-1} y 13, 1120-1300 cm^{-1} . Kovner (7) para el m-xileno da: 7b, 910 cm^{-1} (IR); 13, 1251 cm^{-1} $\rho = 0.09$ en Raman líquido.

Para el ácido m-metilbenzoico las hemos asignado a: 7b, 930 cm^{-1} en Raman y 13, 1214 cm^{-1} en IR, 1215 cm^{-1} en Raman.

La 7b en IR está enmascarada por la vibración de flexión fuera del plano del OH

Vibraciones de tensión CH

Comprende las vibraciones 2, 7a, 20a y 20b, las tres primeras de la especie A_1 y la cuarta de la especie B_2 . Su forma vibracional es, según Bogomolov:



El mismo autor (51) da la secuencia de frecuencias crecientes 7a, 2, 20b y 20a, siendo la más intensa la 20a. Herz (61) da para la vibración 2 (la más intensa en Raman) el intervalo $3047-3062\text{ cm}^{-1}$. Varsanyi (42) da: 2, $3050-3095\text{ cm}^{-1}$; 7a, $3000-3050\text{ cm}^{-1}$; 20a, $3060-3120\text{ cm}^{-1}$ y 20b, $3030-3095\text{ cm}^{-1}$. Kovner (7) para el m-xileno da las siguientes frecuencias: 20a, $(3072)\text{ cm}^{-1}$; 20b, 3060 cm^{-1} ; 2, 3051 cm^{-1} y 7a, 3032 cm^{-1}

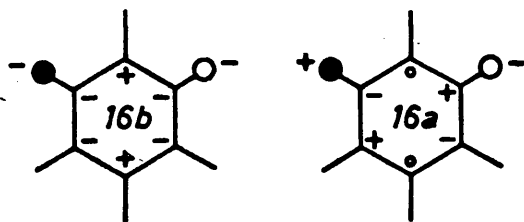
Para el ácido m-metilbenzoico hemos realizado la siguiente asignación: 3025 , 3055 y 3085 cm^{-1} medidas en el espectro IR del m-metilbenzoato potásico que deben corresponder en el orden anterior a las vibraciones 7a, 2 (20b)? y 20a.

Vibraciones de esqueleto fuera del plano

Comprende las vibraciones 4, 16a y 16b. La vibración 4 (B_1) es de frecuencia muy estable en m-disustitución, apareciendo como una banda intensa en el espectro IR. Kartitzky (41) da el intervalo $690 \pm 15\text{ cm}^{-1}$. Varsanyi (42) da el intervalo $675-700\text{ cm}^{-1}$. Kovner (7) para el m-xileno

da 690 cm^{-1} .

El par vibracional $16a(A_2)$, $16b(B_1)$ tiene la siguiente forma según Bogomolov:

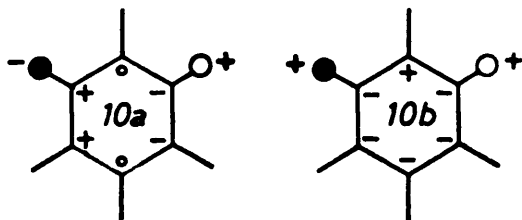


Bentley (59) da la $16b$, $430-450 \text{ cm}^{-1}$, para m-dialquilbencenos. Varsanyi (42) da: $16a$, $460-600 \text{ cm}^{-1}$ y $16b$, $400-490 \text{ cm}^{-1}$. En Raman son débiles y en IR medias.

Para el ácido m-metilbenzoico las hemos asignado a: 4 , 677 cm^{-1} en IR, 680 cm^{-1} en Raman; $16a$, 555 cm^{-1} en IR, 541 cm^{-1} en Raman y $16b$, 485 cm^{-1} en IR, 497 cm^{-1} en Raman.

Vibraciones CX fuera del plano

Comprende las vibraciones $10a$ y $10b$, de la especie A_2 y B_1 , respectivamente. Su forma vibracional es según Bogomolov:

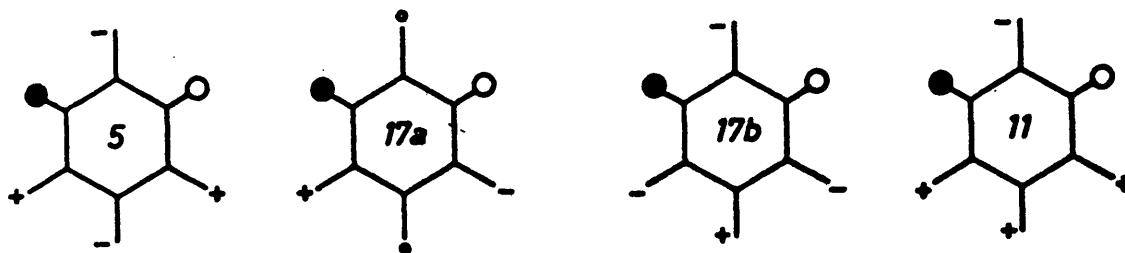


Varsanyi (42) da: $10a$, $190-250 \text{ cm}^{-1}$ y $10b$, $120-200 \text{ cm}^{-1}$. Kovner (7) da: $10a$, 230 cm^{-1} y $10b$ (11 para él) 205 cm^{-1} en el espectro Raman del m-xileno.

Para el ácido m-metilbenzoico las hemos asignado a: $10a$, 177 cm^{-1} en Raman y $10b$, (?).

Vibraciones CH fuera del plano

Comprende las vibraciones 5, 11, 17a y 17b; siendo la 17a A_2 y todas las demás B_1 . Nonnenmacher (63) da las siguientes formas vibracionales:



Whiffen (64) da los intervalos: 5, $964 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ (débil); 17a, $904 \pm 13 \text{ cm}^{-1}$ (variable); 17b, $876 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ (muy fuerte) y 11, $782 \pm 9 \text{ cm}^{-1}$ (muy fuerte). Varsanyi (42) da: 5, $930-990 \text{ cm}^{-1}$; 11, $760-790 \text{ cm}^{-1}$; 17a, $890-950 \text{ cm}^{-1}$ y 17b, $840-900 \text{ cm}^{-1}$. Kovner (7) da para el m-xileno: 5, 882 cm^{-1} ; 11 (10b para él) 770 cm^{-1} ; 17a, 882 cm^{-1} y 17b, 968 cm^{-1} . También la asignación 5, 17b está intercambiada.

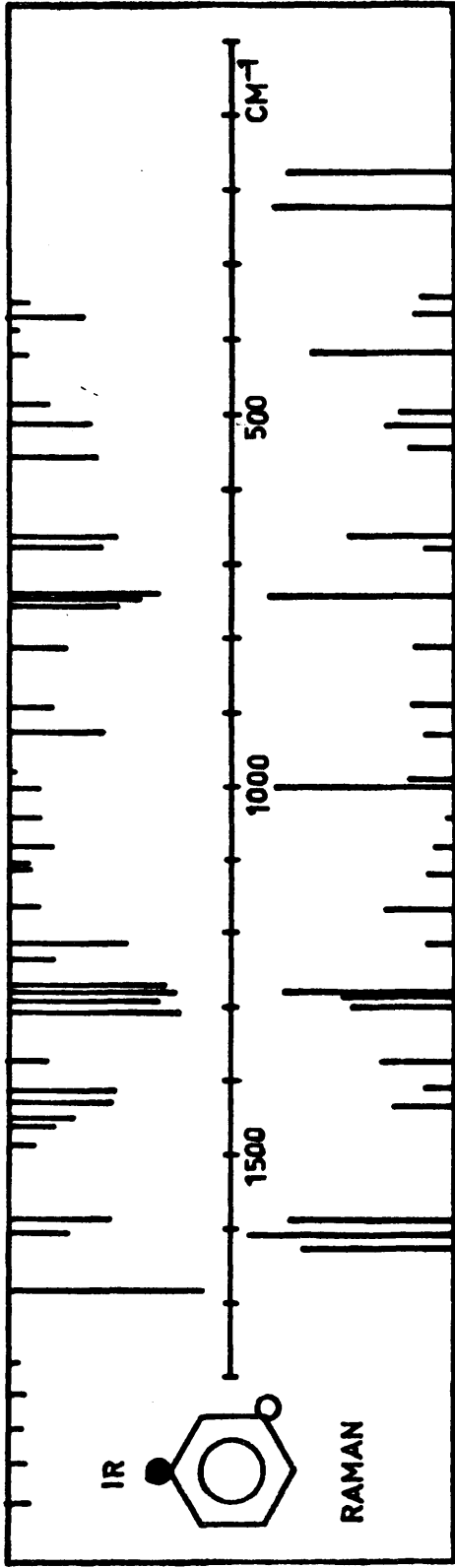
Para el ácido m-metilbenzoico hemos hecho la siguiente asignación: 5, 980 cm^{-1} en IR, 990 cm^{-1} en Raman; 11, 758 cm^{-1} en IR; 17a, 912 cm^{-1} en IR (medida para el m-metilbenzoato potásico) y 17b, 894 cm^{-1} en IR, 890 cm^{-1} en Raman.

Como en los casos anteriores esquematizamos lo dicho hasta ahora sobre las vibraciones del anillo en m-di sustitución en la Tabla 13.

TABLA 13

Vibraciones del anillo en benceno m-disustituido

Especie				
Carácter	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂
<u>1. tangenciales</u>				
-de esqueleto	8a,19a			8b,14,19b
-de flexión CX	9a			15
-de flexión CH	18a			3,9b,18b
<u>2. radiales</u>				
-de esqueleto	1,6a,12			6b
-de tensión CX	13			7b
-de tensión CH	2,7a,20a			20b
<u>3. fuera del plano</u>				
-de esqueleto		16a	4,16b	
-de flexión CX		10a	10b	
-de flexión CH		17a	5,11,17b	



b) Vibraciones de los sustituyentes

Vibraciones del grupo carboxilo

Para el grupo -COOH hemos hecho la siguiente asignación:

Vibración	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
ν (OH)	3200-2300	-
ν_{as} (C=O)	1684	-
ν_s (C=O)	-	1629
δ (OH)	1413	1412
ν (C-O)	1280	1280
γ (OH)	927	930
Γ (COOH)	814	814
Δ_s (COOH)	663	662
Δ_{as} (COOH)	512	514
t (COOH)	-	-

En este caso como en los anteriores aparece en el espectro IR del ácido una banda intensa a 1308 cm⁻¹ que podría deberse al acoplamiento de ν (C-O) y δ (OH)

Vibraciones del grupo metilo

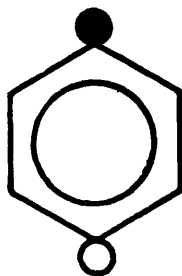
Para el grupo $-\text{CH}_3$ hemos hecho la siguiente asignación:

Vibración	IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	2940 (*)	-
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	2910 (*)	-
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	2845 (*)	-
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1462	-
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1450	-
$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1375	1375
$r(\text{CH}_3)$	1042	1042
$t(\text{CH}_3)$	-	-

(*) Frecuencias obtenidas en el espectro IR del m-metilbenzoato potásico.

Con los datos anteriores hemos construido la Tabla 14 que se da al final de esta parte IV.4.

IV.4.3. Acido para-metilbenzoico



Grupo: $C_s = C_{2v} = V_h$; N° de átomos: 18

N° de vibraciones normales: $3N-6 = 48$

Distribución de las vibraciones normales en especies según la simetría que se adopte para la molécula

$$C_s \quad 32A' + 16A''$$

$$C_{2v} \quad 11A_1 + 3A_2 + 6B_1 + 10B_2 + 9(\text{COOH}) + 9(\text{CH}_3)$$

$$V_h \quad 6A_g + B_{1g} + 3B_{2g} + 5B_{3g} + 2A_u + 5B_{1u} + 5B_{2u} \\ + 3B_{3u} + 9(\text{COOH}) + 9(\text{CH}_3)$$

a) Vibraciones del anillo

=====

Vibraciones tangenciales de esqueleto

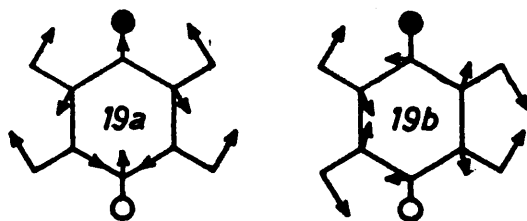
Par vibracional 8a, 8b

De la especie A_g y B_{3g} , respectivamente, pasan a ser A_1 y B_2 para el grupo C_{2v} . La frecuencia de la 8a es mayor que la de la 8b, estando aquella menos influenciada por los sustituyentes. Katritzky (41) da: 8a, $1606 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$ y 8b, $1579 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$. Varsanyi (42) da: 8a, $1570-1628 \text{ cm}^{-1}$ y 8b, $1552-1605 \text{ cm}^{-1}$. Kovner (7) para el p-xileno da: 8a, 1618 cm^{-1} y 8b, 1581 cm^{-1} . Por lo que a intensidad se refiere, cuanto mayor es la diferencia en la naturaleza química de los sustituyentes mayor es la intensidad del par.

Para el ácido p-metilbenzoico hemos hecho la siguiente asignación: 8a, 1614 cm^{-1} en IR, 1610 cm^{-1} en Raman y 8b, 1578 cm^{-1} en IR, 1580 cm^{-1} en Raman.

Par vibracional 19a, 19b

De la especie B_{1u} y B_{2u} , para el grupo V_h , pasan a ser A_1 y B_2 para el C_{2v} . La frecuencia de la 19a es mayor que la de la 19b, según puede deducirse de sus formas vibracionales dadas por Scherer (13).

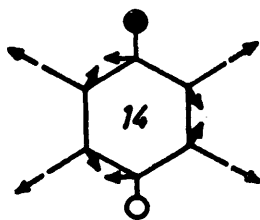


Katritzky (41) da 19a, $1480-1520 \text{ cm}^{-1}$ y 19b, $1409 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$. Varsanyi (42) da: 19a, $1460-1530 \text{ cm}^{-1}$ y 19b, $1440-1470 \text{ cm}^{-1}$, siendo la intensidad de la 19b menor que la de la 19a. En Raman son débiles. Kovner (7) para el p-xileno da 19a, 1529 cm^{-1} y 19b, $(1408) \text{ cm}^{-1}$

Para el ácido p-metilbenzoico las hemos asignado a: 19a, 1515 cm^{-1} en IR, 1524 cm^{-1} en Raman y 19b, 1407 cm^{-1} en Raman. La 19b en IR se encuentra oculta por la $\delta(\text{OH})$ que aparece a 1419 cm^{-1} y es muy intensa. Podría ser el hombro que aparece a 1422 cm^{-1} en IR.

Vibración 14

De la especie B_{2u} (inactiva en Raman), para el grupo V_h , pasa a ser B_2 , para el C_{2v} . Su forma vibracional, según Scherer (13), es:

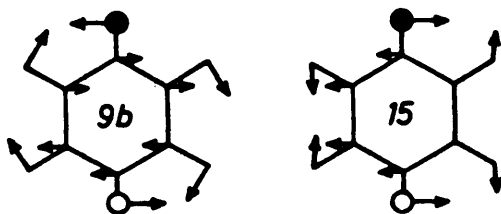


No existe uniformidad en cuanto a su asignación a un determinado intervalo de frecuencias, pues dicha banda es débil. Scherer (13) da: $1310 \pm 70 \text{ cm}^{-1}$, Varsanyi (42) $1240-1380 \text{ cm}^{-1}$ y Kovner (7) para el p-xileno da 1319 cm^{-1} .

Para el ácido p-metilbenzoico la hemos asignado a:
1298 cm^{-1} en IR, 1287 cm^{-1} en Raman.

Vibraciones de flexión CX en el plano

Comprende las vibraciones 9b y 15 de la especie B_{3g} (Raman activa) y B_{2u} (IR activa), respectivamente, que pasan a ser B_2 para el grupo C_{2v} . La frecuencia de la 9b es mayor que la de la 15 como puede deducirse de sus respectivas formas vibracionales dadas por Bogomolov (65)

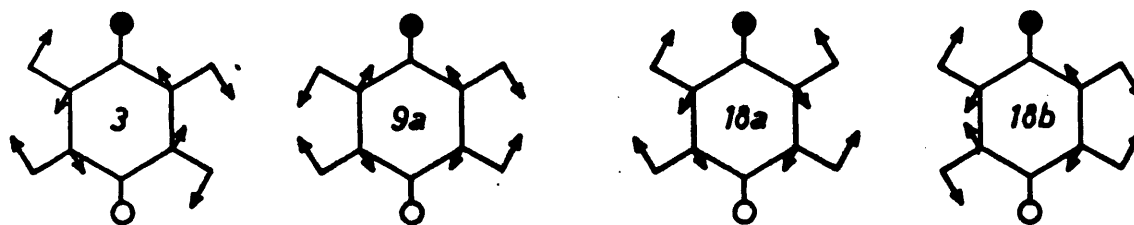


Dado lo bajo de sus frecuencias: 9b $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$ y 15 $\sim 250 \text{ cm}^{-1}$, sólo pueden estudiarse en Raman o en IR lejano. Varsanyi (42) da los intervalos: 9b, 260-490 cm^{-1} y 15, 190-350 cm^{-1} . Kovner (7) da: 9b, 386 cm^{-1} (Raman) y 15, 290 cm^{-1} para el p-xileno.

Para el ácido p-metilbenzoico hemos hecho la siguiente asignación: 9b, 290 cm^{-1} en IR y Raman y 15, 350 cm^{-1} en IR, 347 cm^{-1} en Raman.

Vibraciones de flexión CH en el plano

Comprende las vibraciones 3, 9a, 18a y 18b, que para el grupo V_h son A_g , B_{3g} , B_{1u} y B_{2u} respectivamente. Garrigou-Lagrange (22) dan las siguientes formas vibracionales aproximadas:



Katritzky (62) da los siguientes intervalos: 3, 1274-1300 cm^{-1} ; 9a, 1164-1190 cm^{-1} ; 18a, 1004-1022 cm^{-1} y 18b, 1100-1128 cm^{-1} . Varsanyi (42) da: 3, 1260-1313 cm^{-1} (débil); 9a, 1142-1190 cm^{-1} ; 18a, 1004-1022 cm^{-1} y 18b, 1085-1128 cm^{-1} . Kovner (7) da para el p-xileno: 3, 1313 cm^{-1} , $\rho = 0.8$; 9a, 1183 cm^{-1} , $\rho = 0.16$; 18a, 1027 cm^{-1} (IR) y 18b, 1100 cm^{-1} (IR).

Para el ácido p-metilbenzoico las hemos asignado a: 3, 1314 cm^{-1} en IR, 1315 cm^{-1} en Raman; 9a, 1185 cm^{-1} en IR, 1172 cm^{-1} en Raman; 18a, 1024 cm^{-1} en IR y 18b, 1119 cm^{-1} en IR, 1120 cm^{-1} en Raman.

Vibraciones de esqueleto radiales

Comprende las vibraciones 1, 12 y el par vibracional 6a, 6b.

Vibraciones 1 y 12

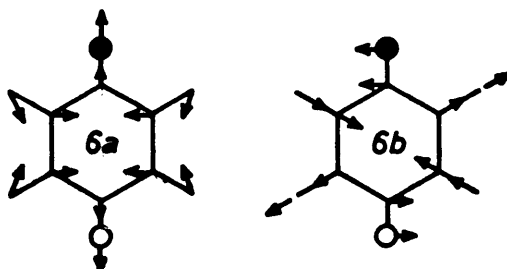
De la especie A_g (Raman activa) y B_{1u} (IR activa) para el grupo V_h , pasan a ser A_1 para el C_{2v} . Ambas son sensibles a la sustitución. Cuando los sustituyentes son ligeros, acoplan con las tensiones CX, lo que se traduce en una disminución de sus frecuencias, siendo la frecuencia de la vibración 1 mayor que la de la 12. Para sustituyentes idénticos la vibración 1 es intensa y polarizada en Raman, en tanto que la vibración 12 es intensa en IR. Varsanyi (42) da: 1, 720-860 cm^{-1} y 12, 680-760 cm^{-1} . Kovner

(7) da para el p-xileno: 1, 829 cm^{-1} $\rho = 0.08$ y 12, 671 cm^{-1} ambas en el espectro Raman.

Para el ácido p-metilbenzoico hemos hecho la siguiente asignación: 1, 831 cm^{-1} en IR, 825 cm^{-1} en Raman y 12, 756 cm^{-1} en IR, 755 cm^{-1} en Raman.

Par vibracional 6a, 6b

De la especie A_g y B_{3g} (Raman activas) para V_h , pasan a ser A_1 y B_2 para el C_{2v} . Como puede verse por la forma de dicho par para el benceno, la frecuencia de la vibración 6a dependerá bastante de los sustituyentes. Según Bogomolov (65) las formas vibracionales son:



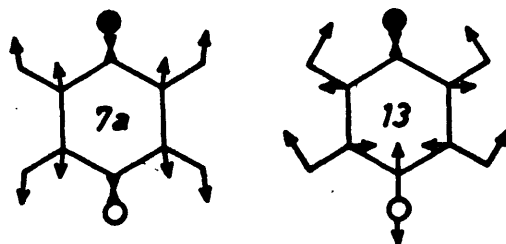
La frecuencia de la componente 6a será menor que en el benceno, en tanto que la frecuencia de la 6b será próxima a la del benceno. Bentley (48) da: 6a, 265-535 cm^{-1} y 6b, 615-649 cm^{-1} . Aleksanian (46) da la frecuencia de la 6b como característica del espectro Raman en p-dialquil-sustitución. Varsanyi (42) da: 6a, 330-510 cm^{-1} y 6b, 610-650 cm^{-1} . Kovner (7) da para el p-xileno: 6a, 459 cm^{-1} $\rho = 0.32$ y 6b, 645 cm^{-1} $\rho = 0.85$.

Para el ácido p-metilbenzoico hemos hecho la siguiente asignación: 6a, 385 cm^{-1} en IR, 382 cm^{-1} en Raman y 6b, 638 cm^{-1} en IR, 636 cm^{-1} en Raman.

Vibraciones de tensión CX

Comprende las vibraciones 7a y 13 de la especie

A_g y B_{1u} , respectivamente. Ambas vibraciones aparecen por encima de los 1100 cm^{-1} , siendo la 7a de mayor frecuencia (excepto en p-dialquilbencenos). La forma de estas vibraciones, dada por Bogomolov, es:

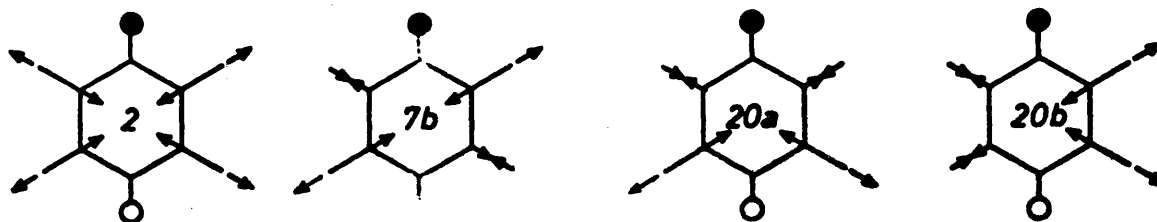


McMurry (66) da: 7a, $1195-1230\text{ cm}^{-1}$ y 13, $1175-1205\text{ cm}^{-1}$ para p-dialquilsustitución. Aleksanian (46) da para la 7a una línea muy intensa en el espectro Raman a una frecuencia promedio de 1204 cm^{-1} ($1199-1213\text{ cm}^{-1}$). Varsanyi (42) da: 7a, $1100-1270\text{ cm}^{-1}$ y 13, $1100-1320\text{ cm}^{-1}$. Kovner (7) da para el p-xileno: 7a, 1205 cm^{-1} $\rho = 0.07$ y 13, 1248 cm^{-1} (IR).

Para el ácido p-metilbenzoico las hemos asignado a: 7a, 1210 cm^{-1} en IR y Raman y 13, 1127 cm^{-1} en IR, 1130 cm^{-1} en Raman.

Vibraciones de tensión CH

Comprende las vibraciones 2, 7b, 20a y 20b de la especie A_g , B_{3g} , B_{1u} y B_{2u} , respectivamente, siendo activas en Raman las dos primeras y activas en IR las otras dos. Lebas (67) da las siguientes formas vibracionales:



y las siguientes frecuencias: 2, 3050-3085 cm^{-1} (fuerte y polarizada en Raman); 7b, 3030-3050 cm^{-1} (despolarizada); 20a, 3050-3090 cm^{-1} (media en IR) y 20b, 3020-3120 cm^{-1} (fuerte en IR). Varsanyi (42) da los mismos intervalos. Kovner (7) da para el p-xileno: 2, 3054 cm^{-1} (Raman); 7b, 3030 cm^{-1} (Raman); 20a, 3064 cm^{-1} (IR) y 20b, 3074 cm^{-1} (IR).

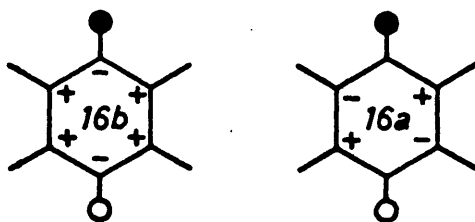
Para el p-metilbenzoato potásico hemos medido las siguientes frecuencias: 3020, 3060 y 3080 cm^{-1} que deben corresponder a las vibraciones 7b, 20a(2) y 20b respectivamente.

Vibraciones de esqueleto fuera del plano

Comprende las vibraciones 4, 16a y 16b, de la especie B_{2g} , A_u y B_{3u} . La 4 es Raman activa, la 16a es inactiva y la 16b es IR activa.

La vibración 4 se acopla para nitrobenzenos sustituidos con la vibración de aleteo (wagging) del grupo nitró, apareciendo en el intervalo 695-698 cm^{-1} (Brandmuller y Garrigou-Lagrange). Este último (22) da el intervalo 674-724 cm^{-1} . Algunos autores observan para compuestos carboxílicos una banda extra en esta zona que podría ser debida al wagging del grupo COOH, aunque otros opinan que sería la 4 desplazada. Varsanyi (42) da 665-735 cm^{-1} . Kovner (7) da 702 cm^{-1} para el p-xileno en Raman líquido.

El par vibracional 16a, 16b, tiene la siguiente forma aproximada:

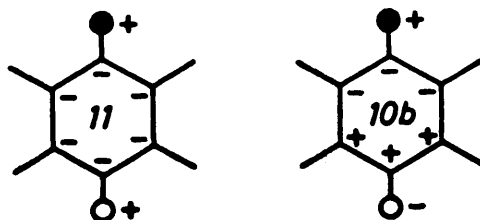


Bentley (59) asigna la 16b en p-dialquilbencenos al intervalo 480-570 cm^{-1} , dando (48) 418-550 cm^{-1} . Varsanyi (42) da: 16a, 380-420 cm^{-1} y 16b, 410-550 cm^{-1} . Kovner (7) para el p-xileno da: 16a, 405 cm^{-1} y 16b, 170 cm^{-1} , ambas en el espectro IR.

Para el ácido p-metilbenzoico las hemos asignado a: 4, 690 cm^{-1} en IR, 692 cm^{-1} en Raman; 16a, 368 cm^{-1} en IR, y 16b, 471 cm^{-1} en IR, 473 cm^{-1} en Raman.

Vibraciones CX fuera del plano

Comprende la 10b y la 11, de la especie B_{2g} y B_{3u} , respectivamente. Bogomolov da las siguientes formas vibracionales:

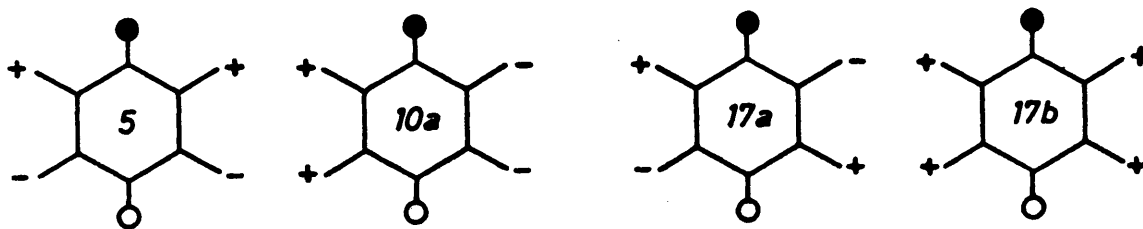


Varsanyi (42) da 10b, 240-340 cm^{-1} y 11, 80-170 cm^{-1} .

Dada su baja frecuencia nos es imposible dar una asignación ni siquiera aproximada.

Vibraciones CH fuera del plano

Comprende las vibraciones 5, 10a, 17a y 17b, de la especie B_{2g} , B_{1g} , A_u y B_{3u} , respectivamente. La forma de estas vibraciones es:



Katritzky (41) da para la 17b, $817 \pm 13 \text{ cm}^{-1}$. Whiffen (49) da: 5, $948-970 \text{ cm}^{-1}$; 10a, $\sim 835 \text{ cm}^{-1}$; 17a, $927-951 \text{ cm}^{-1}$ y 17b, $794-818 \text{ cm}^{-1}$. Varsanyi (42) da: 5, $910-970 \text{ cm}^{-1}$; 10a, $790-850 \text{ cm}^{-1}$; 17a, $930-990 \text{ cm}^{-1}$ y 17b, $790-890 \text{ cm}^{-1}$.

Para el ácido p-metilbenzoico hemos hecho la siguiente asignación: 5, 949 cm^{-1} en IR, 950 cm^{-1} en Raman; 10a, 838 cm^{-1} en IR, solapada con la 17b; 17a, 972 cm^{-1} en IR, y 17b, 843 cm^{-1} en IR, 840 cm^{-1} en Raman.

Para el ácido p-metilbenzoico damos la siguiente Tabla en la que se resume todo lo dicho hasta ahora sobre las vibraciones normales del anillo según consideramos para dicho ácido la simetría C_{2v} ó V_h .

TABLA 15

Vibraciones del anillo en benceno p-disustituido

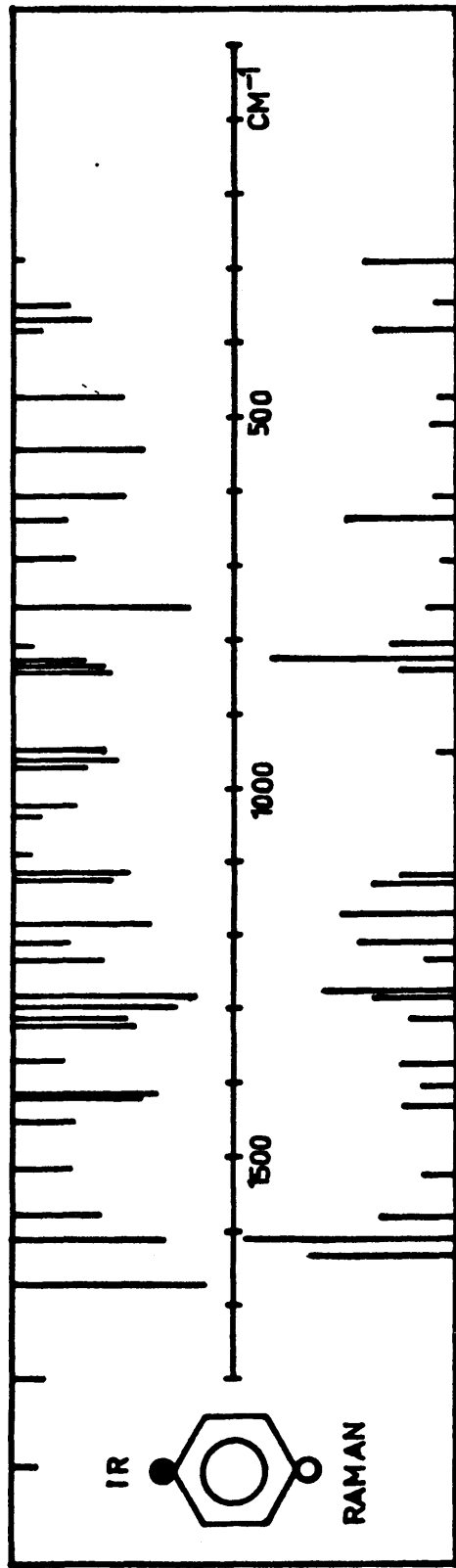
C_{2v}				
Especie				
Carácter	A_1	A_2	B_1	B_2
1. <u>tangenciales</u>				
-de esqueleto	8a,19a			8b,14,19b
-de flexión CX				9b,15
-de flexión CH	9a,18a			3,18b
2. <u>radiales</u>				
-de esqueleto	1,6a,12			6b
-de tensión CX	7a,13			
-de tensión CH	2,20a			7b,20b
3. <u>fuera del plano</u>				
-de esqueleto	16a	4,16b		
-de flexión CX		10b,11		
-de flexión CH	10a,17a	5,17b		

TABLA 15 (continuación)

Vibración del anillo en benceno p-disustituido

$$V_h \equiv D_{2h}$$

Espece								
Carácter	A _g	B _{1g}	B _{2g}	B _{3g}	A _u	B _{1u}	B _{2u}	B _{3u}
1. <u>tangenciales</u>								
-de esqueleto	8a			8b		19a	14,19b	
-de flexión CX				9b			15	
-de flexión CH	9a			3		18a	18b	
2. <u>radiales</u>								
-de esqueleto	1,6a			6b		12		
-de tensión CX	7a					13		
-de tensión CH	2			7b		20a	20b	
3. <u>fuera del plano</u>								
-de esqueleto			4		16a			16b
-de flexión CX			10b					11
-de flexión CH		10a	5		17a			17b



b) Vibraciones de los sustituyentes

Vibraciones del grupo carboxilo

Para el ácido p-metilbenzoico hemos realizado la siguiente asignación:

Vibración	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
ν (OH)	3200-2400	-
ν_{as} (C=O)	1676	-
ν_s (C=O)	-	1632
δ (OH)	1419	-
ν (C-O)	1284	1277
γ (OH)	962	-
Γ (COOH)	809	805
Δ_s (COOH)	606	608
Δ_{as} (COOH)	542	510?
t (COOH)	-	-

Otra vez vuelve a aparecer una banda fuerte a 1323 cm⁻¹ en IR, que correspondería al acoplamiento de ν (C-O) y δ (OH).

Vibraciones del grupo metilo

La asignación que hemos realizado de las vibraciones de este grupo para el ácido p-metilbenzoico es la siguiente:

Vibración	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	2975 (*)	-
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	2910 (*)	-
$\nu_s(\text{CH}_3)$	2850 (*)	-
$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	1455 (doblete)	1433
$\delta_s(\text{CH}_3)$	1370	1377
$r(\text{CH}_3)$	1039	-
$t(\text{CH}_3)$	-	-

(*) frecuencias medidas en IR para el p-metilbenzoato potásico.

Todos los datos anteriores se encuentran reunidos en la Tabla 16.

TABLA 12

Asignación de frecuencias para el ácido orto-metilbenzoico

Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
20a, 20b; B ₂ +A ₁	3065 d	-	2x17b	1920 md	-
7b, B ₂	3050* d	-		1830 md	-
2, A ₁	3027* m	-	ν _{as} (C=O)	1681 mf	-
ν _{as} (CH ₃)	2975 d	-	ν _s (C=O)	-	1635 f
ν _{as} (CH ₃)	2922 md	-	8f, B ₂	1604 m	1602 f
ν _s (CH ₃)	2865 md	-	8a, A ₁	1577 m	1578 f
	~2810 md	-	19b, A ₁	1492 m	1486 m
	~2685 md	-	δ _{as} (CH ₃)	1457 m	1453 d
	~2640 da	-	δ _{as} (CH ₃)	1450 h	-
	2513 md	-	19a, B ₂	1437 d	1436 m
	2210 md	-	δ (OH)	1420 f	-
	2100 md	-	δ _s (CH ₃)	1383 m	1378 m
	2030 md	-	ν (CO), δ (OH)	1316 f	-
2x5	1980 md	-	14, A ₁	1300 f	1302 m
5+17a	1950 md	-	3, B ₂	1283 h	-

(*) valores medidos para el orto-metilbenzoato potásico.

TABLA 12 (continuación)

Asignación de frecuencias para el ácido orto-metilbenzoico

Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
ν (C-O)	1274 f	1262 m	Γ (COOH)	806 m	804 d
7a,A ₁	1200 m	1192 f	1,A ₁	765 m	755 f
15,A ₁	1173 m	1165 f	11,B ₁	739 f	-
13,B ₂	1143 d	1130 d	4,A ₂	692 m	690 md
9b,B ₂	1090 m	1092 d	Δ_g (COOH)	661 f	655 m
18b,A ₁	1057 d	1055 f	6a,A ₁	567 m	562 m
ν (CH ₃)	1038 d	-	Δ_{as} (COOH)	534 m	520 m
5,A ₂	990 md	984 d	16a,A ₂	487 m	485 d
17b,B ₁	964 d	960 d	6b,B ₂	429 d	429 d
ν (OH)	920 f	-	16b,B ₁	405 m	410 m
17a,A ₂	872 h	870 d	18a,B ₂	350 d	355 d
12,B ₂	833 m	825 d	10b,A ₂	-	160 d

TABLA 14

Asignación de frecuencias para el ácido meta-metilbenzoico

Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
20a, A ₁	3085* d	-	ν _{as} (C=O)	1684 mf	-
2, 20b; A ₁ +B ₂	3055* d	-	ν _s (C=O)	-	1629 f
7a, A ₁	3025* d	-	8b, B ₂	1607 f	1610 f
ν _{as} (CH ₃)	2940* d	-	8a, A ₁	1589 f	1590 f
ν _{as} (CH ₃)	2910* d	-	19b, B ₂	1488 m	-
ν _s (CH ₃)	2845* d	-	δ _{as} (CH ₃)	1462 m	-
	~2665 da	-	δ _{as} (CH ₃)	1450 m	-
	~2570 da	-	19a, A ₁	1430 f	1437 m
	~2180 da	-	δ (OH)	1413 f	1412 md
2x5	1970 d	-	δ _s (CH ₃)	1375 d	1375 m
5+γ (OH)	1917 d	-	ν (C-O), δ (OH)	1308 f	-
5+17b	1870 md	-	3, B ₂	1292 f	1287 h
2x17a	1824 md	-	ν (C-O)	1280 f	-
2x17b	1780 md	-	14, B ₂	1270 h	1281 mf

(*) frecuencias medidas para el meta-metilbenzoato potásico.

TABLA 14 (continuación)

Asignación de frecuencias para el ácido meta-metilbenzoico

Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
	1236 m	-	11, B ₁	758 f	-
13, A ₁	1214 f	1215 d	1, A ₁	748 f dob.	745 mf
9b, B ₂	1163 d	1169 m	4, B ₁	677 f	680 d
18b, B ₂	1112 m dobl.	1120 m	Δ _s (COOH)	663 f	662 m
18a, A ₁	1080 m	1083 d	16a, A ₂	555 f	541 d
r (CH ₃)	1042 da	1042 md	Δ _{as} (COOH)	512 m	514 m
12, A ₁	1002 m	1000 mf	16b, B ₁	485 d	497 d
5, B ₁	980 mf	990 h	6a, A ₁	420 d	419 f
7b, B ₂	-	930 d		388 d	-
γ (OH)	927 f	-	6b, B ₂	370 f	368 d
17a, A ₂	912* d	-		350 h	342 d
17b, B ₁	894 m	890 d	9a, A ₁	-	225 f
Γ (COOH)	814 m	814 d	10a, A ₂	-	177 f

(*) frecuencias medidas para el meta-metilbenzoato potásico.

TABLA 16

Asignación de frecuencias para el ácido para-metilbenzoico

Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
20b, B ₂	3080* md	-	ν_{as} (C=O)	1676 mf	-
2, 20a; A ₁ +A ₁	3060* d	-	ν_s (C=O)	-	1632 h
7b, B ₂	3020* d	-	8a, A ₁	1614 f	1610 f
ν_{as} (CH ₃)	2975* d	-	8b, B ₂	1578 m	1580 d
ν_{as} (CH ₃)	2910* d	-	19a, A ₁	1515 m	1524 d
ν_s (CH ₃)	2850* md	-	δ_{as} (CH ₃)	1455 da	1433 d
	2640 da	-	19b, B ₂	1422 h	1407 d
	2580 da	-	δ (OH)	1419 f	-
	2530 da	-	δ_s (CH ₃)	1370 d	1377 d
2x18a	2030 da	-	ν (C-O), δ (OH)	1323 mf	-
2x17a	1920 md	-	3, B ₂	1314 f	1315 d
10a+17a	1800 md	-	14, B ₂	1298 f	1287 h

(*) valores medidos en el p-metilbenzoato potásico.

TABLA 16 (continuación)

Asignación de frecuencias para el ácido para-metilbenzoico

Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
v(C-O)	1284 mf	1277 f	10a,A ₂	838 m	-
2x6b	1234 a	1234 d	1,A ₁	831 m	825 f
7a,A ₁	1210 h	1210 m	Γ (COOH)	809 d	805 d
9a,A ₁	1185 f	1172 m	12,A ₁	756 f	755 d
13,A ₁	1127 m	1130 m	4,B ₁	690 m	692 md
18b,B ₂	1119 m	1120 h	6b,B ₂	638 m	636 m
2xΔ _{as} (COOH)	1090 a	-	Δ _s (COOH)	606 f	608 d
r(CH ₃)	1039 da	-	Δ _{as} (COOH)	542 f	510 d
18a,A ₁	1024 m	-	16b,B ₁	471 m	473 d
17a,A ₂	972 h	-	6a,A ₁	385 h	382 m
γ(OH)	962 m	-	16a,A ₂	368 m	-
5,B ₁	949 m	950 md	15,B ₂	350 h	347 md
17b,B ₁	843 m	840 h	9b,B ₂	-	290 m

IV.5. VIBRACIONES NORMALES Y SU ASIGNACION EN LOS ACIDOS DIMETILBENZOICOS

Aunque en rigor todos los ácidos dimetilbenzoicos pertenecen al grupo C_s , en nuestra aproximación de considerar equivalentes los grupos metilo y carboxilo, estos compuestos pueden clasificarse en tres grupos:

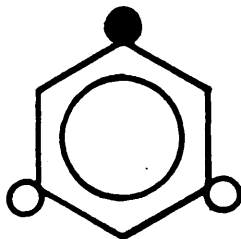
1) Trisustitución simétrica, cuya simetría aproximada es D_{3h} , que es la que posee el ácido 3,5 dimetilbenzoico.

2) Trisustitución vecinal, su simetría aproximada es C_{2v} , comprende los ácidos 2,3 dimetil- y 2,6 dimetilbenzoicos.

3) Trisustitución asimétrica, es de simetría C_s , y agrupa a los ácidos 2,4 dimetil, 2,5 dimetil y 3,4 dimetilbenzoicos.

Como venimos haciendo, vamos a comentar detalladamente las vibraciones normales para cada uno de estos tipos de sustitución, no sin volver a recordar que la menor simetría de las moléculas reales complica el espectro, y las predicciones hechas a continuación, debido a que las reglas de selección en los espectros IR y Raman son menos estrictas, son solo orientativas.

IV.5.1. Acido 3,5 dimetilbenzoico



Grupo: $C_s = C_{2v} \approx D_{3h}$; N° de átomos: 21

N° de vibraciones normales: $3N-6 = 57$

Distribución de las vibraciones normales en especies según la simetría que se adopte para la molécula

$$C_s \quad 37A' + 20A''$$

$$C_{2v} \quad 11A_1 + 3A_2 + 6B_1 + 10B_2 + 9(\text{COOH}) + 2|9(\text{CH}_3)|$$

$$D_{3h} \quad 4A_1' + 3A_2' + 3A_2'' + 7E' + 3E'' + 9(\text{COOH}) + \\ + 2|9(\text{CH}_3)|$$

a) Vibraciones del anillo

Vibraciones tangenciales de esqueleto

Par degenerado 8a, 8b

Para el grupo D_{3h} pertenece a la especie E' , activa en IR y Raman, en tanto que para el grupo C_{2v} se rompe la degeneración, siendo la componente 8a de la especie A_1 y la 8b de la especie B_2 , ambas activas en IR y Raman. Su intervalo de aparición es, según Varsanyi (42): 1550-1630 cm^{-1} .

Para el ácido 3,5 dimetilbenzoico hemos podido hacer la siguiente asignación: 8a, 8b, 1607 cm^{-1} en IR, 1621 cm^{-1} en Raman.

Par degenerado 19a, 19b

Si consideramos la molécula de simetría D_{3h} pertenece a la especie E' , activa en IR y Raman; para simetría C_{2v} se rompe la degeneración siendo la componente 19a de la especie A_1 y la 19b de la especie B_2 , ambas activas en IR y Raman. Su intervalo de aparición es: 1400-1480 cm^{-1} , según (42).

La asignación que hemos realizado para el ácido 3,5 dimetilbenzoico es la siguiente: 19a, 1430 cm^{-1} en IR

1420 cm^{-1} en Raman y 19b, 1475 cm^{-1} en IR, frecuencia medida para el 3,5 dimetilbenzoato potásico.

Vibración 14

Para el grupo D_{3h} su simetría es A_2' , inactiva en IR y Raman, en tanto que para el grupo C_{2v} es B_2 , activa en IR y Raman. Scherer (68) empleando el método U.B.F.F. calcula para ella una frecuencia menor que 1300 cm^{-1} . Varsanyi (42) da el intervalo 1200-1300 cm^{-1} . Dado que aparece a una frecuencia aproximada a la del modo 3 y es de su misma especie, puede acoplarse con él.

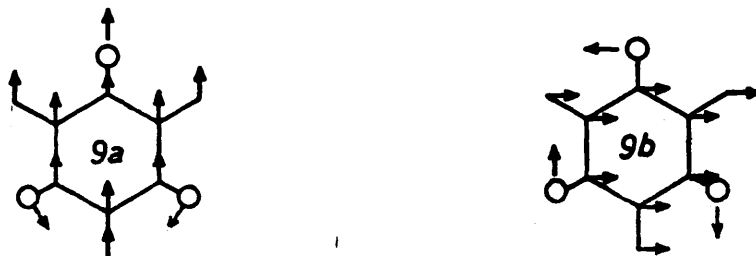
Para el ácido 3,5 dimetilbenzoico hemos hecho la siguiente asignación: 1290 cm^{-1} en IR, 1294 cm^{-1} en Raman.

Vibraciones de flexión CX en el plano

Comprende las vibraciones 9a, 9b y 15

Par degenerado 9a, 9b

De la especie E' para simetría D_{3h} se desdobla para simetría C_{2v} en sus dos componentes 9a(A_1) y 9b(B_2), activas en IR y Raman. La forma aproximada de estas vibraciones es, según Scherer (69), la siguiente:

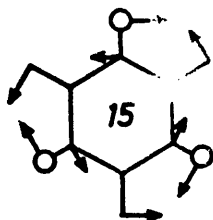


Aleksanian (46) da para el par 9a, 9b, en Raman, 276 cm^{-1} en la molécula de 1,3,5 trimetilbenceno. Varsanyi (42) da el intervalo 250-330 cm^{-1} para ambas componentes del par.

Para el ácido 3,5 dimetilbenzoico hemos asignado ambas componentes a las siguientes frecuencias: 9a, 229 cm^{-1} en el espectro Raman y 9b, 277 cm^{-1} también en el espectro Raman.

Vibración 15

De la especie A_2' (inactiva en IR y Raman) para el grupo D_{3h} , se vuelve activa para el grupo $C_{2v}(B_2)$ Kovner (7) da: 455 cm^{-1} para el mesitileno (1,3,5, trimetil benceno) en el espectro Raman líquido, $\rho = 0.7$. Varsanyi (42) da 300-500 cm^{-1} para trisustitución simétrica. Su forma aproximada, según Scherer (69), es:



Para el ácido 3,5 dimetilbenzoico la hemos asignado a 416 cm^{-1} en IR, 422 cm^{-1} en Raman.

Vibraciones de flexión CH en el plano

Comprende la 3, 18a y 18b.

Vibración 3

De la especie A_2' inactiva para simetría D_{3h} , se vuelve activa B_2 para simetría C_{2v} . Kovner (7) da: 1267 cm^{-1} en el espectro IR del mesitileno líquido. Varsanyi (42) da: 1240-1300 cm^{-1} .

Esta vibración en el ácido 3,5 dimetilbenzoico la hemos asignado a 1270 cm^{-1} en el espectro IR, 1283 cm^{-1} en Raman.

Par degenerado 18a, 18b

De la especie E' , activa en IR y Raman, para el grupo D_{3h} , se desdobra en sus componentes 18a (A_1) y 18b (B_2), ambas activas en IR y Raman. La 18a por ser A_1 ha de aparecer polarizada en el espectro Raman. Kovner (7) para el mesitileno da 999 cm^{-1} en el espectro Raman, $\rho = 0.11$. Varsanyi (42) da el intervalo $1070-1122\text{ cm}^{-1}$.

Para el ácido 3,5 dimetilbenzoico hemos hecho la siguiente asignación: 18a, 1119 cm^{-1} en IR, 1134 cm^{-1} en Raman y 18b, 1163 cm^{-1} en IR.

Vibraciones de esqueleto radiales

Vibración 1

Los átomos de carbono en posición 1,3,5 vibran con gran amplitud. Es de la especie A_1' para el grupo D_{3h} y A_1 para el C_{2v} , en ambos casos activa en Raman y fuertemente polarizada. Para el C_{2v} es, además, activa en IR.

Aleksanian (46) da el intervalo $541-578\text{ cm}^{-1}$ para polimetilbencenos; Kovner (7) da para el mesitileno 578 cm^{-1} $\rho = 0.11$ en Raman líquido. Varsanyi (42) da el intervalo $510-580\text{ cm}^{-1}$.

Para el ácido 3,5 dimetilbenzoico la hemos asignado a 540 cm^{-1} en IR, 553 cm^{-1} en Raman.

Vibración 12

Esta vibración posee simetría trigonal, es de la especie A_1' para el grupo D_{3h} y A_1 para el C_{2v} ; lo mismo que la anterior da lugar a una línea Raman muy intensa y fuertemente polarizada en el espectro. Aleksanian (46) da el intervalo $998-1000\text{ cm}^{-1}$ para polimetilbencenos. Kovner (7) da 999 cm^{-1} $\rho = 0.11$ para el mesitileno. Varsanyi (42) da el intervalo $990-1010\text{ cm}^{-1}$.

Para el ácido 3,5 dimetilbenzoico la hemos asignado a 999 cm^{-1} en IR, 1008 cm^{-1} en Raman.

Par degenerado 6a, 6b

De la especie E' para el grupo D_{3h} , pasa a desdoblarse en sus componentes 6a (A_1) y 6b (B_2) para el grupo C_{2v} , ambas activas en IR y Raman, siendo la 6a polarizada. Bentley (59) da $480-520\text{ cm}^{-1}$ para sim-trialquilbencenos. Aleksanian (46) da 517 cm^{-1} para el mesitileno. Kovner (7) da también 517 cm^{-1} , $\rho = 0.69$ para dicho compuesto. Varsanyi (42) da el intervalo $480-530\text{ cm}^{-1}$.

Para el ácido 3,5 dimetilbenzoico hemos hecho la siguiente asignación: 6a, 500 cm^{-1} en IR, 503 cm^{-1} en Raman y 6b, 516 cm^{-1} en IR, 520 cm^{-1} en Raman.

Vibraciones de tensión CX

Comprenden el par degenerado 7a, 7b y la vibración 13.

Par degenerado 7a, 7b

De la especie E' para el D_{3h} , se desdobra en sus componentes 7a (A_1) y 7b (B_2), para el C_{2v} , siendo ambas componentes activas en IR y Raman. Aleksanian (46) da para 7a, 7b el intervalo $880-1000\text{ cm}^{-1}$ para alquilderivados. Kovner (7) da 1164 cm^{-1} muy débil en Raman y 1171 cm^{-1} muy fuerte en IR para el mesitileno. Varsanyi (42) da el intervalo $980-1000\text{ cm}^{-1}$.

Como puede verse al comparar los datos para m-xileno y mesitileno la componente 7a pasa de poseer carácter de tensión CH en el primero a carácter de tensión CX en el segundo caso.

Para el ácido 3,5 dimetilbenzoico nos ha sido imposible su asignación si bien pudiera tratarse de la banda que aparece a 1200 cm^{-1} en IR, 1210 cm^{-1} en Raman, que no coincide con el intervalo de Varsanyi, pero si aproximadamente con el de Kovner (7) que da: $1170 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$ en IR.

Vibración 13

De la especie A'_1 para el D_{3h} pasa a ser A_2 para simetría C_{2v} , activa en IR y Raman polarizada. Aleksanian (46) da $1271-1302 \text{ cm}^{-1}$ para trialquilbencenos, en tanto que Kovner (7) da 1301 cm^{-1} $\rho = 0.13$ para el mesitileno. Varsanyi (42) da $1240-1350 \text{ cm}^{-1}$.

Para el ácido 3,5 dimetilbenzoico hemos hecho la siguiente asignación: 1314 cm^{-1} en IR, 1316 cm^{-1} en Raman. En IR aparece solapada con la correspondiente a la combinación de $\delta(\text{OH})$ y $\nu(\text{C-O})$ que aparece a 1309 cm^{-1} .

Vibraciones de tensión CH

Comprende la vibración 2 y el par degenerado 20a, 20b.

Vibración 2

De la especie A'_1 para el D_{3h} , pasa a ser A_1 para el C_{2v} , activa en IR y Raman polarizada. Kovner (7) da 3061 cm^{-1} $\rho = ?$ para el mesitileno. Varsanyi (42) da $\approx 3060 \text{ cm}^{-1}$ siendo su frecuencia muy estable.

Para el ácido 3,5 dimetilbenzoico la hemos asignado a 3070 cm^{-1} en el espectro Raman.

Par degenerado 20a, 20b

De la especie E' , pasa a desdoblarse en sus compoponentes 20a (A_1), 20b (B_2) para el grupo C_{2v} . Kovner (7) da

3023 cm^{-1} para el mesitileno. Varsanyi (42) da el intervalo 3000-3110 cm^{-1} , aumentando de frecuencia con la electronegatividad de los sustituyentes.

Para el ácido 3,5 dimetilbenzoico hemos asignado ambas componentes a la banda que aparece a 3026 cm^{-1} en el espectro Raman.

Vibraciones de esqueleto fuera del plano

Comprende la vibración 4 y el par degenerado 16a, 16b.

Vibración 4

De la especie A_2'' para el D_{3h} , pasa a ser B_1 en el C_{2v} , pasando de ser solamente activa en IR, para el D_{3h} , a ser activa en IR y Raman. Kovner (7) da 688 cm^{-1} en IR para el mesitileno. Varsanyi (42) da el intervalo 660-710 cm^{-1} .

Para el ácido 3,5 dimetilbenzoico la hemos asignado a 674 cm^{-1} en IR, 680 cm^{-1} en Raman.

Par degenerado 16a, 16b

De la especie E'' , para el D_{3h} , se desdobra en sus componentes 16a (A_2), 16b (B_1) para el C_{2v} , ambas activas en Raman y solamente la 16b en IR. Nonnenmacher (63) da 528 cm^{-1} para el mesitileno, en tanto que Kovner (7) da 455 cm^{-1} para el mismo compuesto. Jakobsen y Bentley (48) dan para la 16b el intervalo 450-470 cm^{-1} . Varsanyi (42) da para ambas componentes el intervalo 450-470 cm^{-1} .

Para el ácido 3,5 dimetilbenzoico las hemos asignado a 473 cm^{-1} en IR, solapando una con otra.

Vibraciones CX fuera del plano

Comprende las vibraciones 5, 10b y 17a.

Vibración 5

A_2'' para el grupo D_{3h} se vuelve B_1 para el C_{2v} , activa en IR y Raman. Nonnenmacher (63) da 176 cm^{-1} . Green (53) da 183 cm^{-1} y Kovner (7) da 842 cm^{-1} para la vibración 5 del mesitileno. Varsanyi (42) en su recopilación de datos da el intervalo $160\text{-}220\text{ cm}^{-1}$.

Para el ácido 3,5 dimetilbenzoico la hemos asignado a 175 cm^{-1} en el espectro Raman.

Vibración 10b

De la especie E'' y B_1 , para los grupos D_{3h} y C_{2v} , respectivamente, es activa en IR y Raman para el C_{2v} , siendo solamente activa en Raman para el D_{3h} . Kovner (7) da 231 cm^{-1} para el mesitileno. Varsanyi (42) da el intervalo $190\text{-}260\text{ cm}^{-1}$.

Para el ácido 3,5 dimetilbenzoico no nos ha sido posible su asignación.

Vibración 17a

De la especie E'' , pasa a ser B_1 como la anterior para el grupo C_{2v} . Kovner (7) da 842 cm^{-1} para el mesitileno. Varsanyi (42) da el intervalo $140\text{-}260\text{ cm}^{-1}$.

Tampoco en este caso nos ha sido posible su asignación dada su baja frecuencia.

Vibraciones CH fuera del plano

Comprende las vibraciones 11, 10a y 17b

Vibración 11

De la especie A_2'' activa solamente en IR para el grupo D_{3h} , pasa a ser B_1 , activa en IR y Raman, para el C_{2v} . Whiffen (49) da $825-835\text{ cm}^{-1}$. Nonnenmacher (63) da 825 cm^{-1} . Kovner (7) da 139 cm^{-1} para el mesitileno. Varsanyi (42) da el intervalo $830-860\text{ cm}^{-1}$. La discrepancia observada entre los datos de Kovner para esta vibración, junto con la observada para la vibración 5 nos hace pensar que él considera que la vibración 11 posee carácter CX y la 5 no. Nosotros siguiendo a Varsanyi nos inclinamos por asignar a la vibración 11 carácter CH fuera del plano.

Para el ácido 3,5 dimetilbenzoico hemos hecho la siguiente asignación: 765 cm^{-1} en IR, 775 cm^{-1} en Raman.

Vibración 10a

De la especie E'' para el grupo D_{3h} , pasa a ser A_2 para el C_{2v} . Varsanyi (42) da $830-880\text{ cm}^{-1}$. Whiffen (49) da: $928-946\text{ cm}^{-1}$ y Kovner (7) da para el mesitileno 893 cm^{-1} en el espectro Raman.

Para el ácido 3,5 dimetilbenzoico la hemos asignado a 905 cm^{-1} en IR, 917 cm^{-1} en Raman. Para el 3,5 dimetilbenzoato potásico la hemos asignado a 910 cm^{-1} en IR.

Vibración 17b

De la especie E'' , pasa a ser A_2 para el grupo C_{2v} . Varsanyi (42) da para ella el intervalo $860-890\text{ cm}^{-1}$. Kovner (7) da 893 cm^{-1} para esta vibración en el espectro Raman del mesitileno líquido.

Para el ácido 3,5 dimetilbenzoico la hemos asignado a 871 cm^{-1} en IR, 880 cm^{-1} en Raman.

TABLA 17

Vibraciones del anillo en benceno trisustituido

Grupo: C_s (trisustitución asimétrica)
 Ácidos: 2,4 dimetilbenzoico
 2,5 dimetilbenzoico
 3,4 dimetilbenzoico

Carácter	A'	A''
1. <u>tangenciales</u>		
-de esqueleto	8a, 8b, 14, 19a, 19b	
-de flexión CX	9a, 9b, 18a	
-de flexión CH	3, 15, 18b	
2. <u>radiales</u>		
-de esqueleto	1, 6a, 6b, 12	
-de tensión CX	7a, 7b, 13	
-de tensión CH	2, 20a, 20b	
3. <u>fuera del plano</u>		
-de esqueleto		4, 16a, 16b
-de flexión CX		10b, 17a, 17b
-de flexión CH		5, 10a, 11

TABLA 17 (continuación)

Vibraciones del anillo en benceno trisustituido

Grupo: C_{2v} (trisustitución vecinal)

Acidos: 2,3 dimetilbenzoico
2,6 dimetilbenzoico

Carácter	A_1	A_2	B_1	B_2
1. <u>tangenciales</u>				
-de esqueleto	8a,19a			8b,14,19b
-de flexión CX	18a			15,18b
-de flexión CH	9a			3,9b
2. <u>radiales</u>				
-de esqueleto	1,6a,12			6b
-de tensión CX	13,20a			7b
-de tensión CH	2,7a			20b
3. <u>fuera del plano</u>				
-de esqueleto		16a	4,16b	
-de flexión CX		17a	17b,10b	
-de flexión CH		10a	5,11	

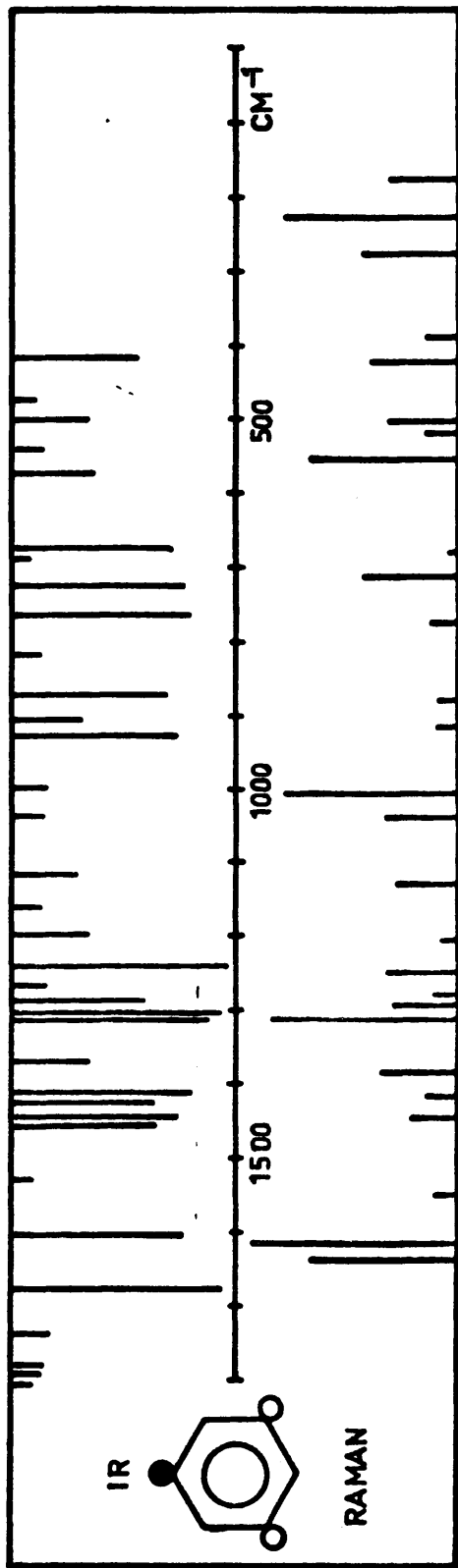
TABLA 17 (continuación)

Vibraciones del anillo en benceno trisustituido

Grupo: D_{3h} (trisustitución simétrica)

Acidos: 3,5 dimetilbenzoico

Carácter	A'_1	A'_2	A''_2	E'	E''
1. <u>tangenciales</u>					
-de esqueleto		14		8a, 8b, 19a, 19b	
-de flexión CX		15		9a, 9b	
-de flexión CH		3		18a, 18b	
2. <u>radiales</u>					
-de esqueleto	1, 12			6a, 6b	
-de tensión CX	13			7a, 7b	
-de tensión CH	2			20a, 20b	
3. <u>fuera del plano</u>					
-de esqueleto			4		16a, 16b
-de flexión CX			5		10b, 17a
-de flexión CH			11		10a, 17b



En la Tabla 17 se da de una manera esquemática el carácter y la especie correspondiente a cada uno de los modos normales de vibración del anillo en trisustitución simétrica (Grupo D_{3h})

b) Vibraciones de los sustituyentes
 =====

Vibraciones del grupo carboxilo

Para el ácido 3,5 dimetilbenzoico hemos realizado la siguiente asignación:

Asignación	IR(cm^{-1})	Raman (cm^{-1})
ν (OH)	3200-2300	-
ν_{as} (C=O)	1684	-
ν_s (C=O)	-	1640
δ (OH)	1417	-
ν (C-O)	1243	1251
γ (OH)	929	-
Γ (COOH)	818	-
Δ_s (COOH)	724	713
Δ_{as} (COOH)	572	-
t (COOH)	-	-

A 1309 cm^{-1} aparece una banda muy fuerte en el espectro IR del ácido que hemos asignado a una combinación de δ (OH) y ν (C-O)

Vibraciones de los grupos metilo

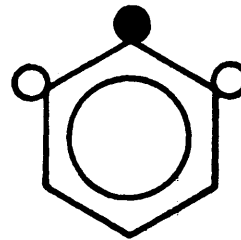
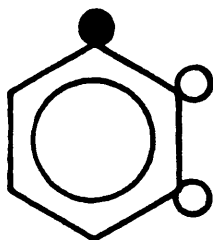
La asignación que hemos realizado para estas vibraciones ha sido la siguiente:

Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	2985 *	-
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	2936 *	2928
$\nu_s(\text{CH}_3)$	2905 *	2873
$\nu_s(\text{CH}_3)$	2845 *	-
$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	1460	-
$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	1453	1449
$\delta_s(\text{CH}_3)$	1374	1387
$\delta_s(\text{CH}_3)$	1367	-
$r(\text{CH}_3)$	1037	1040
$t(\text{CH}_3)$	-	-

(*) valores medidos para el 3,5 dimetilbenzoato potásico

Con todos los datos anteriores hemos construido la Tabla 18 que se da al final del apartado IV.5.

IV.5.2. Acidos 2,3 dimetilbenzoico y 2,6 dimetilbenzoico



Grupo: $C_s \approx C_{2v}$; N° de átomos: 21

N° de vibraciones normales: $3N-6 = 57$

Distribución de las vibraciones normales en especies, según el grupo de simetría que se adopte para la molécula:

$$C_s \quad 37A' + 20A''$$

$$C_{2v} \quad 11A_1 + 3A_2 + 6B_1 + 10B_2 + 9(\text{COOH}) + 2 \quad 9(\text{CH}_3)$$

a) Vibraciones del anillo

=====

Vibraciones tangenciales de esqueleto

Par vibracional 8a, 8b

La componente 8a es de la especie A_1 y la 8b de la especie B_2 , ambas activas en IR y Raman para el grupo C_{2v} , siendo la 8a polarizada. La frecuencia de la componente 8b es mayor que la correspondiente a la 8a. Existen pocos datos sobre su frecuencia. Kovner (7) da: 8a, $1582 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$ y 8b, $1604 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$ en Raman. Varsanyi (42) da unos intervalos más amplios: 8a, $1550-1600 \text{ cm}^{-1}$ y 8b, $1600-1650 \text{ cm}^{-1}$.

La asignación realizada por nosotros es la siguiente: para el ácido 2,3 dimetilbenzoico 8a, 1584 cm^{-1} en IR, 1594 cm^{-1} en Raman y 8b, 1635 cm^{-1} en IR, 1634 cm^{-1} en Raman, mientras que para el ácido 2,6 dimetilbenzoico es: 8a,

1581 cm^{-1} en IR, 1584 cm^{-1} en Raman y 8b, 1598 cm^{-1} en IR, 1605 cm^{-1} en Raman.

Par vibracional 19a, 19b

Para el grupo C_{2v} la componente 19a es de la especie A_1 y la 19b de la B_2 ambas activas en IR y Raman siendo la 19a polarizada. La frecuencia de la componente 19b es mayor que la correspondiente a la 19a. Kovner (7) da: 19a, $1475 \pm 11 \text{ cm}^{-1}$ y 19b, $1530 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$. Varsanyi (42) da: 19a, 1400-1450 cm^{-1} y 19b, 1420-1500 cm^{-1} .

Para el ácido 2,3 dimetilbenzoico las hemos asignado, respectivamente, a: 19a, 1460 cm^{-1} en IR, 1470 cm^{-1} en Raman y 19b, 1510 cm^{-1} en IR, 1532 cm^{-1} en Raman; para el ácido 2,6 dimetilbenzoico la asignación que hemos realizado ha sido: 19a, 1466 cm^{-1} en IR, 1477 cm^{-1} en Raman y 19b, 1503 cm^{-1} en IR, 1506 cm^{-1} en Raman.

Vibración 14

Es de la especie B_2 activa en IR y Raman, existiendo muy pocos datos sobre su frecuencia. Kovner (7) da $1318 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$ y Varsanyi (42) da 1240-1320 cm^{-1} . Bogomolov (70) para vec-trialquilbencenos, da $> 1300 \text{ cm}^{-1}$.

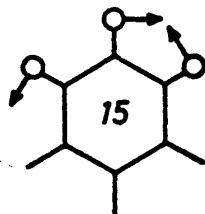
Nuestra asignación es la siguiente: ácido 2,3 dimetilbenzoico 1299 cm^{-1} en IR, 1298 cm^{-1} en Raman y ácido 2,6 dimetilbenzoico 1304 cm^{-1} en IR, 1293 cm^{-1} en Raman. En el primer caso la banda correspondiente a esta vibración aparece oculta por la más intensa de la combinación $\delta(\text{OH})$ y $\nu(\text{C-O})$ en el dímero.

Vibraciones de flexión CX en el plano

Comprende las vibraciones 15, 18a y 18b

Vibración 15

De la especie B_2 es activa en IR y Raman. Su forma aproximada, según Scherer (69), es:

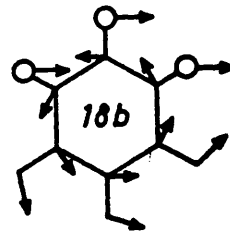
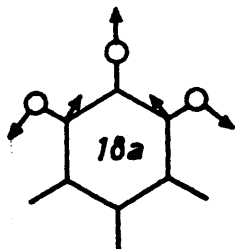


Su frecuencia es la más baja de las flexiones CX en el plano. Kovner (7) da el intervalo $180-240 \text{ cm}^{-1}$ y Varsanyi (42) $200-300 \text{ cm}^{-1}$.

Para nuestros compuestos nos ha sido imposible su asignación por disponer solamente de datos Raman para la zona de baja frecuencia, aunque para el ácido 2,3 dimetilbenzoico puede tratarse de la línea Raman a 169 cm^{-1} , $156? \text{ cm}^{-1}$ para el ácido 2,6 dimetilbenzoico. Esta última pudiera ser la 17b.

Par vibracional 18a, 18b

Pertenecen a las especies A_1 y B_2 , respectivamente, siendo activas en IR y Raman. Su forma vibracional, según Scherer (69), es:



siendo la frecuencia de la 18b mayor que la de la 18a. Kovner (7) da 18b, $532+3 \text{ cm}^{-1}$ y 18a, $482+2 \text{ cm}^{-1}$. Varsanyi (42) da: 18b, $320-450 \text{ cm}^{-1}$ y 18a, $230-330 \text{ cm}^{-1}$

Para el ácido 2,3 dimetilbenzoico hemos hecho la siguiente asignación: 18a, 215 cm^{-1} en el espectro Raman y 18b, 384 cm^{-1} en Raman, en tanto que para el ácido 2,6 dimetilbenzoico las hemos asignado, respectivamente, a: 18a, 210 cm^{-1} en Raman y 18b, 368 cm^{-1} también en Raman.

Vibraciones de flexión CH en el plano

Comprende las vibraciones 3, 9a y 9b

Vibración 3

Es de la especie B_2 , activa en IR y Raman. Kovner (7) da $1256 \pm 11 \text{ cm}^{-1}$ y Varsanyi (42) $1250-1300 \text{ cm}^{-1}$.

Para el ácido 2,3 dimetilbenzoico la hemos asignado a 1251 cm^{-1} en IR, 1250 cm^{-1} en Raman y para el ácido 2,6 dimetilbenzoico 1275 cm^{-1} en IR, 1273 cm^{-1} en Raman.

Par vibracional 9a, 9b

De la especie A_1 y B_2 , respectivamente, son activas en IR y Raman. Kovner (7) da para la 9b, $1160 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$. Varsanyi (42) da los intervalos: 19a, $1050-1110 \text{ cm}^{-1}$ y 19b, $1150-1170 \text{ cm}^{-1}$.

Para el ácido 2,3 dimetilbenzoico hemos hecho la siguiente asignación: 9a, 1095 cm^{-1} en IR, 1103 cm^{-1} en Raman y 9b, 1179 cm^{-1} en IR, 1189 cm^{-1} en Raman. La asignación para el ácido 2,6 dimetilbenzoico ha sido: 9a, 1082 cm^{-1} en IR, 1079 cm^{-1} en Raman y 9b, 1135 cm^{-1} en IR, 1124 cm^{-1} en Raman.

Vibraciones de esqueleto radiales

Comprende las vibraciones 1, 12 y el par vibracional 6a, 6b.

Vibraciones 1 y 12

Ambas pertenecen a la especie A_1 , siendo por tanto activas en IR y Raman polarizadas. Ambas aparecen a menos de 1000 cm^{-1} , y si admitimos el convenio de que en la vibración 12 el triángulo de la estrella de David que oscila es el que soporta menor número de sustituyentes, a la vibración 12 le corresponde mayor frecuencia que a la 1. Bentley (59) da para alquilbencenos en IR los siguientes intervalos: 1, $530-540 \text{ cm}^{-1}$; 12, $640-660 \text{ cm}^{-1}$. Kovner (7) da 1, $652 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ y 12, $815 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$. Varsanyi (42) da los siguientes intervalos: 1, $600-700 \text{ cm}^{-1}$; 12, $700-840 \text{ cm}^{-1}$. Son de intensidad variable y participan en múltiples acoplamientos.

Para el ácido 2,3 dimetilbenzoico hemos realizado la siguiente asignación: 1, 625 cm^{-1} en IR, 625 cm^{-1} en Raman y 12, 734 cm^{-1} en IR, 728 cm^{-1} en Raman; para el ácido 2,6 dimetilbenzoico: 1, 721 cm^{-1} en IR, 724 cm^{-1} en Raman y 12, 787 cm^{-1} en IR, 799 cm^{-1} en Raman.

Par vibracional 6a, 6b

De la especie A_1 y B_2 , respectivamente, ambas son activas en IR y Raman. Existen pocos datos. Kovner (7) da 6a, $400-500 \text{ cm}^{-1}$ y 6b, $500-530 \text{ cm}^{-1}$ que coinciden con los intervalos dados por Varsanyi (42): 6a, $400-490 \text{ cm}^{-1}$; 6b, $500-540 \text{ cm}^{-1}$.

Para el ácido 2,3 dimetilbenzoico las hemos asignado: 6a, 415 cm^{-1} en IR, 412 cm^{-1} en Raman y 6b, 506 cm^{-1} en IR, 510 cm^{-1} en Raman; para el ácido 2,6 dimetilbenzoico la asignación ha sido: 6a, 512 cm^{-1} en IR, 512 cm^{-1} en Raman y 6b, 523 cm^{-1} en IR.

Vibraciones de tensión CX

Comprende las vibraciones 7b, 13 y 20a

La 7b es de la especie B_2 , en tanto que la 13 y 20a son de la especie A_1 , Raman polarizadas. McMurry (66) da para la 20a el intervalo $1240-1260 \text{ cm}^{-1}$. Kovner (7) da los siguientes intervalos: 7b, $1074 \pm 13 \text{ cm}^{-1}$; 13, $1270 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ y 20a (7a para Kovner) $1190 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$. Varsanyi (42) da: 7b, $890-960 \text{ cm}^{-1}$; 13, $1190-1200 \text{ cm}^{-1}$ y 20a, $1240-1250 \text{ cm}^{-1}$. Como puede apreciarse existen discrepancias que debe ser atribuidas a que se haya cambiado la notación.

Para el ácido 2,3 dimetilbenzoico hemos realizado la siguiente asignación: 7b, 925 cm^{-1} en IR, 922 cm^{-1} en Raman; 13, 1205 cm^{-1} en IR, 1210 cm^{-1} en Raman y 20a, 1265 cm^{-1} en IR, 1262 cm^{-1} en Raman. La asignación que damos para el ácido 2,6 dimetilbenzoico es: 7b, 998 cm^{-1} en IR, 1000 cm^{-1} en Raman; 13, 1173 cm^{-1} en IR, 1166 cm^{-1} en Raman y 20a, 1250 cm^{-1} en IR, 1251 cm^{-1} en Raman.

Vibraciones de tensión CH

Comprende las vibraciones 2, 7a y 20b.

Las vibraciones 2 y 7a son de la especie A_1 , en tanto que la 20b es de la especie B_2 . Todas aparecen en el espectro por encima de los 3000 cm^{-1} , son fuertes en IR, incrementando su intensidad y frecuencia con la electronegatividad de los sustituyentes. Varsanyi (42) da los siguientes intervalos: 2, $3030-3090 \text{ cm}^{-1}$; 7a, $3000-3050 \text{ cm}^{-1}$ y 20b, $3010-3080 \text{ cm}^{-1}$.

Para el ácido 2,3 dimetilbenzoico hemos hecho la siguiente asignación: 2, 3110 cm^{-1} , 7a, 3090 cm^{-1} y 20b, 3069 cm^{-1} todas en el espectro Raman. La asignación para el ácido 2,6 dimetilbenzoico es: 2, 3080 cm^{-1} , 7a, 3049 cm^{-1} y 20b, 3014 cm^{-1} todas medidas en Raman. Para el 2,6 dimetilbenzoato potásico hemos podido medir dos bandas a 3015 cm^{-1} y 3060 cm^{-1} en el espectro IR que correspondrían, respectivamente, a la vibración 20b y 2(7a).

Vibraciones de esqueleto fuera del plano

Comprende las vibraciones 4, 16a y 16b.

Vibración 4

De la especie B_1 es activa en IR y Raman. Shimanouchi (71) calcula para ella 998 cm^{-1} . Kovner (7) da $724 + 13 \text{ cm}^{-1}$ en el espectro IR. Varsanyi (42) da $670-730 \text{ cm}^{-1}$.

Para el ácido 2,3 dimetilbenzoico la hemos asignado a 698 cm^{-1} en IR, 702 cm^{-1} en Raman, en tanto que para el ácido 2,6 dimetilbenzoico lo hemos hecho a 771 cm^{-1} en IR, 783 cm^{-1} en Raman.

Par vibracional 16a, 16b

Pertenecen a la especie A_2 y B_1 respectivamente, siendo la 16a prohibida en IR para el grupo C_{2v} . Bogomolov (70) mediante cálculo de coordenadas normales da: 16a, 482 cm^{-1} , 16b (5 para él), 478 cm^{-1} para el 1,2,3 trimetilbenzeno. Shimanouchi (71) calcula para la 16b, 469 cm^{-1} en trisustitución vecinal. Bentley (59) da para ambas componentes el intervalo $530-540 \text{ cm}^{-1}$ y posteriormente para la 16b, $535-570 \text{ cm}^{-1}$ (48). Kovner (7) da: 16a, $482 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ y 16b (5), $482 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$. Varsanyi (42) da: 16a, $490-560 \text{ cm}^{-1}$ y 16b, $530-570 \text{ cm}^{-1}$. Como se puede ver no existe unanimidad para asignar la 16b.

Para el ácido 2,3 dimetilbenzoico la asignación que proponemos es: 16a, 16b, 474 cm^{-1} en IR, 476 cm^{-1} y 484 cm^{-1} en Raman, ambas débiles; para el ácido 2,6 dimetilbenzoico la asignación que proponemos es: 16a, 382 cm^{-1} en IR, 393 cm^{-1} en Raman y 16b, 418 cm^{-1} en IR.

Vibraciones CX fuera del plano

Comprende las vibraciones 10b, 17a y 17b.

Las vibraciones 10b y 17b son de la especie B_1 , en tanto que la 17a es de la especie A_2 , activa solamente en Raman. Bogomolov (70) mediante cálculo de coordenadas normales da para ellas las frecuencias 133, 224 y 240 cm^{-1} para el hemimelitol (1,2,3 trimetilbenceno), que pueden asignarse a las especies B_1 , A_2 y B_1 , respectivamente, es decir a 17b, 17a y 10b. Kovner (7) da: 10b, $770 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$; 17a, $893 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$ y 17b, $988 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$. Varsanyi (42) da: 10b, $210-280 \text{ cm}^{-1}$; 17a, $140-240 \text{ cm}^{-1}$ y 17b, $80-150 \text{ cm}^{-1}$. La discrepancia entre las frecuencias de Kovner y Varsanyi es debida a que para Kovner las vibraciones CX fuera del plano son las CH fuera del plano para nosotros.

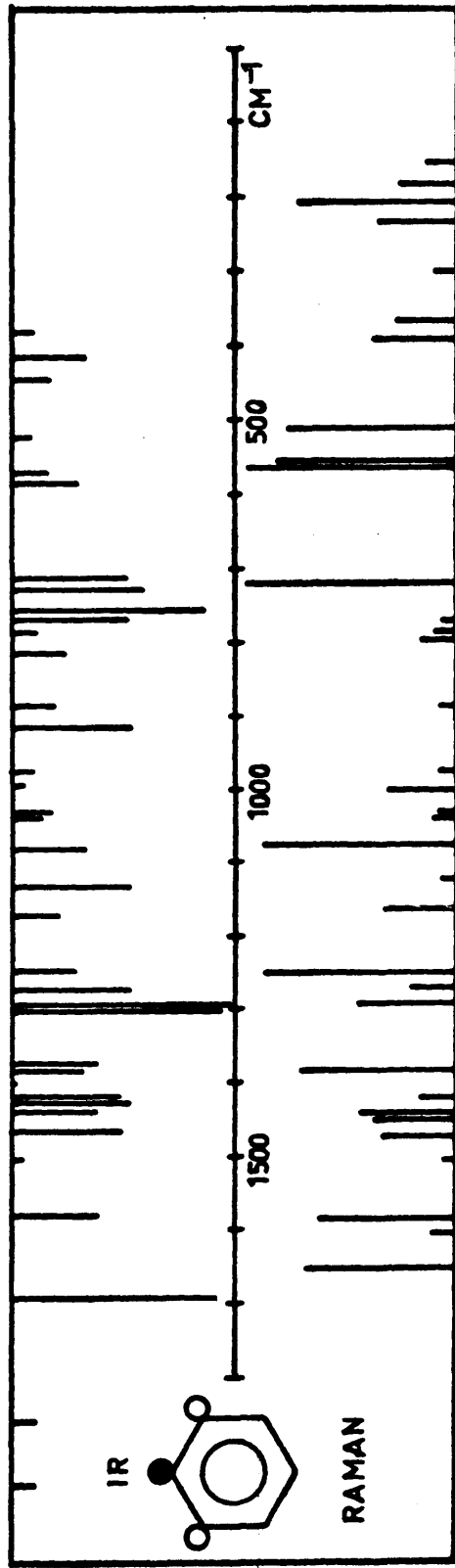
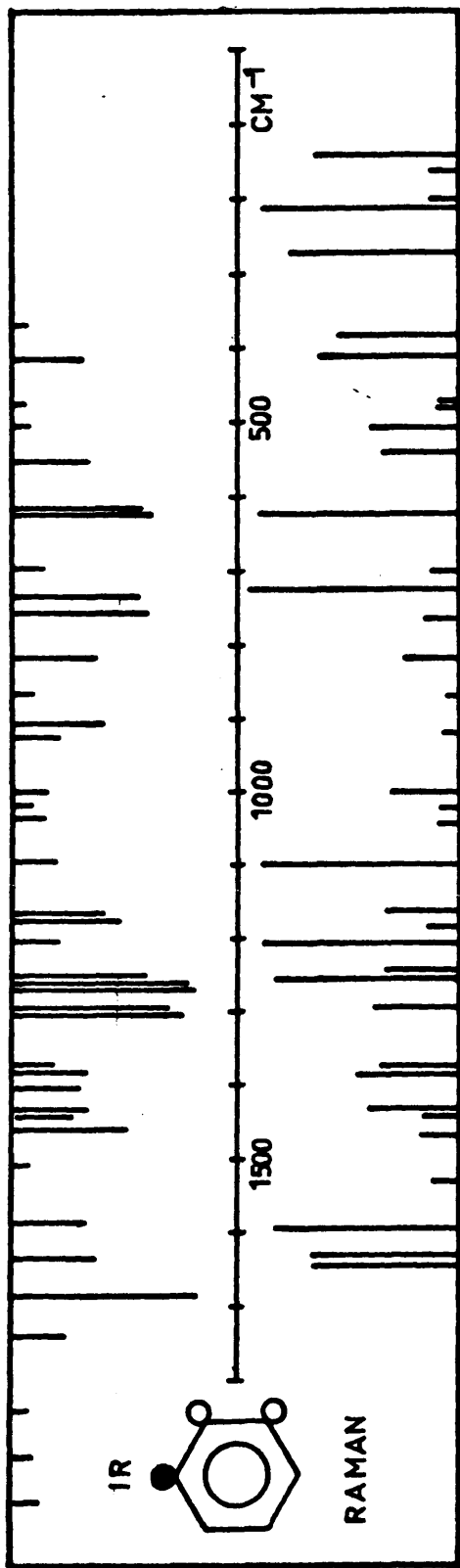
Para el ácido 2,3 dimetilbenzoico las hemos asignado a: 10b, 275 cm^{-1} en Raman; 17a, 202 cm^{-1} en Raman y 17b, 142 cm^{-1} también en Raman; para el ácido 2,6 dimetilbenzoico: 10b, 233 cm^{-1} en Raman; 17a, 192 cm^{-1} en Raman y 17b, $156? \text{ cm}^{-1}$ también en Raman.

Vibraciones CH fuera del plano

Comprende las vibraciones 5, 10a y 11

Las vibraciones 5 y 11 son B_1 y la 10a es de la especie A_2 , inactiva en IR, Whiffen (64) da: 5, $\sim 900 \text{ cm}^{-1}$; 10a, 850 cm^{-1} y 11, $761-766 \text{ cm}^{-1}$ para 1,2,3 trimetilbenceno. Varsanyi (42) da: 5, $950-990 \text{ cm}^{-1}$; 10a, $890-930 \text{ cm}^{-1}$ y 11, $750-835 \text{ cm}^{-1}$.

Para el ácido 2,3 dimetilbenzoico hemos realizado la siguiente asignación: 5, 1000 cm^{-1} en IR, 1002 cm^{-1} en Raman; 10a, 867 cm^{-1} en IR, 871 cm^{-1} en Raman y 11, 756 cm^{-1} en IR, 765 cm^{-1} en Raman; para el 2,6 dimetilbenzoico la asignación ha sido la siguiente: 5, 976 cm^{-1} en IR, 975 cm^{-1} en Raman; 10a, 888 cm^{-1} en IR hombro de la $\gamma(\text{OH})$, 886 cm^{-1} en Raman y 11, 756 cm^{-1} en IR, 770 cm^{-1} en Raman.



Un esquema de la especie y carácter para las vibraciones del anillo en trisustitución vecinal se da en la Tabla 17 (Grupo C_{2v}).

b) Vibraciones de los sustituyentes

Vibraciones del grupo carboxilo

Asignación	Acido 2,3 dimetilbenzoico		Acido 2,6 dimetilbenzoico	
	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
ν (OH)	3200-2300	-	3200-2300	-
ν_{as} (C=O)	1685	-	1691	-
ν_s (C=O)	-	1646	-	1652
δ (OH)	1403	-	1425	1423
ν (C-O)	1270	-	1299	-
γ (OH)	907	-	917	-
Γ (COOH)	817	820	814	-
Δ_s (COOH)	623	-	587	567
Δ_{as} (COOH)	551	542	574	555
t (COOH)	-	-	-	-

Para el ácido 2,3 dimetilbenzoico aparece una banda fuerte a 1304 cm⁻¹ en el espectro IR que hemos asignado a la combinación δ (OH) y ν (C-O).

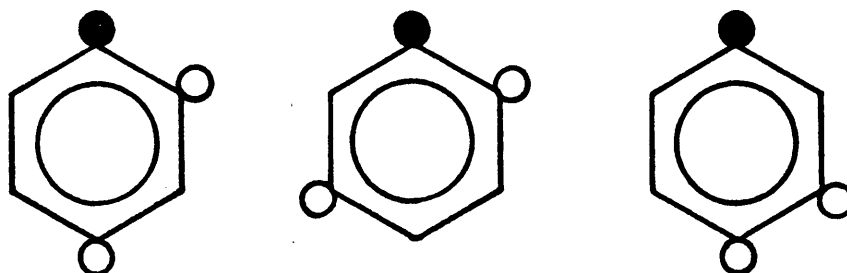
Vibraciones de los grupos metilo

Asignación	Acido 2,3 dimetilbenzoico		Acido 2,6 dimetilbenzoico	
	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	-	2985	-	2976
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	2965	2962	2950 *	2936
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	-	2930	2920 *	-
$\nu_s(\text{CH}_3)$	-	2875	2855 *	2881
$\nu_s(\text{CH}_3)$	-	-	-	2862
$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	1442	1440	1438 *	1450
$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	1434	1434	1430 *	1442
$\delta_s(\text{CH}_3)$	1383	1388	1385	1384
$\delta_s(\text{CH}_3)$	1375	1375	1380	-
$r(\text{CH}_3)$	1036	1045	1039	1040
$r(\text{CH}_3)$	1020	1025	1033	1033
$t(\text{CH}_3)$	-	-	-	-

(*) frecuencias medidas en el 2,6 dimetilbenzoato potásico.

Las Tablas con la asignación de frecuencias para ambos ácidos se dan al final de esta parte IV.5. (Tablas 19 y 20).

IV.5.3. Acidos 2,4 dimetilbenzoico; 2,5 dimetilbenzoico y 3,4 dimetilbenzoico



Grupo: C_s ; N° de átomos: 21

N° de vibraciones normales: $3N-6 = 57$

Distribución de las vibraciones normales en especies de simetría:

$$C_s \quad 37A' + 20A''$$

En toda la discusión posterior los sustituyentes los suponemos colocados en las posiciones 2,3,5 (figura 2). Esta colocación de los sustituyentes se basa en el hecho de que las vibraciones CX están acopladas en mayor o menor grado con varias vibraciones del anillo, entre las que existen algunas tales que, para las correspondientes vibraciones del benceno las amplitudes de los átomos de C en posición 1 y 4 son cero. Varsanyi (42) pág. 155.

a) Vibraciones del anillo

Vibraciones tangenciales de esqueleto

Par vibracional 8a, 8b

Ambas componentes son de la especie A' , activas en IR y Raman. Varsanyi (42) cree que la 8a debe poseer menor frecuencia que la 8b, aunque el análisis de coordenadas normales llevado a cabo por Scherer (13) no aclara nada so

bre este punto. McMurry (66) da para la 8b el intervalo $1617-1620 \text{ cm}^{-1}$. Kovner (7) da para trisustitución asimétrica los intervalos 8a, $1577 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$ y 8b, $1616 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$. Varsanyi (42) da: 8a, $1560-1610 \text{ cm}^{-1}$ y 8b, $1571-1642 \text{ cm}^{-1}$.

Para estos ácidos hemos realizado la siguiente asignación:

ac. 2,4 dimetilbenzoico	8a, 1567 cm^{-1} en IR, 1582 cm^{-1} en Raman
	8b, 1611 cm^{-1} en IR, 1621 cm^{-1} en Raman
ac. 2,5 dimetilbenzoico	8a, 1570 cm^{-1} en IR, 1581 cm^{-1} en Raman
	8b, 1614 cm^{-1} en IR, 1624 cm^{-1} en Raman
ac. 3,4 dimetilbenzoico	8a, 1576 cm^{-1} en IR, 1587 cm^{-1} en Raman
	8b, 1612 cm^{-1} en IR, 1621 cm^{-1} en Raman

valores todos perfectamente concordantes.

Par vibracional 19a, 19b

De la especie A'. Varsanyi (42) piensa que la 19b aparece a mayor frecuencia que la 19a. Kovner (7) da: 19a, $1456 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ y 19b, $1510 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$ en el espectro IR. Varsanyi da: 19a, $1370-1450 \text{ cm}^{-1}$ y 19b, $1460-1530 \text{ cm}^{-1}$.

Para el ácido 2,4 dimetilbenzoico hemos realizado la siguiente asignación: 19a, 1460 cm^{-1} en IR, 1468 cm^{-1} en Raman y 19b, 1503 cm^{-1} en IR, 1509 cm^{-1} en Raman; para el ácido 2,5 dimetilbenzoico: 19a, 1459 cm^{-1} en IR, 1460 cm^{-1} en Raman y 19b, 1504 cm^{-1} en IR, 1518 cm^{-1} en Raman; para el ácido 3,4 dimetilbenzoico: 19a, 1460 cm^{-1} en IR, 1462 cm^{-1} en Raman y 19b, 1502 cm^{-1} en IR, 1503 cm^{-1} en Raman.

Vibración 14

De la especie A'. Sólo existen datos esporádicos. Varsanyi (42) da el intervalo 1240-1290 cm^{-1} y Kovner (7) da: $1330 \pm 12 \text{ cm}^{-1}$, que debe corresponder a la vibración 3 de Varsanyi.

La asignación que hemos realizado es la siguiente: ácido 2,4 dimetilbenzoico: 1270 cm^{-1} en IR, 1272 cm^{-1} en Raman; ácido 2,5 dimetilbenzoico: 1268 cm^{-1} en IR, 1272 cm^{-1} en Raman y ácido 3,4 dimetilbenzoico: 1268 cm^{-1} en IR, 1272 cm^{-1} en Raman. En todos los casos se encuentra solapada con la banda correspondiente a $\nu(\text{C-O})$.

Vibraciones de flexión CX en el plano

Comprende las vibraciones 9a, 9b y 18a.

Par vibracional 9a, 9b

Son de la especie A', activas en IR y Raman. Se muestran las formas vibracionales siguientes:



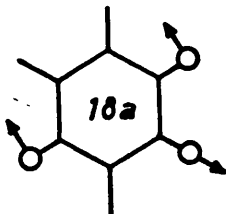
Kovner (7) da: 9a, 200-350 cm^{-1} y 9b, 300-400 cm^{-1} que coinciden con las de Varsanyi (42) que da: 9a, 250-350 cm^{-1} y 9b, 300-390 cm^{-1} .

Para nuestros ácidos hemos hecho la siguiente asignación: ácido 2,4 dimetilbenzoico: 9a, 382 cm^{-1} y 9b, 404 cm^{-1} ; ácido 2,5 dimetilbenzoico: 9a, 377 cm^{-1} y 9b, 417 cm^{-1} ; ácido 3,4 dimetilbenzoico: 9a, 381 cm^{-1} y 9b, 401 cm^{-1} , frecuencias medidas en sus respectivos espectros Ra-

man.

Vibración 18a

De la especie A'. Scherer (69) da la siguiente forma vibracional:



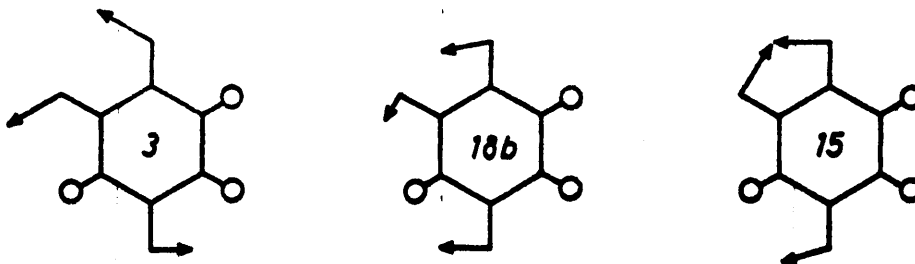
Varsanyi (42) da: $210-290 \text{ cm}^{-1}$. Kovner (7) da: $180-250 \text{ cm}^{-1}$, aunque la identifica con la vibración 15.

La asignación realizada por nosotros es la siguiente: ácido 2,4 dimetilbenzoico 228 cm^{-1} ; ácido 2,5 dimetilbenzoico 243 cm^{-1} y ácido 3,4 dimetilbenzoico 218 cm^{-1} medidos todos en los correspondientes espectros Raman.

Vibraciones de flexión CH en el plano

Comprende las vibraciones 3, 15 y 18b.

Todas son de la especie A' y, según Scherer (69), tiene la forma:



McMurry (66) da para la 15: $1145-1165 \text{ cm}^{-1}$ en el espectro IR de triquilbenzenos. Kovner (7) da: 3, $1283 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$ en Raman; 18a (15 para nosotros), $1127 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ y 18b, $929 \pm 12 \text{ cm}^{-1}$, ambos en IR. Varsanyi (42) da: 3, $1260-1305$

cm^{-1} ; 15, 1140-1170 cm^{-1} y 18b, 1070-1120 cm^{-1} .

Nuestra asignación es la siguiente: ácido 2,4 dimetilbenzoico: 3, 1298 cm^{-1} en IR, 1300 cm^{-1} en Raman; 15, 1158 cm^{-1} en IR, 1169 cm^{-1} en Raman y 18b, 1089 cm^{-1} en IR, 1099 cm^{-1} en Raman; ácido 2,5 dimetilbenzoico: 3, 1290 cm^{-1} en IR, 1296 cm^{-1} en Raman; 15, 1160 cm^{-1} en IR, 1167 cm^{-1} en Raman y 18b, 1086 cm^{-1} en IR, 1093 cm^{-1} en Raman. Finalmente para el ácido 3,4 dimetilbenzoico la asignación que hemos hecho es: 3, 1300 cm^{-1} en IR, 1296 cm^{-1} en Raman; 15, 1144 cm^{-1} en IR, 1158 cm^{-1} en Raman y 18b, 1108 cm^{-1} en IR, 1115 cm^{-1} en Raman.

Vibraciones de esqueleto radiales

Comprende las vibraciones 1, 12 y el par vibracional 6a, 6b.

Vibraciones 1 y 12

Ambas son de la especie A' y como ya hemos dicho para la trisustitución vecinal se admite que la de mayor frecuencia es la 12. Aleksanian (46) da para la 1, $548 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$ en Raman. Kovner (7) da para la 1, $738 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ también en Raman. Varsanyi (42) da: 1, 500-600 cm^{-1} y 12, 700-840 cm^{-1} . Es probable que Kovner considere las vibraciones al revés que Varsanyi.

Para ambas hemos realizado la siguiente asignación: ácido 2,4 dimetilbenzoico: 1, 605 cm^{-1} en IR, 610 cm^{-1} en Raman y 12, 772 cm^{-1} en IR, 772 cm^{-1} en Raman; ácido 2,5 dimetilbenzoico: 1, 684 cm^{-1} en IR, 686 cm^{-1} en Raman y 12, 772 cm^{-1} en IR, 765 cm^{-1} en Raman; ácido 3,4 dimetilbenzoico: 1, 634 cm^{-1} en IR, 633 cm^{-1} en Raman y 12, 767 cm^{-1} en IR, 747 cm^{-1} en Raman.

Par degenerado 6a, 6b

De la especie A'. Kovner (7) da: 6a, $548 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$ en Raman y 6b, $430-490 \text{ cm}^{-1}$. Varsanyi (42) da: 6a, $450-540 \text{ cm}^{-1}$ y 6b, $400-480 \text{ cm}^{-1}$ que en este caso coinciden.

La asignación realizada ha sido:

ac. 2,4 dimetilbenzoico	6a, 548 cm^{-1} en IR, 544 cm^{-1} en Raman
	6b, 423 cm^{-1} en IR
ac. 2,5 dimetilbenzoico	6a, 549 cm^{-1} en IR, 545 cm^{-1} en Raman
	6b, $386? \text{ cm}^{-1}$ en IR, 380 cm^{-1} en Raman
ac. 3,4 dimetilbenzoico	6a, 532 cm^{-1} en IR, 537 cm^{-1} en Raman
	6b, 416 cm^{-1} en IR

Vibraciones de tensión CX

Comprende las vibraciones 7a, 7b y 13.

Par vibracional 7a, 7b

De la especie A'. Varsanyi (42) da: 7a, $1240-1310 \text{ cm}^{-1}$ y 7b, $880-970 \text{ cm}^{-1}$. Kovner (7) da: 7a, $1245 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ en Raman y 7b, $1151 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$ en IR.

Para nuestros ácidos hemos hecho la siguiente asignación: ácido 2,4 dimetilbenzoico: 7a, 1234 cm^{-1} en IR, 1241 cm^{-1} en Raman y 7b, 966 cm^{-1} en IR, 964 cm^{-1} en Raman; ácido 2,5 dimetilbenzoico: 7a, 1212 cm^{-1} en IR, 1214 cm^{-1} en Raman y 7b, 912 cm^{-1} en IR, 913 cm^{-1} en Raman; ácido 3,4 dimetilbenzoico: 7a, 1225 cm^{-1} en IR, 1229 cm^{-1} en Raman y 7b, 997 cm^{-1} en IR, 1001 cm^{-1} en Raman.

Vibración 13

De la especie A'. McMurry (66) da: 1195-1220 cm^{-1} , para trialquilbencenos. Kovner (7) da $1210 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$ y Varsanyi (42), 1100-1210 cm^{-1} .

Para el ácido 2,4 dimetilbenzoico la hemos asignado a 1175 cm^{-1} en IR, 1178 cm^{-1} en Raman; para el ácido 2,5 dimetilbenzoico 1199 cm^{-1} en IR, 1196 cm^{-1} en Raman y finalmente para el ácido 3,4 dimetilbenzoico 1190 cm^{-1} en IR, 1200 cm^{-1} en Raman.

Vibraciones de tensión CH

Comprende las vibraciones 2, 20a y 20b. Aparecen todas por encima de 3000 cm^{-1} . Varsanyi (42) da: 2, 3040-3100 cm^{-1} , 20a, 3080-3120 cm^{-1} y 20b 3000-3070 cm^{-1} .

La asignación realizada por nosotros es la siguiente: ácido 2,4 dimetilbenzoico: 2, 3089 cm^{-1} ; 20a, 3044 cm^{-1} y 20b, 3030 cm^{-1} ; ácido 2,5 dimetilbenzoico: 2, 3076 cm^{-1} ; 20a, 3061 cm^{-1} y 20b, 3045 cm^{-1} ; ácido 3,4 dimetilbenzoico: 2, 3092 cm^{-1} ; 20a, 3052 cm^{-1} y 20b (?) frecuencias medidas en sus respectivos espectros Raman.

Vibraciones de esqueleto fuera del plano

Comprende las vibraciones 4, 16a y 16b. Todas son de la especie A", activas en IR y Raman. La vibración 4 aparece según Kovner (7) a $706 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$ y según Varsanyi (42) aparece en el intervalo 680-740 cm^{-1} .

El par vibracional 16a, 16b aparece según Bentley (59), para trialquilbencenos: 16a, 530-590 cm^{-1} y 16b, 430-440 cm^{-1} . Bentley en un trabajo posterior amplía el intervalo de la 16b 428-476 cm^{-1} . Varsanyi (42) da: 16a, 470-620 cm^{-1} y 16b, 420-480 cm^{-1}

La asignación que hemos realizado es la siguiente: ácido 2,4 dimetilbenzoico: 4, 727 cm^{-1} en IR, 731 cm^{-1} en Raman; 16a, 578 cm^{-1} en IR, 573 cm^{-1} en Raman y 16b, 443 cm^{-1} en IR; ácido 2,5 dimetilbenzoico: 4, 747 cm^{-1} en IR, 746 cm^{-1} en Raman; 16a, 476 cm^{-1} en IR, 488 cm^{-1} en Raman y 16b, 348 cm^{-1} en IR; ácido 3,4 dimetilbenzoico: 4, 744 cm^{-1} en IR; 16a, 520? cm^{-1} en IR, 518 cm^{-1} en Raman y 16b, 436 cm^{-1} en IR, 440 cm^{-1} en Raman.

Vibraciones CX fuera del plano

Comprende las vibraciones 10b, 17a y 17b. Todas de la especie A". Varsanyi (42) da los intervalos; 10b, 150-190 cm^{-1} ; 17a, 140-170 cm^{-1} y 17b, 160-240 cm^{-1} . Kovner (7) da: 180-250 cm^{-1} , 150-220 cm^{-1} y 240-300 cm^{-1} , respectivamente.

Para estas vibraciones la asignación que proponemos es la siguiente: ácido 2,4 dimetilbenzoico: 10b, 290 cm^{-1} ; 17a, (?) y 17b (?); ácido 2,5 dimetilbenzoico: 10b, 323 cm^{-1} ; 17a, 149 cm^{-1} y 17b, 190 cm^{-1} ; ácido 3,4 dimetilbenzoico: 10b, 301 cm^{-1} ; 17a, 148 cm^{-1} y 17b (?), frecuencias medidas en sus espectros Raman. La baja frecuencia de estas vibraciones que no nos permite disponer de datos IR hace que la asignación realizada sea pobre.

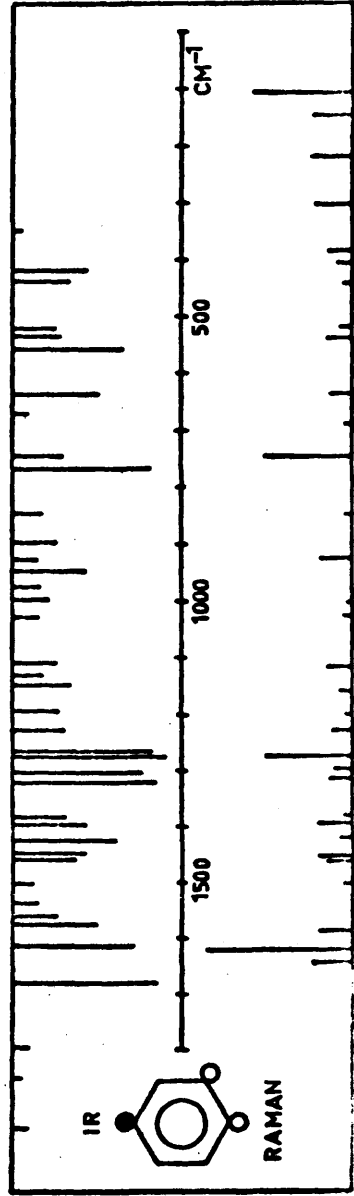
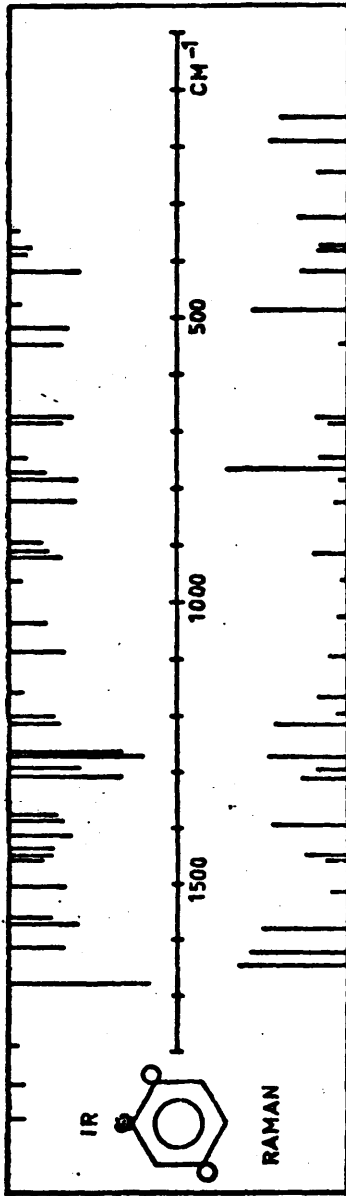
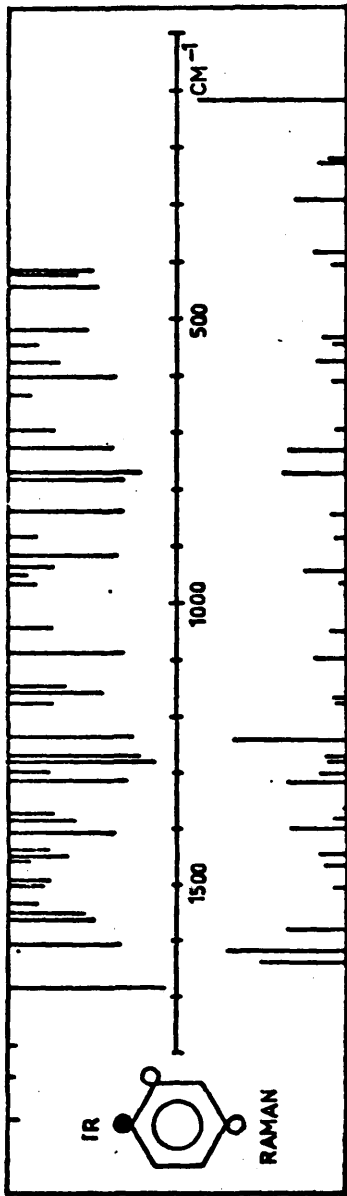
Vibraciones CH fuera del plano

Comprende las vibraciones 5, 10a y 11. De la especie A". Varsanyi (42) da: 5, 930-960 cm^{-1} ; 10a, 930-943 cm^{-1} y 11, 806-816 cm^{-1} . Kovner (7) da: 967 \pm 7 cm^{-1} , 870 \pm 5 cm^{-1} y 819 \pm 11 cm^{-1} , respectivamente.

Para nuestros compuestos la asignación hecha es: ácido 2,4 dimetilbenzoico: 5, 884 cm^{-1} en IR, 886 cm^{-1} en Raman; 10a, 936 cm^{-1} en IR, 942 cm^{-1} en Raman y 11, 783 cm^{-1} en IR; ácido 2,5 dimetilbenzoico: 5, 896 cm^{-1} en IR;

10a, 961 cm^{-1} en IR, 960 cm^{-1} en Raman y 11, 784 cm^{-1} en IR, 785 cm^{-1} en Raman; ácido 3,4 dimetilbenzoico: 10a, 972 cm^{-1} en IR; 5, 926 cm^{-1} en IR, 926 cm^{-1} en Raman y 11, 896 cm^{-1} en IR.

La especie y el carácter de las vibraciones normales del anillo para trisustitución asimétrica se dan en la Tabla 17 (Grupo C_s).



b) Vibraciones de los sustituyentes
=====

Vibraciones del grupo carboxilo

Asignación	Acido 2,4 dimetilbenzoico		Acido 2,5 dimetilbenzoico		Acido 3,4 dimetilbenzoico	
	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
ν (OH)	3200-2300	-	3200-2300	-	3200-2300	-
ν_{as} (C=O)	1687	-	1680	-	1680	-
ν_s (C=O)	-	1641	-	1649	-	1643
δ (OH)	1405	1401	1414	-	1425	1420
ν (C-O)	1280	1280	1272	-	1273	-
γ (OH)	913	-	922	-	948	-
Γ (COOH)	839	844	822	824	845	849
Δ_s (COOH)	693	696	677	675	670	690
Δ_{as} (COOH)	520	533	514	-	559	-
t (COOH)	-	-	-	-	-	-

Para los tres aparece una banda fuerte en el espectro IR a 1314 cm⁻¹, 1309 cm⁻¹ y 1320 cm⁻¹, respectivamente, que hemos asignado a una combinación de ν (CO) y δ (OH).

Vibraciones de los grupos metilo

Para los grupos metilo hemos realizado la siguiente asignación:

Asignación	Acido 2,4 dimetilbenzoico		Acido 2,5 dimetilbenzoico		Acido 3,4 dimetilbenzoico	
	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
$\nu_{as} (CH_3)$	-	2996	2980 *	2982	2990 *	2990
$\nu_{as} (CH_3)$	2983 *	2977	2972	2972	2968	2972
$\nu_{as} (CH_3)$	2945 *	2940	2947 *	2937	2940 *	2945
$\nu_{as} (CH_3)$	2920 *	2928	2913	-	2920	2923
$\nu_s (CH_3)$	2870	-	2880 *	2877	2875 *	-
$\nu_s (CH_3)$	2810	-	2856 *	2867	2860	-
$\delta_{as} (CH_3)$	1451	1447	1451	1450	1446	1453
$\delta_{as} (CH_3)$	1437	-	1435	-	-	-
$\delta_s (CH_3)$	1384	1382	1385	1393	1395	1393
$\delta_s (CH_3)$	1376	-	1378	-	1380	1379
r(CH ₃)	1041	1050	1037	1023	1027	1026
r(CH ₃)	1032 *	-	-	-	-	-
t(CH ₃)	-	117 ?	-	-	-	104 ?
t(CH ₃)	-	-	-	-	-	-

(*) frecuencias medias en los espectros IR de las correspondientes sales potásicas.

La asignación realizada para estos compuestos se da en las Tablas 21, 22 y 23.

TABLA 18

Asignación de frecuencias para el ácido 3,5 dimetilbenzoico

Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
2, A ₁	-	3070 d	ν _s (C=O)	-	1640 f
20a, 20b	~3020 da	3026 m	8a, 8b	1607 f	1621 mf
ν _{as} (CH ₃)	2920 da	2928 f	2x11	1532 d	1553 d
ν _s (CH ₃)	~2860 da	2873 d	δ _{as} (CH ₃)	1460 m	-
1417+1309	~2712 da	2739 d	δ _{as} (CH ₃)	1453 h	1449 d
2x1309	2610 da	2625 d	19a, A ₁	1430 h	1420 md
1309+1243	2540 da	-	δ (OH)	1417 mf	-
2x10a	1810 md	-	δ _s (CH ₃)	1374 m	1387 m
	1794 md	-	13, A ₁	1314 f	1316 mf
17b+10a	1781 md	-	δ (OH), ν(C-O)	1309 mf	-
2x17b	1739 d	-	14, B ₂	1290 h	1294 h
ν _{as} (C=O)	1684 mf	-	3, B ₂	1270 d	1283 h

TABLA 18 (continuación)

Asignación de frecuencias para el ácido 3,5 dimetilbenzoico

Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
ν (C-O)	1243 m,f	1251 d		689 md	-
7a,7b?	1200 d	1210 md	4, B ₁	674 f	680 md
18b, B ₂	1163 d	-	Δ_{as} (COOH)	572 m	-
18a, A ₁	1119 d	1134 d	1, A ₁	540 d	553 mf
r (CH ₃)	1037 a	1040 d	6b, B ₂	516 h	520 d
12, A ₁	999 d	1008 f	6a, A ₁	500 m	503 m
γ (OH)	929 d	-	16a, 16b?	473 d	-
10a, A ₂	905 h	917 d	15, B ₂	416 f	422 m
17b, B ₁	871 f	880 d		-	389 d
Γ (COOH)	818 a	-	9b, B ₂	-	277 m
11, B ₁	765 f	775 d	9a, A ₁	-	229 f
Δ_B (COOH)	724 f	713 m	5, B ₁	-	175 d

TABLA 19

Asignación de frecuencias para el ácido 2,3 dimetilbenzoico

Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
2, A ₁	-	3110 m	2x7b	1840 d	-
7a, A ₁	-	3090 m	2x10a	1740 h	-
20b, B ₂	~3060 da	3069 d	ν _{as} (C=O)	1685 mf	-
	-	3043 d	ν _s (C=O)	-	1646 f
	~3010 da	3017 d	8b, B ₂	1635 h	1634 f
ν _{as} (CH ₃)	-	2985 d	8a, A ₁	1584 m	1594 f
ν _{as} (CH ₃)	~2965 da	2962 d	19b, B ₂	1510 d	1532 d
ν _{as} (CH ₃)	-	2930 m	19a, A ₁	1460 f	1470 d
ν _s (CH ₃)	-	2875 d	δ _{as} (CH ₃)	1442 h	1440 h
2x δ (OH)	2800 da	-	δ _{as} (CH ₃)	1434 m	1434 f
	-	2735 d	δ (OH)	1403 m	-
	2630 da	-	δ _s (CH ₃)	1383 m	1388 f
	-	2098 m	δ _s (CH ₃)	1375 h	1375 m
	1965 d	-	ν (CO), δ (OH)	1304 mf	-
	1903 d	-	14, B ₂	1299 mf	1298 m

TABLA 19 (continuación)

Asignación de frecuencias para el ácido 2,3 dimetilbenzoico

Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
v (C-O)	1270 mf	-	11, B ₁	756 f	765 d
20a, A ₁	1265 mf	1262 mf	12, A ₁	734 f	728 mf
3, B ₂	1251 f	1250 h	4, B ₁	698 d	702 d
13, A ₁	1205 m	1210 mf	1, A ₁	625 f	625 mf
9b, B ₂	1179 m	1189 m	Δ _s (COOH)	623 f	-
	1170 m	1166 m	Δ _{as} (COOH)	551 f	542 m
9a, A ₁	1095 m	1103 mf	6b, B ₂	506 d	510 m
r (CH ₃)	1036 d	1045 md	16a, 16b	474 a	482 d
r (CH ₃)	1020 d	1025 md	6a, A ₁	415 m	412 f
5, B ₁	1000 d	1002 m	18b, B ₂	370 d	384 m
7b, B ₂	925 m	922 d	10b, B ₁	-	275 f
γ (OH)	907 f	-	18a, A ₁	-	215 mf
10a, A ₂	867 d	872 md	17a, A ₂	-	202 h
r (COOH)	817 m	820 m	15?, B ₂	-	169 h
			17b, B ₁	-	142 h

TABLA 20

Asignación de frecuencias para el ácido 2,6 dimetilbenzoico

Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
2, A ₁	~3070 da	3080 m	ν_s (C=O)	-	1652 f
7a, A ₁	-	3049 m	8b, B ₂	1598 m	1605 h
20b, B ₂	~3020 da	3014 d	8a, A ₁	1581 h	1584 f
ν_{as} (CH ₃)	~2970 da	2976 m	19b, B ₂	1503 md	1506 md
ν_{as} (CH ₃)	~2920 da	2936 f	19a, A ₁	1466 m	1477 m
ν_s (CH ₃)	-	2881 d	δ_{as} (CH ₃)	1440 h	1450 h
ν_s (CH ₃)	~2850 da	2862 d	δ_{as} (CH ₃)	1430 m	1442 m
	-	2742 d	δ (OH)	1425 f	1423 d
δ (OH) + ν (C-O)	~2650 da	-	δ_s (CH ₃)	1385 h	1384 mf
	2560 da	-	δ_s (CH ₃)	1380 m	-
7b+9b	2092 da	-	14, B ₂	1304 mf	1293 m
2x5	1942 d	-	ν (C-O)	1299 mf	-
	1859 d	-	3, B ₂	1275 h	1273 h
ν_{as} (C=O)	1691 mf	-	20a, A ₁	1250 m	1251 mf

TABLA 20 (continuación)

Asignación de frecuencias para el ácido 2,6 dimetilbenzoico

Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
13, A ₁	1173 m	1166 m	1, A ₁	721 f	724 mf
9b, B ₂	1135 m	1124 md	Δ _s (COOH)	587 m	567 mf
9a, A ₁	1082 m	1079 mf	Δ _{as} (COOH)	574 d	555 mf
r (CH ₃)	1039 d	1040 d	6b, B ₂	523 d	-
r (CH ₃)	1033 d	1033 d	6a, A ₁	512 d	512 f
7b, B ₂	998 md	1000 m		445 m	-
5, B ₁	976 d	975 h	16b, B ₁	418 f	-
γ (OH)	917 f	-	16a, A ₂	382 d	393 m
10a, A ₂	888 h	886 md	18b, B ₂	-	368 m
r (COOH)	814 m	-		-	301 d
12, A ₁	787 m	799 d	10b, B ₁	-	233 m
4, B ₁	771 f	783 d	18a, A ₁	-	210 f
11, B ₁	756 mf	770 h	17a, A ₂	-	182 h
			15?, B ₂	-	156 h

TABLA 21

Asignación de frecuencias para el ácido 2,4 dimetilbenzoico

Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
2,A'	-	3089 d	ν_s (C=O)	-	1641 m
20a,A'	-	3044 md	8b,A'	1611 f	1621 f
20b,A'	-	3030 md	8a,A'	1567 m	1582 m
ν_{as} (CH ₃)	-	2996 md	2x11	1560 h	-
ν_{as} (CH ₃)	~2980 da	2977 md	2x12	1540 h	-
ν_{as} (CH ₃)	~2940 da	2940 m	19b,A'	1503 m	1509 d
ν_{as} (CH ₃)	-	2928 m	4+12	1496 m	-
ν_s (CH ₃)	~2870 da	-	19a,A'	1460 h	1468 d
ν_s (CH ₃)	~2810 da	-	δ_{as} (CH ₃)	1451 m	1447 m
ν (CO) + δ (OH)	~2650 da	-	δ_{as} (CH ₃)	1437 h	-
	2044 md	-	δ (OH)	1405 f	1401 m
2x10a	1922 d	-	δ_s (CH ₃)	1384 h	1382 d
5+10a	1843 md	-	δ_s (CH ₃)	1376 m	-
5+ γ (OH)	1790 md	-	ν (CO), δ (OH)	1314 mf	1319 m
ν_{as} (C=O)	1687 mf	-	3,A'	1298 h	1300 d

TABLA 21 (continuación)

Asignación de frecuencias para el ácido 2,4 dimetilbenzoico

Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
ν (C-O)	1280 mf	1280 d	12, A'	772 f	772 m
14, A'	1270 h	1272 d	4, A"	727 f	731 m
7a, A'	1234 f	1241 f	Δ_s (COOH)	693 f	696 md
13, A'	1175 m	1178 d		632 d	-
15, A'	1158 f	1169 d	1, A'	605 f	610 d
2x16a	1148 m	-	16a, A"	578 f	573 m
18b, A'	1089 m	1099 m	6a, A'	548 d	544 d
r(CH ₃)	1041 m	1050 d	Δ_{as} (COOH)	520 f	533 m
10a, A"	966 d	964 md	16b, A"	443 f	-
	952 h	-	6b, A'	423 f	-
7b, A'	936 h	942 m	9b, A'	417 h	404 d
γ (OH)	913 f	-	9a, A'	-	382 m
5, A"	884 h	886 md	10b, A"	-	290 m
r(COOH)	839 f	844 d	18a, A'	-	228 m
11, A"	783 f	-		-	220 d
			r(CH ₃)?	-	117 mf

TABLA 22

Asignación de frecuencias para el ácido 2,5 dimetilbenzoico

Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
2, A'	-	3076 d	5+10a	1856 md	-
20a, A'	-	3061 d	2x5	1789 md	-
20b, A'	~3040 da	3045 md	ν_{as} (C=O)	1680 mf	-
ν_{as} (CH ₃)	-	2982 md	ν_g (C=O)	-	1649 f
ν_{as} (CH ₃)	2972 da	2972 md	8b, A'	1614 m	1624 f
ν_{as} (CH ₃)	-	2937 m	8a, A'	1570 m	1581 f
ν_{as} (CH ₃)	2913 da	-	2x12	1560 h	-
ν_s (CH ₃)	~2875 da	2877 md	19b, A'	1504 m	1518 d
ν_s (CH ₃)	-	2867 md	19a, A'	1459 h	1460 h
1414+1309	~2800 da	-	δ_{as} (CH ₃)	1451 m	1450 m
	~2720 da	-	δ_{as} (CH ₃)	1435 m	-
	~2640 da	-	δ (OH)	1414 f	-
	2555 md	-	δ_s (CH ₃)	1385 m	1393 m
2x10a	1918 md	-	δ_s (CH ₃)	1378 m	-

TABLA 22 (continuación)

Asignación de frecuencias para el ácido 2,5 dimetilbenzoico

Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
ν (CO), δ (OH)	1309 f	1311 m	12, A'	772 m	765 mf
3, A'	1290 h	1296 h	4, A"	747 d	746 m
ν (C-O)	1272 mf	-	1, A'	684 m	686 h
14, A'	1268 f	1272 f	Δ_s (COOH)	677 m	675 m
7a, A'	1212 m	1214 f	6a, A'	549 m	545 md
13, A'	1199 h	1196 md	Δ_{as} (COOH)	514 m	-
15, A'	1160 d	1167 m	16a, A"	476 d	488 f
18b, A'	1086 m	1093 d	9b, A'	418 m	417 m
r (CH ₃)	1037 d	1023 md	6b, A'	386 d	380 d
10a, A"	961 md	960 md	9a, A'	376 d	370 d
γ (OH)	922 f	-	16b, A"	348 md	-
7b, A'	912 h	913 m	10b, A"	-	323 m
5, A"	896 m	-	18a, A'	-	243 d
Γ (COOH)	822 m	824 md	17b, A"	-	190 f
11, A"	784 m	785 md	17a, A"	-	149 m

TABLA 23

Asignación de frecuencias para el ácido 3,4 dimetilbenzoico

Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
2, A'	-	3092 md	ν_s (C=O)	-	1643 m
20a, A'	-	3052 d	8b, A'	1612 f	1621 mf
20b, A'	3020 *	-	8a, A'	1576 f	1587 d
ν_{as} (CH ₃)	-	2990 md		1560 h	-
ν_{as} (CH ₃)	2968 da	2972 md	2x12	1535 h	-
ν_{as} (CH ₃)	-	2945 md	19b, A'	1502 d	1503 md
ν_{as} (CH ₃)	2920 da	2923 d	19a, A'	1460 h	1462 d
ν_s (CH ₃)	~2860 da	-	δ_{as} (CH ₃)	1446 m	1453 d
	~2630 da	-	δ (OH)	1425 f	1420 md
	~2540 da	-	δ_s (CH ₃)	1395 m	1393 d
2x10a	1940 d	-	δ_s (CH ₃)	1380 h	1379 md
2x5	1850 md	-	ν (CO), δ (OH)	1320 mf	1312 d
2x11	1792 d	-	3, A'	1300 f	1296 d
ν_{as} (C=O)	1680 mf	-	ν (C-O)	1273 mf	-

(*) medida en el 3,4 dimetilbenzoato potásico

TABLA 23 (continuación)

Asignación de frecuencias para el ácido 3,4 dimetilbenzoico

Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
14,A'	1268 h	1272 f	4,A"	744 m	-
7a,A'	1225 m	1229 d	Δ_s (COOH)	670 d	690 md
13,A'	1190 m	1200 md	1,A'	634 m	633 d
15,A'	1144 m	1158 md	Δ_{as} (COOH)	559 f	-
	1130 h	-	6b,A'	532 d	537 d
18b,A'	1108 m	1115 d	16a,A"	520 d	518 h
r (CH ₃)	1027 d	1026 md	16b,A"	436 m	440 md
7b,A'	997 d	1001 md	6b,A'	416 m	-
10a,A"	972 h	-	9b,A'	-	401 d
γ (OH)	948 f	-	9a,A'	-	381 d
5,A"	926 h	926 d	10b,A"	-	301 d
11,A"	896 m	-	18a,A'	-	218 d
Γ (COOH)	845 m	849 md	17a,A"	-	148 d
12,A'	767 mf	747 f	r (CH ₃)?	-	104 f

IV.6. VIBRACIONES NORMALES Y SU ASIGNACION PARA LOS ACIDOS TRIMETILBENZOICOS

En nuestra aproximación a la simetría de estos compuestos los hemos clasificado en los grupos C_{2v} y C_{2v}^* , aunque estrictamente considerados sean del grupo C_s .

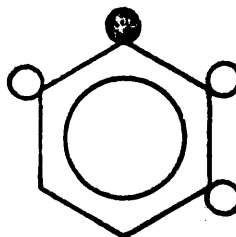
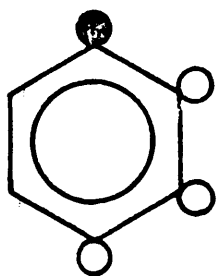
Si tenemos en cuenta la situación relativa de los cuatro sustituyentes en el anillo podemos hacer la siguiente clasificación:

1.- orto-tetrasustitución. Su simetría es C_{2v}^* , y comprende los ácidos 2,3,4 trimetilbenzoico y 2,3,6 trimetilbenzoico.

2.- meta-tetrasustitución. Su simetría es C_{2v} , y comprende los ácidos 2,3,5 trimetilbenzoico, 2,4,6 trimetilbenzoico y 3,4,5 trimetilbenzoico.

3.- para-tetrasustitución. Su simetría es C_{2v} , aunque puede considerarse también la simetría $V_h \equiv D_{2h}$. A este grupo corresponde el ácido 2,4,5 trimetilbenzoico.

IV.6.1. Acidos 2,3,4 trimetilbenzoico y 2,3,6 trimetilbenzoico



Grupo: $C_s \approx C_{2v}^*$; Número de átomos: 24

Número de vibraciones normales: $3N-6 = 66$

Distribución de las vibraciones normales en especies, según la simetría que se adopte para la molécula:

$$C_s \quad 42A' + 24A''$$

$$C_{2v}^* \quad 11A_1 + 5A_2 + 4B_1 + 10B_2 + 9(\text{COOH}) + 3|9(\text{CH}_3)|$$

a) Vibraciones del anillo
 =====

Vibraciones tangenciales de esqueleto

Par vibracional 8a, 8b

De la especie A_1 y B_2 , respectivamente, son activas en IR y Raman. Varsanyi (42) da para ambas el intervalo $1550-1640 \text{ cm}^{-1}$, apareciendo la 8a a mayor frecuencia que la 8b.

Para nuestros compuestos hemos podido realizar la siguiente asignación: ácido 2,3,4 trimetilbenzoico: 8a, 1594 cm^{-1} en IR, 1605 cm^{-1} en Raman y 8b, 1570 cm^{-1} en IR, 1587 cm^{-1} en Raman, mientras que para el ácido 2,3,6 trimetilbenzoico la asignación ha sido: 8a, 1598 cm^{-1} en IR, 1610 cm^{-1} en Raman y 8b, 1576 cm^{-1} en IR, 1589 cm^{-1} en Raman.

Par vibracional 19a, 19b

De la especie B_2 y A_1 , respectivamente, son activas en IR y Raman. Según Varsanyi (42) la componente 19a posee mayor frecuencia que la 19b, siendo sus intervalos de aparición: 19a, $1350-1450 \text{ cm}^{-1}$ y 19b, $1250-1300 \text{ cm}^{-1}$.

Para el ácido 2,3,4 trimetilbenzoico ambas componentes pueden asignarse a las bandas a 1476 cm^{-1} y 1249 cm^{-1} en IR, que se corresponden con las líneas a 1463 cm^{-1} y 1248 cm^{-1} en Raman; la frecuencia que damos para la vibración 19a es algo mayor que el intervalo dado por Varsanyi, lo que pudiera deberse, habida cuenta de que el par 19a, 19b tiene un cierto carácter de tensión CH, a la presencia del grupo car-

boxilo que polarizaría los enlaces CH. Para el ácido 2,3,6 trimetilbenzoico la asignación que hemos hecho es: 19a, 1482 cm^{-1} en IR, 1473 cm^{-1} en Raman y 19b, 1244 cm^{-1} en IR, 1251 cm^{-1} en Raman, asignación que también pudiera corresponder a la vibración 14, que también es A_1 intensa en Raman; en este último supuesto la componente 19b la podríamos asignar a la banda que aparece a 1253 cm^{-1} en IR, 1260 cm^{-1} en Raman.

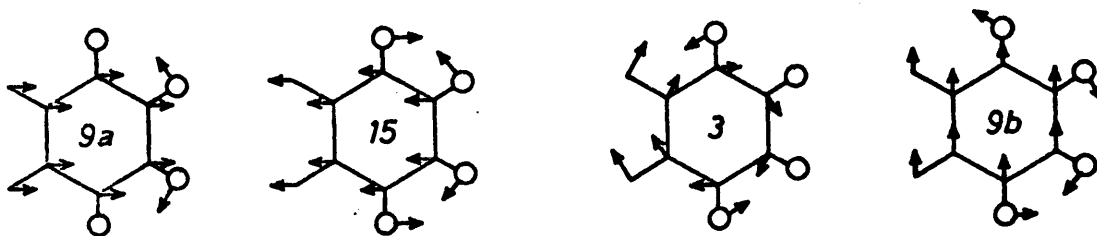
Vibración 14

De la especie A_1 es Raman polarizada. Varsanyi (42) da para ella el intervalo $1200\text{-}1260\text{ cm}^{-1}$.

Para el ácido 2,3,4 trimetilbenzoico la hemos asignado a 1210 cm^{-1} en IR, 1217 cm^{-1} en Raman, en tanto que para el ácido 2,3,6 trimetilbenzoico la asignación ha sido: 1253 cm^{-1} en IR, 1260 cm^{-1} en Raman.

Vibraciones de flexión CX en el plano

Comprende las vibraciones 3, 9a, 9b y 15, cuya forma aproximada es, según Scherer:



Su frecuencia varia en el orden $\nu_3 > \nu_{9a} > \nu_{15} > \nu_{9b}$. Varsanyi (42) da los siguientes intervalos: 3, $250\text{-}670\text{ cm}^{-1}$; 9a, $150\text{-}330\text{ cm}^{-1}$; 15, $100\text{-}270\text{ cm}^{-1}$ y 9b, $150\text{-}300\text{ cm}^{-1}$.

Para el ácido 2,3,4 trimetilbenzoico hemos realizado la siguiente asignación: 3 (B_2), 436 cm^{-1} en IR, 416 cm^{-1} en Raman, los modos normales 9a y 15 a 307 cm^{-1} y 281 cm^{-1} , respectivamente, en Raman, mientras que para el modo normal de vibración 9b, dada su baja frecuencia, nos ha sido imposible

su asignación. Para el ácido 2,3,6 trimetilbenzoico la asignación ha sido: 3, 422 cm^{-1} en IR, 415 cm^{-1} en Raman. Otra vez para la asignación de las restantes vibraciones normales solamente disponemos de datos Raman, por lo que su asignación es imprecisa, dándose: 9a, 325 cm^{-1} y 15, 230 cm^{-1} , ambas intensas por ser de especie A_1 .

Vibraciones de flexión CH en el plano

Comprende las vibraciones normales 18a y 18b, de la especie B_2 y A_1 , respectivamente. Varsanyi (42) da para ambas los siguientes intervalos: 18a, 1250-1300 cm^{-1} y 18b, 1160-1180 cm^{-1} .

Para el ácido 2,3,4 trimetilbenzoico la asignación realizada ha sido: 18a, 1264 cm^{-1} en IR, solapada con la banda correspondiente a la tensión C-O, 1265 cm^{-1} en Raman y 18b, 1186 cm^{-1} en IR, 1197 cm^{-1} en Raman; para el ácido 2,3,6 trimetilbenzoico aparecen, respectivamente, a 1274 cm^{-1} y 1178 cm^{-1} en IR, 1284 cm^{-1} y 1186 cm^{-1} en Raman. El desdoblamiento de la 18b puede ser debido al acoplamiento con el primer sobretono de la $\Delta_s(\text{COOH})$ que es de especie A_1 y que aparecería a $2 \times 597 = 1194 \text{ cm}^{-1}$.

Vibraciones de esqueleto radiales

Comprende las vibraciones 1 y 12, y el par degenerado 6a, 6b. Son de la especie A_1 (1 y 6a) y B_2 (12 y 6b) activas en IR y Raman. Varsanyi (42) da los siguientes intervalos de frecuencia: 1, 590-690 cm^{-1} ; 12, 650-750 cm^{-1} ; 6a, 450-470 cm^{-1} y 6b, 480-520 cm^{-1} .

Las vibraciones 1 y 12 las hemos asignado para el ácido 2,3,4 trimetilbenzoico a las bandas que aparecen, respectivamente a 674 cm^{-1} en IR, 684 cm^{-1} en Raman y 762 cm^{-1} en IR, 762 cm^{-1} en Raman, en tanto que para el par 6a, 6b hemos hecho la siguiente asignación: 6a, 493 cm^{-1} en IR,

502 cm^{-1} en Raman y 6b, 556 cm^{-1} en IR, 556 cm^{-1} en Raman. La asignación realizada para el ácido 2,3,6 trimetilbenzoico es la siguiente: 1, 724 cm^{-1} en IR, 722 cm^{-1} en Raman; 12, 784 cm^{-1} en IR, 792 cm^{-1} en Raman; 6a, 463 cm^{-1} en Raman y 6b, 477 cm^{-1} en IR, 482 cm^{-1} en Raman.

Vibraciones de tensión CX

Comprende las vibraciones 7a, 7b, 13 y 20b. La 7a y 20b son de la especie A_1 y la 13 y 7b son de la especie B_2 . Varsanyi (42) da los siguientes intervalos: 7a, 910-1050 cm^{-1} ; 7b, 900-990 cm^{-1} ; 13, 1100-1240 cm^{-1} y 20b, 1240-1340 cm^{-1} .

Para el ácido 2,3,4 trimetilbenzoico la asignación es la siguiente: 7a, 1003 cm^{-1} en IR; 7b, 994 cm^{-1} también en IR; 13, 1163 cm^{-1} en IR, 1167 cm^{-1} en Raman y 20b, 1298 cm^{-1} en IR, 1302 cm^{-1} en Raman. Para el ácido 2,3,6 trimetilbenzoico hemos realizado la siguiente asignación: 7a, 1018 cm^{-1} en IR, 1023 cm^{-1} en Raman; 7b, 1004 cm^{-1} en IR, 1011 cm^{-1} en Raman; 13, 1159 cm^{-1} en IR, 1166 cm^{-1} en Raman y 20b, 1300 cm^{-1} en IR solapada con la tensión C-O, 1293 cm^{-1} en Raman.

Vibraciones de tensión CH

Comprende las vibraciones 2 y 20a, de la especie A_1 y B_2 respectivamente. Aparecen por encima de 3000 cm^{-1} . Varsanyi (42) da: 2, 3040-3090 cm^{-1} y 20a, 3050-3100 cm^{-1} , correspondiendo las mayores frecuencias a derivados con sustituyentes electronegativos.

La asignación que proponemos es la siguiente: ácido 2,3,4 trimetilbenzoico: 2, 3109 cm^{-1} en Raman y 20a, 3028 cm^{-1} en Raman; ácido 2,3,6 trimetilbenzoico 2, 3032 cm^{-1} y 20a, 3074 cm^{-1} ambos valores medidos en el espectro Raman.

Vibraciones de esqueleto fuera del plano

Comprende las vibraciones 4, 16a y 16b; la 4 y 16a son de la especie A_2 , inactivas en IR y la 16b es de la especie B_1 . Bentley (59) da para la 16b, 568-585 cm^{-1} . Varsanyi (42) da los siguientes intervalos: 4, 670-710 cm^{-1} ; 16a, 400-530 cm^{-1} y 16b, 560-590 cm^{-1} .

Para el ácido 2,3,4 trimetilbenzoico la asignación realizada es la siguiente: 4, 706 cm^{-1} en IR, 715 cm^{-1} en Raman; 16a, 526 cm^{-1} en IR, 536 cm^{-1} en Raman y 16b, 588 cm^{-1} en IR, 574 cm^{-1} en Raman; para el ácido 2,3,6 trimetilbenzoico es: 4, 751 cm^{-1} en IR, 752 cm^{-1} en Raman; 16a, (?) y 16b, 577 cm^{-1} en IR, 584 cm^{-1} en Raman.

Vibraciones CX fuera del plano

Comprende las vibraciones 5(A_2), 10a(B_1), 10b(A_2) y 17b(B_1). Varsanyi (42) da los siguientes intervalos: 5, 80-150 cm^{-1} ; 10a, 240-380 cm^{-1} ; 10b, 300-400 cm^{-1} y 17b, 110-170 cm^{-1} .

Para el ácido 2,3,4 trimetilbenzoico la asignación realizada ha sido: 5, (?); 10a, 325 cm^{-1} en Raman; 10b, 392 cm^{-1} en Raman y 17b, (?). La baja frecuencia de estas vibraciones hace imprecisa su asignación por disponer solamente de datos Raman. Para el ácido 2,3,6 trimetilbenzoico la asignación hecha es: 5, 149 cm^{-1} ? en Raman; 10a, 244 cm^{-1} en Raman; 10b, 389 cm^{-1} en Raman y 17b, (?).

Vibraciones CH fuera del plano

Comprende las vibraciones 11 y 17a de la especie B_1 y A_2 , respectivamente. Varsanyi (42) da los siguientes intervalos: 11, 800-830 cm^{-1} y 17a, 920-960 cm^{-1} .

Para el ácido 2,3,4 trimetilbenzoico hemos realiza-

do la siguiente asignación: 11, 777 cm^{-1} en IR, 781 cm^{-1} en Raman y 17a, 890 cm^{-1} en Raman; para el ácido 2,3,6 trimetilbenzoico es: 11, 802 cm^{-1} en IR, 819 cm^{-1} en Raman y 17a, 938 cm^{-1} en IR, 945 cm^{-1} en Raman.

Todo lo referente a la clasificación de las vibraciones normales del anillo en especies de simetría se da en la Tabla 24 (Grupo C_{2v}^*).

Tabla 24

Vibraciones del anillo para benceno tetrasustituido

Grupo: C_{2v}^* (o-tetrasustitución)
 Acidos: 2,3,4 trimetilbenzoico
 2,3,6 trimetilbenzoico

Espece				
Carácter	A_1	A_2	B_1	B_2
<u>1.- tangenciales</u>				
-de esqueleto	8a,14,19b			8b,19a
-de flexión CX	9a,15			3,9b
-de flexión CH	18b			18a
<u>2.- radiales</u>				
-de esqueleto	19a			6b,12
-de tensión CX	7a,20b			7b,13
-de tensión CH	2			20a
<u>3.- fuera del plano</u>				
-de esqueleto		4,16a	16b	
-de flexión CX		5,10b	10a,17b	
-de flexión CH		17a	11	

Tabla 24 (continuación)

Vibraciones del anillo para benceno tetrasustituido

Grupo: C_{2v} (m-tetrasustitución)
 Acidos: 2,3,5 trimetilbenzoico
 2,4,6 trimetilbenzoico
 3,4,5 trimetilbenzoico

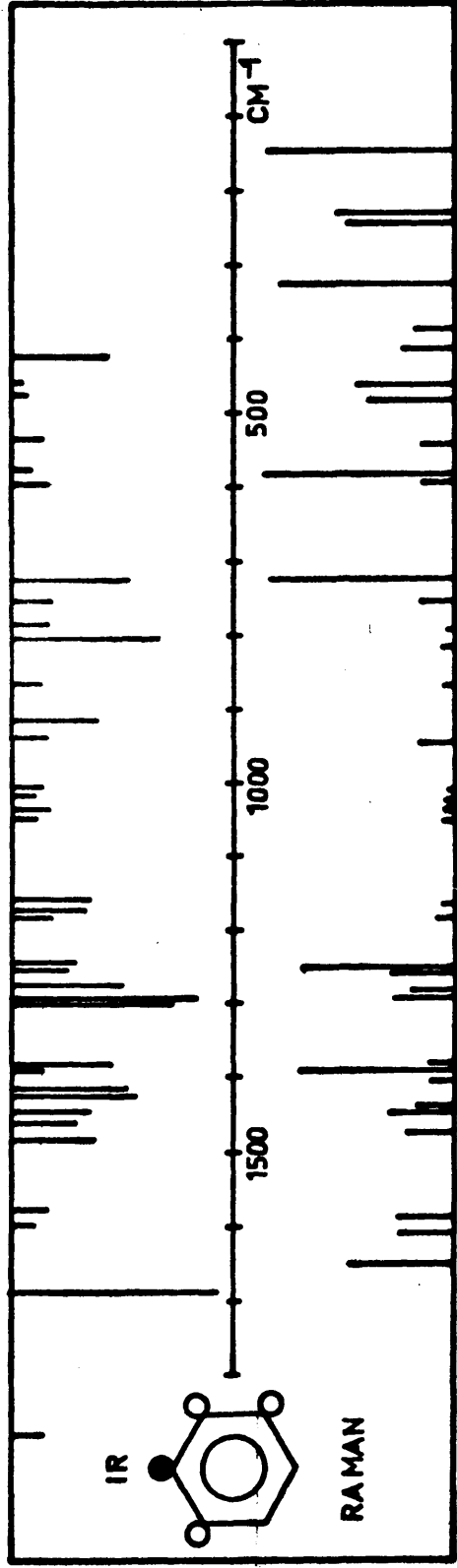
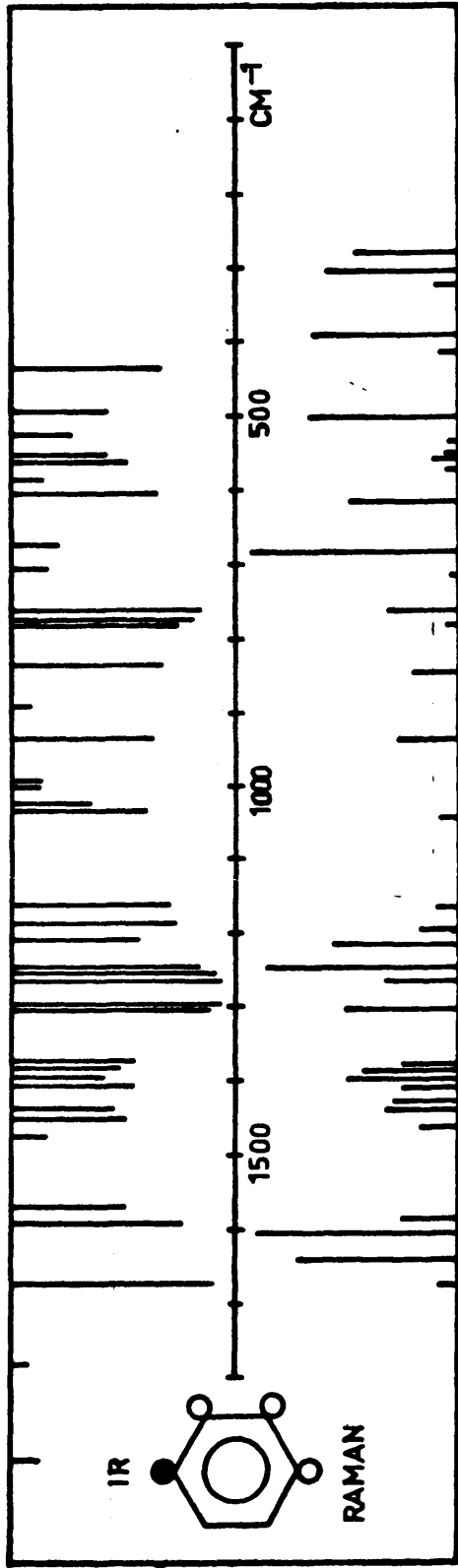
Especie				
Carácter	A_1	A_2	B_1	B_2
<u>1.- tangenciales</u>				
-de esqueleto	8a,19a			8b,14,19b
-de flexión CX	9a			3,9b,15
-de flexión CH	18a			18b
<u>2.- radiales</u>				
-de esqueleto	1,6a,12			6b
-de tensión CX	7a,13,20a			7b
-de tensión CH	2			20b
<u>3.- fuera del plano</u>				
-de esqueleto		16a	4,16b	
-de flexión CX		17a	5,10b,17b	
-de flexión CH		10a	11	

Tabla 24 (continuación)

Vibraciones del anillo para benceno tetrasustituido

Grupo: $V_h \equiv D_{2h}$ (p-tetrasustitución)
 Acidos: 2,4,5 trimetilbenzoico

Carácter	A_g	B_{1g}	B_{2g}	B_{3g}	A_u	B_{1u}	B_{2u}	B_{3u}
<u>1.- tangenciales</u>								
-de esqueleto	8a			8b			19a 14,19b	
-de flexión CX	9a			3			18a 15	
-de flexión CH				9b			18b	
<u>2.- radiales</u>								
-de esqueleto	1,6a			6b			12	
-de tensión CX	7a			7b			13 20b	
-de tensión CH	2						20a	
<u>3.- fuera del plano</u>								
-de esqueleto			4		16a			16b
-de flexión CX		10a	10b		17a			17b
-de flexión CH			5					11



b) Vibraciones de los sustituyentes

Vibraciones del grupo carboxilo

Asignación	Acido 2,3,4 trimetilbenzoico		Acido 2,3,6 trimetilbenzoico	
	IR(cm^{-1})	Raman(cm^{-1})	IR(cm^{-1})	Raman(cm^{-1})
ν (OH)	3200-2300	-	3200-2300	-
ν_{as} (C=O)	1673	-	1688	-
ν_{s} (C=O)	-	1640	-	1650
δ (OH)	1408	1411	1425	-
ν (C-O)	1260	-	1297	-
γ (OH)	936	935	912	-
Γ (COOH)	835	849	864	869
Δ_{s} (COOH)	607	618	597	595
Δ_{as} (COOH)	563	560	533	542
t(COOH)	-	-	-	-

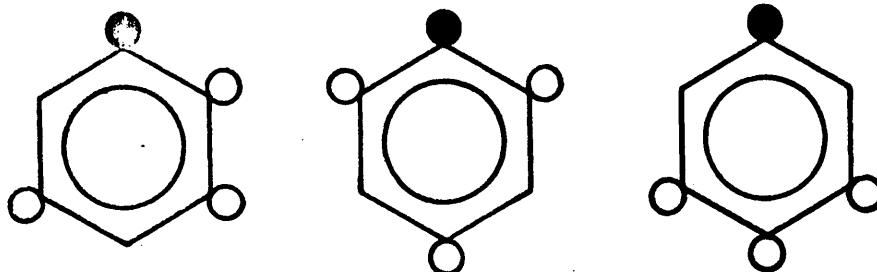
Para el ácido 2,3,4 trimetilbenzoico hemos medido una banda intensa a 1305 cm^{-1} en IR que creemos podría asignarse a una combinación de ν (C-O) y δ (OH)

Vibraciones de los grupos metilo

Asignación	Acido 2,3,4 trimetilbenzoico		Acido 2,3,6 trimetilbenzoico	
	IR(cm^{-1})	Raman(cm^{-1})	IR(cm^{-1})	Raman(cm^{-1})
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	-	2994	-	2996
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	~ 2950	2954	~ 2950	2959
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	-	2931	~ 2920	2929
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	-	2890	-	-
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	~ 2870	2870	~ 2870	2877
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1450	1440	1460	1449
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1438	1430	1444	1442
$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1397	1399	1410?	1407
$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1385	1386	1390	1391
$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1377	1381	1381	1381
$r(\text{CH}_3)$	1033	1044	1049	1051
$r(\text{CH}_3)$	1025	-	1037	1043
$r(\text{CH}_3)$	-	-	-	-
$t(\text{CH}_3)$	-	-	-	149

Al final de esta parte IV.6. se dan las Tablas con la asignación de frecuencias hecha para estos ácidos (Tablas 25 y 26).

IV.6.2. Acidos 2,3,5 trimetilbenzoico, 2,4,6 tri-
metilbenzoico y 3,4,5 trimetilbenzoico



Grupo: $C_s \approx C_{2v}$; Número de átomos: 24

Número de vibraciones normales: $3N-6 = 66$

Distribución de las vibraciones normales en especies según la simetría que se adopta para la molécula

$$C_s \quad 42A' + 12A''$$

$$C_{2v} \quad 11A_1 + 3A_2 + 6B_1 + 10B_2 + 9(\text{COOH}) + 3|9(\text{CH}_3)|$$

a) Vibraciones del anillo

=====

Vibraciones tangenciales de esqueleto

Par vibracional 8a, 8b

De la especie A_1 y B_2 , respectivamente, ambas son activas en IR y Raman. Varsanyi (42) da la 8a a mayor frecuencia que la 8b, en el intervalo $1540-1640 \text{ cm}^{-1}$.

Para el ácido 2,3,5 trimetilbenzoico las hemos asignado a: 8a, 1610 cm^{-1} en IR, 1620 cm^{-1} en Raman y 8b, 1571 cm^{-1} en IR, 1584 cm^{-1} en Raman. Para el ácido 2,4,6 trimetilbenzoico la asignación realizada da para la 8a, 1610 cm^{-1} en IR, 1619 cm^{-1} en Raman y para la 8b, 1570 cm^{-1} en IR, 1582 cm^{-1} en Raman. Finalmente para el ácido 3,4,5 trimetilbenzoico damos: 8a, 1604 cm^{-1} en IR, 1613 cm^{-1} en Raman y 8b, 1577 cm^{-1} en IR, 1586 cm^{-1} en Raman. Como puede verse el par vibracional 8a, 8b es muy estable en frecuencia.

Par vibracional 19a, 19b

Ambas componentes son de la especie A_1 y B_2 , respectivamente, activas en IR y Raman. Varsanyi (42) da los siguientes intervalos: 19a, 1523-1412 cm^{-1} y 19b, 1455-1378 cm^{-1} .

Para el ácido 2,3,5 trimetilbenzoico hemos asignado ambas componentes a: 19a, 1476 cm^{-1} en IR, 1486 cm^{-1} en Raman y 19b, 1410 cm^{-1} en IR. Para el ácido 2,4,6 trimetilbenzoico la asignación que hemos hecho es: 19a, 1470 cm^{-1} en IR, 1489 cm^{-1} en Raman y 19b, 1410 cm^{-1} en IR, 1415 cm^{-1} en Raman. Por último, para el ácido 3,4,5 trimetilbenzoico damos: 19a, 1482 cm^{-1} en IR, 1492 cm^{-1} en Raman y 19b, 1410 cm^{-1} en IR, 1412 cm^{-1} en Raman.

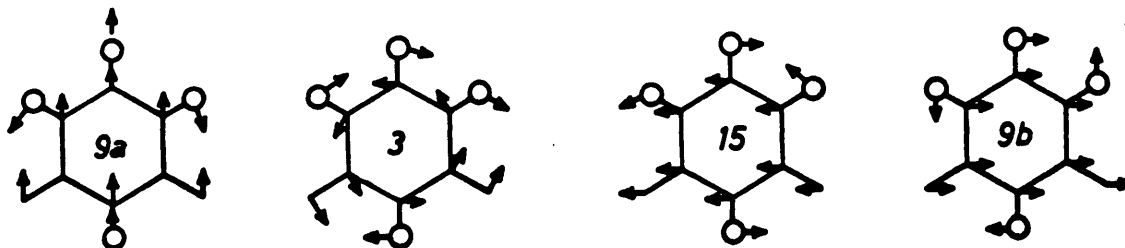
Vibración 14

De la especie B_2 es activa en IR y Raman. Varsanyi (42) da para ella el intervalo 1200-1260 cm^{-1} .

Para el ácido 2,3,5 trimetilbenzoico la hemos asignado a 1282 cm^{-1} en IR, 1288 cm^{-1} en Raman; para el ácido 2,4,6 trimetilbenzoico lo hemos hecho a 1248 cm^{-1} en IR, 1254 cm^{-1} en Raman y para el ácido 3,4,5 trimetilbenzoico a 1246 cm^{-1} en IR, 1243 cm^{-1} en Raman.

Vibraciones de flexión CX en el plano

Comprende las vibraciones 3, 9a, 9b y 15, de la especie B_2 , A_1 , B_2 y B_2 , respectivamente. Su forma vibracional aproximada, según Scherer, es:



con frecuencias que varían en el orden $\nu_3 > \nu_{15} > \nu_{9a} > \nu_{9b}$. Varsanyi (42) da los siguientes intervalos: 3, 250-650 cm^{-1} ; 9a, 150-310 cm^{-1} ; 9b, 150-340 cm^{-1} y 15, 100-260 cm^{-1} .

Para nuestros compuestos la asignación hecha en cada caso es la siguiente: ácido 2,3,5 trimetilbenzoico: 3, 434 cm^{-1} en IR; 9a, 342 cm^{-1} en Raman; 9b, 301 cm^{-1} también en Raman y 15, 400 cm^{-1} en Raman; ácido 2,4,6 trimetilbenzoico: 3, 454 cm^{-1} en IR, 440 cm^{-1} en Raman; 9a, 230 cm^{-1} en Raman; 9b, 184 cm^{-1} en Raman y 15, 292 cm^{-1} en Raman, y para el ácido 3,4,5 trimetilbenzoico: 3, 443 cm^{-1} en IR; 9a, 258 cm^{-1} en Raman; 9b, 226 cm^{-1} en Raman y 15, 317 cm^{-1} en IR, 321 cm^{-1} en Raman. Dada la baja frecuencia de estas vibraciones para las que, en la mayoría de los casos, solo poseemos datos Raman para su asignación, ésta es imprecisa, siendo más segura para la 9a que al ser de la especie A_1 es fuerte en Raman.

Vibraciones de flexión CH en el plano

Comprende las vibraciones 18a y 18b, de la especie A_1 y B_2 respectivamente. Varsanyi (42) da: 18a, 1100-1130 cm^{-1} y 18b, 1150-1200 cm^{-1} .

Para el ácido 2,3,5 trimetilbenzoico damos: 18a, 1133 cm^{-1} en IR, 1142 cm^{-1} en Raman y 18b, 1200 cm^{-1} en IR; para el ácido 2,4,6 trimetilbenzoico: 18a, 1097 cm^{-1} en IR, 1108 cm^{-1} en Raman y 18b, 1177 cm^{-1} en IR, 1187 cm^{-1} en Raman y para el ácido 3,4,5 trimetilbenzoico: 18a, 1114 cm^{-1} en IR, 1120 cm^{-1} en Raman y 18b, 1192 cm^{-1} en IR, 1199 cm^{-1} en Raman.

Vibraciones de esqueleto radiales

Comprende las vibraciones 1, 12 y el par 6a, 6b. Las vibraciones 1, 6a y 12 son de la especie A_1 y la 6b de la B_2 . Varsanyi (42) da los intervalos: 1, 480-580 cm^{-1} ;

6a, 380-460 cm^{-1} ; 6b, 500-550 cm^{-1} y 12, 690-790 cm^{-1} .

Para el ácido 2,3,5 trimetilbenzoico las hemos asignado a: 1, 542 cm^{-1} en IR, 543 cm^{-1} en Raman; 6a, 465 cm^{-1} en IR, 477 cm^{-1} en Raman; 6b, (?) y 12, 721 cm^{-1} en IR, 712 cm^{-1} en Raman; para el ácido 2,4,6 trimetilbenzoico lo hemos hecho a: 1, 566 cm^{-1} en IR, 574 cm^{-1} en Raman; 6a, 382 cm^{-1} en Raman; 6b, (?) y 12, 779 cm^{-1} en IR, 771 cm^{-1} en Raman. Por último para el ácido 3,4,5 trimetilbenzoico damos: 1, 520 cm^{-1} en IR, 526 cm^{-1} en Raman; 6a, 388 cm^{-1} en Raman; 6b, 421 cm^{-1} también en Raman y 12, 690 cm^{-1} en IR, 689 cm^{-1} en Raman.

Vibraciones de tensión CX

Comprende las vibraciones 7a, 7b, 13 y 20a, todas de la especie A_1 excepto la 7b de la especie B_2 . Varsanyi (42) da: 7a, 920-1000 cm^{-1} ; 7b, 950-1050 cm^{-1} ; 13, 1100-1240 cm^{-1} y 20a, 1240-1330 cm^{-1} .

Para el ácido 2,3,5 trimetilbenzoico las hemos asignado a: 7a, 966 cm^{-1} en Raman; 7b, 1008 cm^{-1} en IR, 1011 cm^{-1} en Raman; 13, 1226 cm^{-1} en IR, 1229 cm^{-1} en Raman y 20a, 1310 cm^{-1} en IR, 1312 cm^{-1} en Raman. Para el ácido 2,4,6 trimetilbenzoico damos: 7a, 965 cm^{-1} en Raman; 7b, 1020 cm^{-1} en IR; 13, 1280 cm^{-1} en IR, 1288 cm^{-1} en Raman y 20a, 1298 cm^{-1} en IR, 1301 cm^{-1} en Raman. Por último para el ácido 3,4,5 trimetilbenzoico damos: 7a, 950 cm^{-1} en Raman, 7b, 1004 cm^{-1} en IR, 1012 cm^{-1} en Raman; 13, 1308 cm^{-1} en IR, 1306 cm^{-1} en Raman y 20a, 1311 cm^{-1} en IR, 1313 cm^{-1} en Raman. La asignación de la 13 en los dos últimos casos se aparta algo del intervalo dado por Varsanyi, pero dadas sus características de A_1 , fuerte en Raman, creemos que la asignación es correcta.

Vibraciones de tensión CH

Comprende las vibraciones 2 y 20b, de la especie A_1

y B₂, respectivamente. Varsanyi (42) da los siguientes intervalos de frecuencia: 2, 3000-3090 cm⁻¹ y 20b, 3030-3080 cm⁻¹, aumentando de intensidad al aumentar la electronegatividad de los sustituyentes.

Para nuestros compuestos hemos realizado la siguiente asignación: ácido 2,3,5 trimetilbenzoico: 2, 3035 cm⁻¹ en Raman y 20b, 3082 cm⁻¹ también en Raman; ácido 2,4,6 trimetilbenzoico: 2, 3032 cm⁻¹ y 20b, 3035 cm⁻¹ ambos valores en Raman y por último ácido 3,4,5 trimetilbenzoico: 2, 3061 cm⁻¹ y 20b, 3072 cm⁻¹ ambos medidos en Raman.

Vibraciones de esqueleto fuera del plano

Comprende las vibraciones 4, 16a y 16b, siendo la 16a de la especie A₂ inactiva en IR. Varsanyi (42) da: 4, 670-710 cm⁻¹; 16a, 470-520 cm⁻¹ y 16b, 500-580 cm⁻¹. Bentley (59) da para la 16b, 505-580 cm⁻¹ y para tetraalquilbencenos 540-550 cm⁻¹.

Para el ácido 2,3,5 trimetilbenzoico las hemos asignado a: 4, 693 cm⁻¹ en IR; 16a, (?) y 16b (?); para el ácido 2,4,6 trimetilbenzoico damos: 4, 714 cm⁻¹ en IR, 721 cm⁻¹ en Raman; 16a, 535 cm⁻¹ en Raman y 16b, 517 cm⁻¹ en IR, 523 cm⁻¹ en Raman y para el ácido 3,4,5 trimetilbenzoico damos, finalmente: 4, 702 cm⁻¹ en IR, 708 cm⁻¹ en Raman; 16a, 516 cm⁻¹ en Raman y 16b, 538 cm⁻¹ en IR, 546 cm⁻¹ en Raman.

Vibraciones CX fuera del plano

Comprende las vibraciones 5, 10b, 17a y 17b, siendo la 17a, de la especie A₂, inactiva en IR. Varsanyi (42) da: 5, 140-220 cm⁻¹; 10b, 310-370 cm⁻¹; 17a, 210-250 cm⁻¹ y 17b, 80-185 cm⁻¹.

El problema que tenemos al intentar asignar vibraciones que aparecen a tan baja frecuencia es que solamente

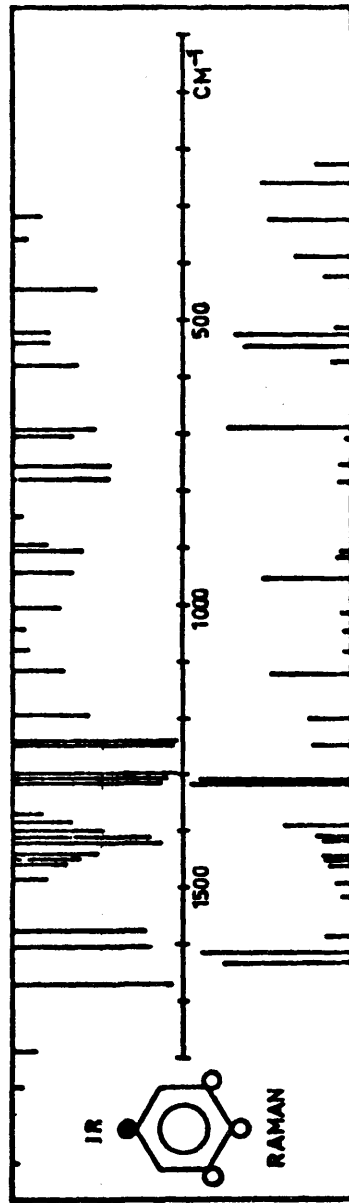
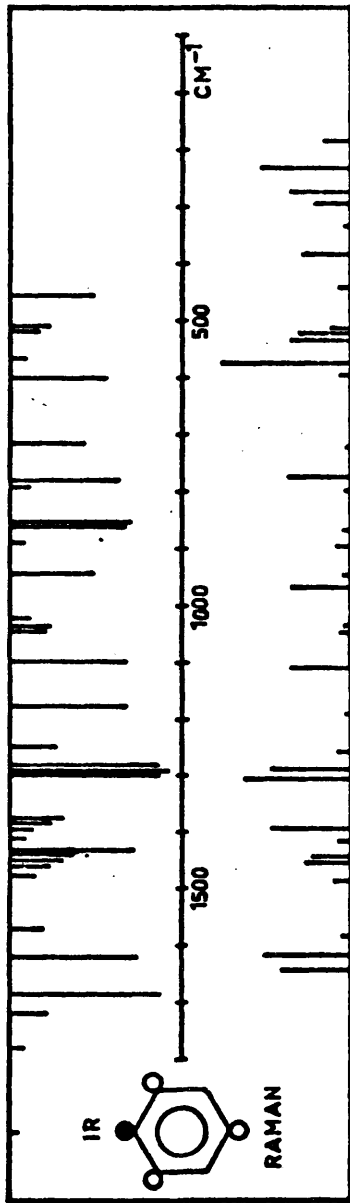
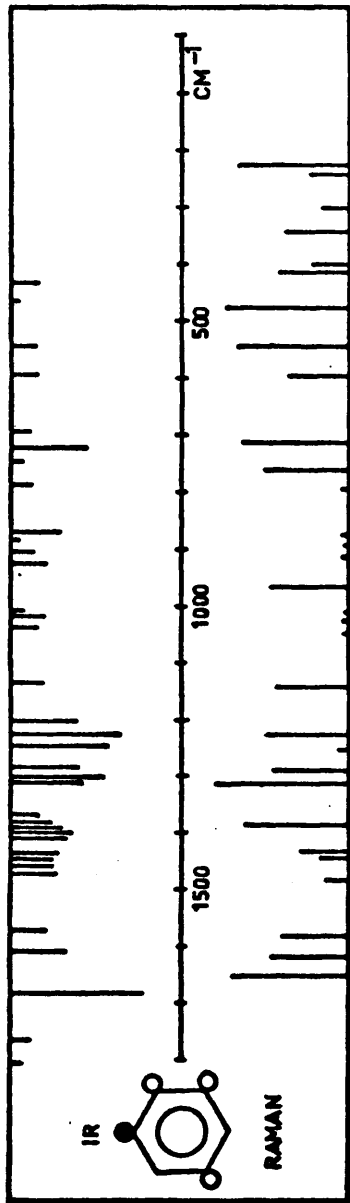
disponemos de datos Raman, por lo que las asignaciones son imprecisas. Para el ácido 2,3,5 trimetilbenzoico la asignación ha sido: 5, 242 cm^{-1} en Raman, 10b, 414 cm^{-1} en Raman; 17a, 229 cm^{-1} en Raman y 17b, 229 cm^{-1} también en Raman. Para el ácido 2,4,6 trimetilbenzoico: 5, (?); 10b, 332 cm^{-1} en Raman; 17a, 272 cm^{-1} en Raman y 17b, (?). Por último para el ácido 3,4,5 trimetilbenzoico damos: 5, (?); 10b, 357 cm^{-1} en IR; 17a, (?) y 17b, (?) .

Vibraciones CH fuera del plano

Comprende las vibraciones 10a y 11 de la especie A_2 y B_1 respectivamente. Varsanyi (42) da: 10a, 840-890 cm^{-1} y 11, 830-880 cm^{-1} . Whiffen (49) para meta-tetraalquilbenzeno da: 10a, $\sim 878 \text{ cm}^{-1}$ y 11 $\sim 847 \text{ cm}^{-1}$.

Para el ácido 2,3,5 trimetilbenzoico las hemos asignado a: 10a, 882 cm^{-1} en IR, 892 cm^{-1} en Raman y 11, 904 cm^{-1} en IR, 912 cm^{-1} en Raman; para el ácido 2,4,6 trimetilbenzoico: 10a, 888 cm^{-1} en IR, 891 cm^{-1} en Raman y 11, 858 cm^{-1} en IR, 864 cm^{-1} en Raman y para el ácido 3,4,5 trimetilbenzoico: 10a, 894 cm^{-1} en IR, 905 cm^{-1} en Raman y 11, 902 cm^{-1} en IR, 916 cm^{-1} en Raman.

La distribución de las vibraciones normales en especies de simetría, así como su carácter se da en la Tabla 24 (Grupo C_{2v}).



b) Vibraciones de los sustituyentes
 =====

Vibraciones del grupo carboxilo

Asignación	Acido 2,3,5 trimetilbenzoico		Acido 2,4,6 trimetilbenzoico		Acido 3,4,5 trimetilbenzoico	
	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
ν (OH)	3200-2300	-	3200-2300	-	3200-2300	-
ν_{as} (C=O)	1685	-	1683	-	1670	-
ν_s (C=O)	-	1652	-	1642	-	1634
δ (OH)	1400	-	1433	-	1420	1419
ν (C-O)	1247	1251	1292	-	1241	-
γ (OH)	924	-	940	945	940	-
Γ (COOH)	870	874	855	-	842	-
Δ_s (COOH)	748	760	-	-	766	766
Δ_{as} (COOH)	594	597	600	595	578	572
t (COOH)	-	-	-	-	-	-

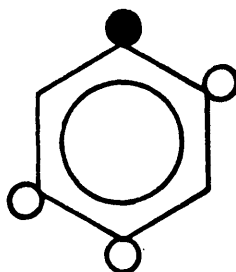
Hemos podido apreciar también, para los ácidos 2,3,5 trimetilbenzoico y 3,4,5 trimetilbenzoico, la presencia de una banda relacionada con el grupo carboxilo a 1304 cm⁻¹ y 1297 cm⁻¹ en los espectros IR de ambos compuestos en el orden dado.

Vibraciones de los grupos metilo

Asignación	Acido 2,3,5 trimetilbenzoico		Acido 2,4,6 trimetilbenzoico		Acido 3,4,5 trimetilbenzoico	
	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	-	3018?	~2980	2983	~2980	2992
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	~2970	2979	-	2974	~2960	2958
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	-	2953	-	2935	-	2932
$\nu_s(\text{CH}_3)$	~2920	2929	~2920	2929	~2900	2914
$\nu_s(\text{CH}_3)$	~2850	2868	~2870	2867	-	2877-
$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	1460	-	1460	-	1460	1461
$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	1448	1446	1450	1452	1452	1454
$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	1438	1431	1440	1442	1447	1447
$\delta_s(\text{CH}_3)$	1394	1389	1394	1391	1399	1390
$\delta_s(\text{CH}_3)$	1383	-	1383	-	1381	-
$\delta_s(\text{CH}_3)$	1369	-	1375	-	1369	-
r(CH ₃)	1039	1049	1040	1044	1078?	1080
r(CH ₃)	1018	1025	1036	1031	1040	1045
r(CH ₃)	-	-	-	-	-	-
t(CH ₃)	-	-	-	-	-	-

Al final de esta parte damos de manera tabulada la asignación realizada para estos compuestos (Tablas 27, 28 y 29).

IV.6.3. Acido 2,4,5 trimetilbenzoico



Grupo: $C_s \approx C_{2v} \approx V_h$; Número de átomos: 24

Número de vibraciones normales: $3N-6 = 66$

Distribución de las vibraciones normales en especies según la simetría que se adopte para la molécula:

$$C_s \quad 42A' + 24A''$$

$$C_{2v} \quad 11A_1 + 3A_2 + 6B_1 + 10B_2 + 9(\text{COOH}) + 3|9(\text{CH}_3)|$$

$$V_h \quad 6A_g + B_{1g} + 3B_{2g} + 5B_{3g} + A_u + 5B_{1u} + 5B_{2u} + \\ + 3B_{3u} + 9(\text{COOH}) + 3|9(\text{CH}_3)|$$

a) Vibraciones del anillo

=====

Vibraciones tangenciales de esqueleto

Par vibracional 8a, 8b

De la especie A_g y B_{3g} , respectivamente, inactivas en IR para el grupo V_h , pasan a ser A_1 y B_2 para el grupo C_{2v} . El cálculo de coordenadas normales da mayor frecuencia para la 8b. Varsanyi (42) da el intervalo 1540-1650 cm^{-1} para ambas componentes del par.

Para el ácido 2,4,5 trimetilbenzoico hemos realizado la siguiente asignación: 8a, 1614 cm^{-1} en IR, 1613 cm^{-1} en Raman y 8b, 1557 cm^{-1} en IR, 1569 cm^{-1} en Raman. El que hayamos cambiado la asignación dando la 8a a mayor frecuencia que la 8b se debe a que la banda a mayor frecuencia es

más intensa en Raman que la que aparece a frecuencia menor, lo que parece corresponder a una vibración de la especie A_g ó A_1 , según el grupo puntual que consideremos.

Par vibracional 19a, 19b

De la especie B_{1u} y B_{2u} , inactivas en IR, para el grupo V_h , pasan a ser A_1 y B_2 al considerar la simetría C_{2v} . Varsanyi (42) da los siguientes intervalos de frecuencia: 19a, 1330-1440 cm^{-1} y 19b, 1420-1540 cm^{-1} .

Para el ácido 2,4,5 trimetilbenzoico hemos asignado la componente 19a a 1312 cm^{-1} en IR y Raman y la 19b a 1504 cm^{-1} en IR, 1512 cm^{-1} en Raman.

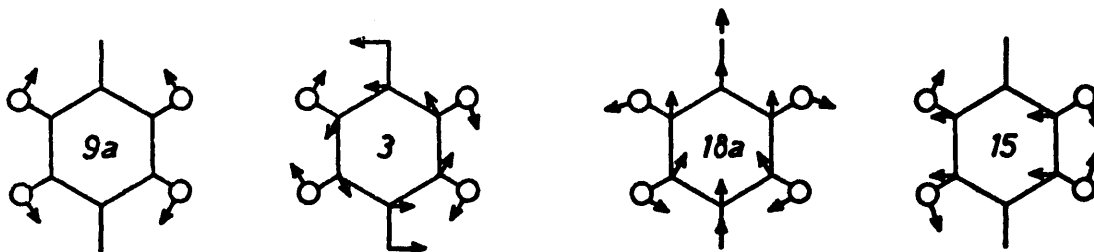
Vibración 14

De la especie B_{2u} para el grupo V_h , pasa a ser B_2 para el grupo C_{2v} . Varsanyi (42) da para ella el intervalo 1200-1260 cm^{-1} .

Para el ácido 2,4,5 trimetilbenzoico la hemos asignado a 1244 cm^{-1} en IR, no siendo visible en el espectro Raman.

Vibraciones de flexión CX en el plano

Comprende las vibraciones 3, 9a, 15 y 18a. La forma aproximada de estas vibraciones, dada por Scherer, es:



con la secuencia de frecuencias: $\nu_3 > \nu_{18a} > \nu_{15} > \nu_{9a}$. Var

sanyi (42) da los siguientes intervalos: 3, 250-640 cm^{-1} ; 9a, 100-280 cm^{-1} ; 15, 100-250 cm^{-1} y 18a, 150-400 cm^{-1} .

Para el ácido 2,4,5 trimetilbenzoico las hemos asignado a: 3, 444 cm^{-1} en IR, 448 cm^{-1} en Raman; 9a, 172 cm^{-1} en Raman; 15, 260 cm^{-1} también en Raman y 18a, 344 cm^{-1} en IR, 352 cm^{-1} en Raman.

Vibraciones de flexión CH en el plano

Comprende las vibraciones 9b y 18b de la especie B_{3g} y B_{2u} , respectivamente, para el grupo V_h , pasan a B_2 para el grupo C_{2v} . Varsanyi (42) da: 9b, 1240-1280 cm^{-1} y 18b, 1110-1150 cm^{-1} .

Para el ácido 2,4,5 trimetilbenzoico las hemos asignado a: 9b, 1280 cm^{-1} en IR, 1284 cm^{-1} en Raman y 18b, 1160 cm^{-1} en IR, 1176 cm^{-1} en Raman.

Vibraciones de esqueleto radiales

Comprende las vibraciones 1, 12 y el par 6a, 6b.

Vibraciones 1 y 12

De la especie A_g y B_{1u} , respectivamente, para el grupo V_h , pasan a ser A_1 para el grupo C_{2v} . Varsanyi (42) da para ellas los siguientes intervalos: 1, 650-750 cm^{-1} y 12, 600-700 cm^{-1} .

Para el ácido 2,4,5 trimetilbenzoico hemos realizado la siguiente asignación: 1, 757 cm^{-1} en IR, 756 cm^{-1} en Raman y 12, 723 cm^{-1} en IR, 725 cm^{-1} en Raman.

Par vibracional 6a, 6b

De la especie A_g y B_{3g} , respectivamente, para el grupo V_h , pasan a ser A_1 y B_2 para el grupo C_{2v} . Varsanyi (42)

da: 6a, 420-490 cm^{-1} y 6b, 500-540 cm^{-1} .

Para el ácido 2,4,5 trimetilbenzoico las hemos asignado a: 6a, 483 cm^{-1} en IR, 489 cm^{-1} en Raman y 6b, 570 cm^{-1} en IR, 570 cm^{-1} en Raman.

Vibraciones de tensión CX

Comprende las vibraciones 7a, 7b, 13 y 20b. Para el grupo V_h la 7a y 7b son activas en Raman y la 13 y 20b lo son en IR, en tanto que para el grupo C_{2v} todas son activas en IR y Raman. Varsanyi (42) da los siguientes intervalos: 7a, 1260-1380 cm^{-1} ; 7b, 900-1000 cm^{-1} ; 13, 1130-1230 cm^{-1} y 20b, 750-860 cm^{-1} .

Para el ácido 2,4,5 trimetilbenzoico las hemos asignado a: 7a, 1273 cm^{-1} en IR, 1268 cm^{-1} en Raman; 7b, 1000 cm^{-1} en IR, 994 cm^{-1} en Raman; 13, 1194 cm^{-1} en IR, 1202 cm^{-1} en Raman y 20b, 787 cm^{-1} en IR, 791 cm^{-1} en Raman.

Vibraciones de tensión CH

Comprende las vibraciones 2 y 20a, respectivamente, A_g y B_{1u} para el grupo V_h , que pasan a ser A_1 para el C_{2v} . Varsanyi (42) da: 2, 3030-3100 cm^{-1} y 20a, 3060-3100 cm^{-1} .

Para el ácido 2,4,5 trimetilbenzoico las hemos asignado a: 2, 3029 cm^{-1} en Raman y 20a, 3067 cm^{-1} también en Raman.

Vibraciones de esqueleto fuera del plano

Comprende las vibraciones 4, 16a y 16b, de la especie B_{2g} , A_u y B_{3u} , respectivamente, para el grupo V_h , que pasan a ser la 4 y 16b de la especie B_1 y la 16a de la A_2 para el grupo C_{2v} . Varsanyi (42) da: 4, 660-700 cm^{-1} ; 16a, 550-600 cm^{-1} y 16b, 420-470 cm^{-1} . Bentley (59) en p-tetra-

alquilbencenos da 16b, 445 cm^{-1} .

Para el ácido 2,4,5 trimetilbenzoico las hemos asignado a: 4, 695 cm^{-1} en IR, 698 cm^{-1} en Raman; 16a, 604 cm^{-1} en IR, 615 cm^{-1} en Raman y 16b, 416 cm^{-1} en Raman.

Vibraciones CX fuera del plano

Comprende las vibraciones 10a, 10b, 17a y 17b de la especie B_{1g} , B_{2g} , A_u y B_{3u} , respectivamente, para el grupo V_h , que pasan a ser 10b y 17b de la especie B_1 y 10a y 17a de la especie A_2 , para el grupo C_{2v} . Varsanyi (42) da: 10a, 340-420 cm^{-1} ; 10b, 220-300 cm^{-1} ; 17a, 80-140 cm^{-1} y 17b, 110-170 cm^{-1} .

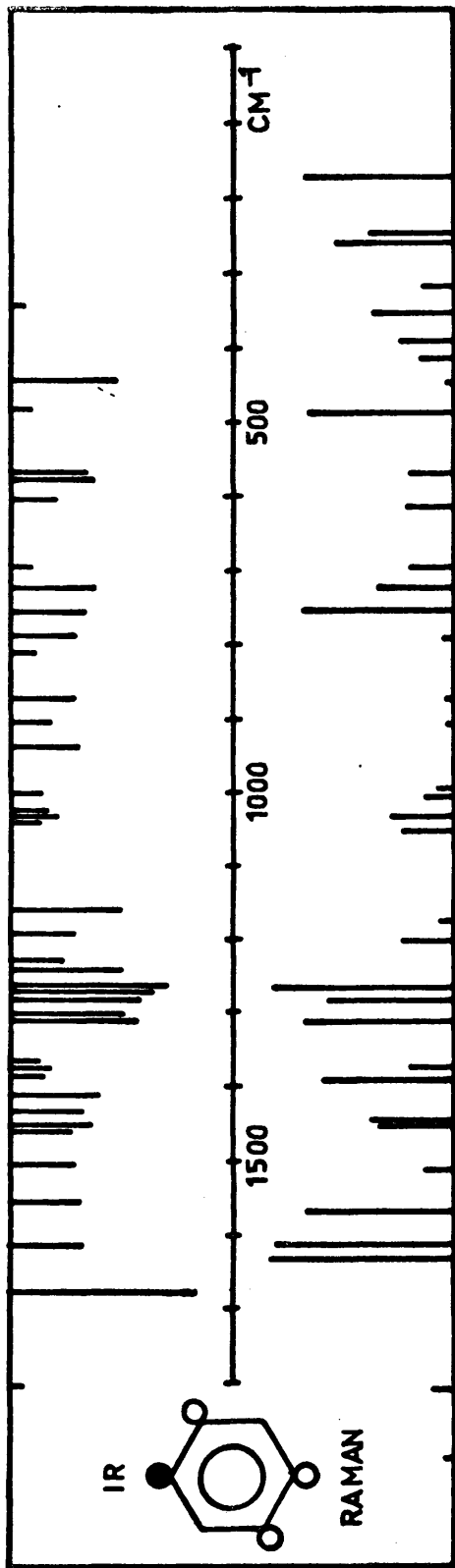
Para el ácido 2,4,5 trimetilbenzoico las hemos asignado a: 10a, 390 cm^{-1} en Raman; 10b, 319 cm^{-1} también en Raman; 17a, (?) y 17b, 248 cm^{-1} en Raman. La asignación es difícil como siempre que sólo disponemos de datos Raman.

Vibraciones CH fuera del plano

Comprende las vibraciones 5 y 11 de la especie B_{2g} y B_{3u} respectivamente. Varsanyi (42) da: 5, 840-880 cm^{-1} y 11, 840-880 cm^{-1} . Whiffen (49) en p-tetraalquilbencenos da: 5, ~ 876 cm^{-1} y 11, ~ 864 cm^{-1} .

Para el ácido 2,4,5 trimetilbenzoico las hemos asignado a: 5, 904 cm^{-1} en IR, 909 cm^{-1} en Raman y 11, 872 cm^{-1} en IR y Raman.

La distribución de las vibraciones normales del anillo en especies, así como su carácter se dan en la Tabla 24 (Grupo V_h).



b) Vibraciones de los sustituyentes

Vibraciones del grupo carboxilo

Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
ν (OH)	3200-2300	-
ν_{as} (C=O)	1678	-
ν_s (C=O)	-	1632
δ (OH)	1411	-
ν (C-O)	1266	-
γ (OH)	937	-
Γ (COOH)	812	-
Δ_s (COOH)	-	-
Δ_{as} (COOH)	577	-
t (COOH)	-	-

En el espectro IR aparece una banda fuerte a 1304 cm⁻¹ que hemos asignado a una combinación de ν (CO) y δ (OH).

Vibraciones de los grupos metilo

Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	-	2999
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	-	2984
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	~2965	2969
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	-	2954
$\nu_s(\text{CH}_3)$	~2920	2932
$\nu_s(\text{CH}_3)$	~2870	2876
$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	1460	1452
$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	1451	1448
$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	1431	-
$\delta_s(\text{CH}_3)$	1387	1390
$\delta_s(\text{CH}_3)$	1377	1375
$\delta_s(\text{CH}_3)$	1369	-
$r(\text{CH}_3)$	1040	1051
$r(\text{CH}_3)$	1035	1031
$r(\text{CH}_3)$	1023	1006

A continuación damos en forma tabulada la asignación de vibraciones normales para el ácido 2,4,5 trimetil benzoico (Tabla 30)

TABLA 25

Asignación de frecuencias para el ácido 2,3,4 trimetilbenzoico

Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
20a, A ₁	-	3109 d	ν_{as} (C=O)	1673 mf	1674 md
2, A ₁	-	3081 md	ν_s (C=O)	-	1640 f
ν_{as} (CH ₃)	-	3028 d	8a, A ₁	1594 f	1605 mf
ν_{as} (CH ₃)	-	2994 d	8b, B ₂	1570 f	1587 m
ν_{as} (CH ₃)	~2950 da	2954 d	19a, A ₁	1476 m	1463 m
ν_s (CH ₃)	-	2931 m	δ_{as} (CH ₃)	1450 m	1440 m
ν_s (CH ₃)	-	2890 d	δ_{as} (CH ₃)	1438 m	1430 m
ν_s (CH ₃)	~2870 da	2870 md	δ (OH)	1408 m	1411 m
2x δ_s (CH ₃)?	~2785 da	-	δ_s (CH ₃)	1397 m	1399 f
2x δ_s (CH ₃)?	-	2734 md	δ_s (CH ₃)	1385 h	1386 m
19b+20b?	~2615 da	-	δ_s (CH ₃)	1377 m	1381 m
	~2540 da	-	ν (CO), δ (OH)	1305 mf	-
2x17a	1911 d	-	20b, A ₁	1298 mf	1302 m
	1784 d	-	18a, B ₂	1264 mf	1265 d

TABLA 25 (continuación)

Asignación de frecuencias para el ácido 2,3,4 trimetilbenzoico

Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
ν (C-O)	1260 mf	-	12, B ₂	762 f	762 d
19b, A ₁	1249 f	1248 mf	4, A ₂	706 d	715 md
14, A ₁	1210 m	1217 f	1, A ₁	674 d	684 mf
18b, A ₁	1186 f	1197 d	Δ_s (COOH)	607 f	618 m
13, B ₂	1163 m	1167 md	16b, B ₁	588 d	574 md
ν (CH ₃)	1033 m	1044 md	Δ_{as} (COOH)	563 m	560 d
ν (CH ₃)	1025 h	-	6b, B ₂	556 h	556 d
7a, A ₁	1003 d	-	16a, A ₂	526 d	536 md
7b, B ₂	994 d	-	6a, A ₁	493 m	502 f
ν (OH)	936 f	935 d	3, B ₂	436 f	416 md
17a, A ₂	890 h	-	10b, A ₂	-	392 f
ν (COOH)	835 f	849 d	10a, B ₁	-	325 md
11, B ₁	774 dob.	781 md	9a, A ₁	-	307 f
			15, A ₁	-	281 m

TABLA 26

Asignación de frecuencias para el ácido 2,3,6 trimetilbenzoico

Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
20a, A ₁	-	3074 m	ν_s (C=O)	-	1650 f
2, A ₁	-	3041 m	8a, A ₁	1598 d	1610 m
ν_{as} (CH ₃)?	-	3024 m	8b, B ₂	1576 d	1589 m
ν_{as} (CH ₃)	-	2996 m	19a, B ₂	1482 m	1473 m
ν_{as} (CH ₃)	~2950 da	2959 m	δ_{as} (CH ₃)	1460 m	1449 m
ν_{as} (CH ₃)	~2920 da	2929 mf	δ_{as} (CH ₃)	1444 m	1442 m
ν_s (CH ₃)	~2870 da	2877 w	δ (OH)	1425 m	-
2x δ_s (CH ₃)?	-	2745 md	δ_s (CH ₃)?	1410 m	1407 h
2x δ_s (CH ₃)?	~2640 da	2649 md	δ_s (CH ₃)	1390 d	1391 f
19b+20b?	~2560 da	2562 md	δ_s (CH ₃)	1381 m	1381 h
	-	1907 md	20b, A ₁	1300 mf	1293 m
2x17a	1880 d	-	ν (C-O)	1297 mf	-
ν_{as} (C=O)	1688 mf	-	18a, B ₂	1274 m	1284 m

TABLA 26 (continuación)

Asignación de frecuencias para el ácido 2,3,6 trimetilbenzoico

Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
14, A ₁	1253 m	1260 m	12, B ₂	784 d	792 md
9b, A ₁	1244 m	1251 f	4, A ₂	751 m	752 d
2xΔ _s (COOH)	1182 d	-	1, A ₁	724 f	722 mf
18b, A ₁	1174 m	1186 d	Δ _s (COOH)	597 m	595 h
13, B ₂	1159 m	1166 d	16b, B ₁	577 d	584 mf
r (CH ₃)	1049 d	1051 md	Δ _{as} (COOH)	533 d	542 d
r (CH ₃)	1037 d	1043 md	6b, B ₂	477 d	482 m
7a, A ₁	1018 d	1023 md	6a, A ₁	460 md	463 m
7b, B ₂	1004 d	1011 md	3, B ₂	422 m	415 d
17a, A ₂	938 d	945 d	10b, A ₂	-	389 d
γ (OH)	912 f	-	9a, A ₁	-	325 f
Γ (COOH)	864 d	869 d	10a, B ₁	-	244 f
11, B ₁	802 f	819 d	15, A ₁	-	230 f
			t (CH ₃)?	-	149 f

TABLA 27

Asignación de frecuencias para el ácido 2,3,5 trimetilbenzoico

Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
20b, B ₂	~3070 da	3082 d	2x10a	1764 d	-
2, A ₁	-	3035 m	ν_{as} (C=O)	1685 mf	-
ν_{as} (CH ₃)?	-	3018 m	ν_s (C=O)	-	1652 f
ν_{as} (CH ₃)	~2970 da	2979 m	8a, A ₁	1610 m	1620 m
ν_{as} (CH ₃)	-	2953 h	8b, B ₂	1571 m	1584 m
ν_s (CH ₃)	~2920 da	2929 f	19a, A ₁	1476 m	1486 d
ν_s (CH ₃)	~2850 da	2868 m	δ_{as} (CH ₃)	1460 m	-
2x1394	~2790 da	-	δ_{as} (CH ₃)	1448 m	1446 d
2x1369	-	2741 d	δ_{as} (CH ₃)	1438 m	1431 d
1410+1304	~2690 da	-	19b, B ₂	1410 m	-
2x20a	-	2601 md	δ (OH)	1400 m	-
2x1304	~2580 da	-	δ_s (CH ₃)	1394 m	1389 f
2x7a	-	1906 md	δ_s (CH ₃)	1383 m	-
2x11	1806 d	-	δ_s (CH ₃)	1369 m	-

TABLA 27 (continuación)

Asignación de frecuencias para el ácido 2,3,5 trimetilbenzoico

Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
20a, A ₁	1310 f	1312 mf	Γ (COOH)	870 m	874 d
ν(CO), δ(OH)	1304 f	-	2x15	788 m	793 d
14, B ₂	1282 m	1288 m	Δ _S (COOH)	748 d	760 f
ν(C-O)	1247 f	1251 d	12, A ₁	721 f	712 f
13, A ₁	1226 f	1229 f	4, B ₂	693 d	-
18b, B ₂	1200 m	-	Δ _{as} (COOH)	594 m	597 m
18a, A ₁	1133 m	1142 f	1, A ₁	542 m	543 f
r(CH ₃)	1039 m	1049 d	6a, A ₁	465 d	477 f
r(CH ₃)	1018 m	1025 d	3, B ₂	434 f	-
7b, B ₂	1008 h	1011 d	10b, B ₁	-	414 m
7a, A ₁	-	966 f	15, B ₂	-	400 m
γ(OH)	924 m	-	9a, A ₁	-	342 f
11, B ₁	904 d	912 d	9b, B ₂	-	301 d
10a, A ₂	882 d	892 d	5?, B ₁	-	242 h
			17a?, A ₂	-	229 f

TABLA 28

Asignación de frecuencias para el ácido 2,4,6 trimetilbenzoico

Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
20b, B ₂	-	3035 d	ν_{as} (C=O)	1683 mf	-
2, A ₁	-	3032 d	ν_s (C=O)	-	1642 f
ν_{as} (CH ₃)	~2980 da	2983 m	8a, A ₁	1610 f	1619 mf
ν_{as} (CH ₃)	-	2974 m	8b, B ₂	1570 m	1582 d
ν_{as} (CH ₃)	-	2935 f	19a, A ₁	1479 d	1489 d
ν_s (CH ₃)	~2920 da	2929 f	δ_{as} (CH ₃)	1460 m	-
ν_s (CH ₃)	~2870 da	2867 d	δ_{as} (CH ₃)	1450 m	1452 d
ν_s (CH ₃)	~2800 da	-	δ_{as} (CH ₃)	1440 f	1442 d
	2650 da	-	δ (OH)	1433 mf	-
	2560 da	-	19b, B ₂	1410 d	1415 d
	2060 d	-	δ_s (CH ₃)	1394 d	1391 f
2x7a	1930 d	-	δ_s (CH ₃)	1383 m	-
2x10a	1780 d	-	δ_s (CH ₃)	1375 m	-
2x11	1720 d	-	20a, A ₁	1298 mf	1301 mf

TABLA 28 (continuación)

Asignación de frecuencias para el ácido 2,4,6 trimetilbenzoico

Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
ν (C=O)	1292 m	-	12, A ₁	779 f	771 f
13, A ₁	1280 f	1288 f	4, B ₁	714 f	721 md
14, B ₁	1248 r	1254 d	Δ_{as} (COOH)	600 f	595 d
18b, B ₂	1177 r	1187 d	1, A ₁	566 d	574 mf
18a, A ₁	1097 f	1108 m	16a, A ₂	-	535 m
r (CH ₃)	1040 m	1044 d	16b, B ₁	517 m	523 m
r (CH ₃)	1036 d	1031 d		510 m	512 h
7b, B ₂	1020 md	-	3, B ₁	454 f	440 d
7a, A ₁	-	965 m	6a, A ₁	-	382 m
γ (OH)	940 f	945 md	10b, B ₁	-	332 d
10a, A ₂	888 d	891 d	15, B ₂	-	292 d
11, B ₁	858 h	864 md	17a, A ₂	-	272 m
Γ (COOH)	855 f	-	9a, A ₁	-	230 f
	790 d	798 md	9b, B ₂	-	184 d

TABLA 29

Asignación de frecuencias para el ácido 3,4,5 trimetilbenzoico

Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
2x8a	-	3218 md	2x10a	1788 d	-
20b, B ₂	-	3072 h	ν_{as} (C=O)	1670 mf	-
2, A ₁	-	3061 d	ν_s (C=O)	-	1634 f
ν_{as} (CH ₃)	\sim 2980 da	2992 d	8a, A ₁	1604 f	1613 mf
ν_{as} (CH ₃)	\sim 2960 da	2958 m	8b, B ₂	1577 f	1586 h
ν_{as} (CH ₃)	-	2932 f	19a, A ₁	1485 m	1492 d
ν_s (CH ₃)	\sim 2900 da	2914 m	δ_{as} (CH ₃)	1460 m	1461 m
ν_s (CH ₃)	-	2877 m	δ_{as} (CH ₃)	1452 m	1454 m
2x20a	-	2746 md	δ_{as} (CH ₃)	1447 m	1447 m
2x1297?	2590 da	2627 md	δ (OH)	1420 mf	1419 d
1297+1241	2523 da	-	19b, B ₂	1410 f	1412 d
7a+18a?	2055 d	-	δ_s (CH ₃)	1399 f	1390 m
	1986 md	-	δ_s (CH ₃)	1381 f	-
	1850 d	-	δ_s (CH ₃)	1369 m	-
			20a, A ₁	1311 mf	1313 mf

TABLA 29 (continuación)

Asignación de frecuencias para el ácido 3,4,5 trimetilbenzoico

Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
13, A ₁	1308 mf	1306 mf	Δ _s (COOH)	776 f	782 d
ν (CO), δ (OH)	1297 mf	-		755 f	751 d
14, B ₂	1246 mf	1243 r	4, B ₁	702 m	708 md
ν (C-O)	1241 mf	-	12, A ₁	690 f	689 mf
18b, B ₂	1192 f	1199 m	Δ _{as} (COOH)	578 f	572 d
18a, A ₁	1114 m	1120 m	16b, B ₁	538 d	546 f
r (CH ₃)?	1078 d	1080 m	1, A ₁	520 d	526 f
r (CH ₃)	1040 d	1045 m	16a, A ₂	-	516 d
7b, B ₂	1004 m	1012 d	3, B ₂	443 f	-
7a, A ₁	-	950 m	6b, B ₂	-	421 d
γ (OH)	940 m	-	6a, A ₁	-	388 m
11, B ₁	902 f	916 d	10b, B ₁	357 d	-
10a, A ₂	894 m	905 d	.15, B ₂	317 m	321 m
r (COOH)	842 da	-	9a, A ₁	-	258 m
			9b, B ₂	-	226 d

TABLA 30

Asignación de frecuencias para el ácido 2,4,5 trimetilbenzoico

Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
20a, B _{1u}	-	3067 d	ν_{as} (C=O)	1678 mf	-
2, A _g	~3020 da	3029 d	ν_s (C=O)	-	1632 mf
ν_{as} (CH ₃)	-	2999 m	8a, A _g	1614 f	1613 mf
ν_{as} (CH ₃)	-	2984 m	8b, B _{3g}	1557 f	1569 f
ν_{as} (CH ₃)	~2965 da	2969 m	19b, B _{2u}	1504 f	1512 md
ν_{as} (CH ₃)	-	2954 m	δ_{as} (CH ₃)	1460 m	1452 m
ν_s (CH ₃)	~2920 da	2932 f	δ_{as} (CH ₃)	1451 f	1448 m
ν_s (CH ₃)	~2870 da	2876 m	δ_{as} (CH ₃)	1431 m	-
2x1375	-	2744 md	δ (OH)	1411 f	-
2x1369	-	2729 md	δ_s (CH ₃)	1387 m	1390 f
2x19a	~2630 da	-	δ_s (CH ₃)	1377 m	1375 h
2x1304	-	2604 d	δ_s (CH ₃)	1369 m	-
2x9b	~2560 da	-	19a, B _{1u}	1312 f	1312 f
	-	1902 md	ν (CO), δ (OH)	1304 f	-
2x5	1802 d	1811 md	9b, B _{3g}	1280 f	1284 f

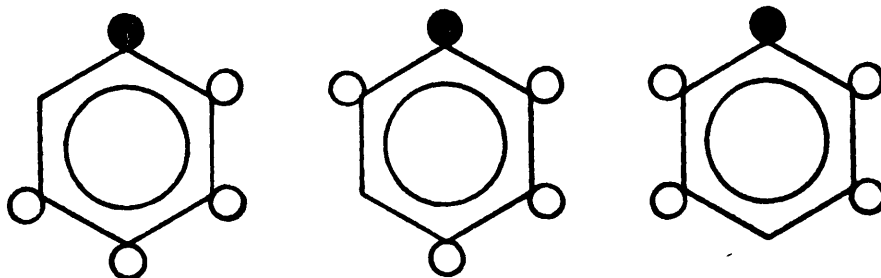
Tabla 30 (continuación)

Asignación de frecuencias para el ácido 2,4,5 trimetilbenzoico

Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
7a, A _g	1273 mf	1268 mf	1, A _g	757 f	756 mf
v (C-O)	1266 mf	-	12, B _{1u}	723 f	725 m
14, B _{2u}	1244 f	-	4, B _{2g}	695 d	698 d
	1229 h	-	16a, A _u	604 d	615 d
13, B _{1u}	1194 f	1202 d	Δ _{as} (COOH)	577 f	-
18b, B _{2u}	1160 f	1176 md	6b, B _{3g}	570 h	570 d
r (CH ₃)	1040 h	1051 d	6a, A _g	483 d	489 mf
r (CH ₃)	1035 m	1031 d	3, B _{2g}	444 f	448 md
r (CH ₃)	1023 m	1006 md	16b, B _u	-	416 md
7b, B _{3g}	1000 m	994 md	10a, B _{1g}	-	390 m
γ (OH)	937 f	-	18a, B _{1u}	344 d	352 m
5, B _{2g}	904 m	909 md	10b, B _{2g}	-	319 da
11, B _{3u}	872 f	872 md	15, B _{2u}	-	260 f
r (COOH)	812 d	-	17b, B _u	-	248 h
20b, B _{2u}	787 f	791 md	9a, A _g	-	172 f

IV.7. VIBRACIONES NORMALES Y SU ASIGNACION PARA LOS ACIDOS TETRAMETILBENZOICOS

Siguiendo nuestro tratamiento hemos clasificado a los ácidos tetrametilbenzoicos en el grupo C_{2v} ; en rigor son de simetría C_s . Comprende los ácidos 2,3,4,5 tetrametil-, 2,3,4,6 tetrametil- y 2,3,5,6 tetrametilbenzoicos, siendo este último el de mayor simetría.



Grupo: $C_s \approx C_{2v}$; N° de átomos: 27

N° de vibraciones normales: $3N-6 = 75$

Distribución de las vibraciones normales en especies, según la simetría que se adopte para la molécula

$$C_s \quad 47A' + 28A''$$

$$C_{2v} \quad 11A_1 + 3A_2 + 6B_1 + 10B_2 + 9(\text{COOH}) + 4|9(\text{CH}_3)|$$

a) Vibraciones del anillo

=====

Vibraciones tangenciales de esqueleto

Par vibracional 8a, 8b

De la especie A_1 y B_2 , ambas son activas en IR y Raman. Varsanyi (42) da para las dos componentes del par el intervalo de frecuencias $1520-1650 \text{ cm}^{-1}$.

La asignación realizada por nosotros es: ácido 2,3,4,5 tetrametilbenzoico: 8a, 1602 cm^{-1} en IR, 1611 cm^{-1}

en Raman y 8b, 1567 cm^{-1} en IR; ácido 2,3,4,6 tetrametilbenzoico; 8a, 1596 cm^{-1} y 8b, 1562 cm^{-1} ambos en IR y ácido 2,3,5,6 tetrametilbenzoico: 8a, 1606 cm^{-1} en IR y 8b, 1570 cm^{-1} en IR. La ausencia de datos Raman es debida a la poca calidad del espectro por falta de potencia del laser, no habiendo sido posible obtener mejores espectros.

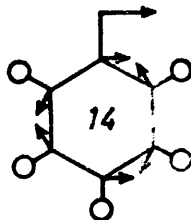
Par vibracional 19a, 19b

De la especie A_1 y B_2 , respectivamente. Varsanyi (42) da para ambas componentes unos intervalos muy amplios: 19a, $1220\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ y 19b, $1380\text{-}1540\text{ cm}^{-1}$.

Nuestra asignación para estas vibraciones es: ácido 2,3,4,5 tetrametilbenzoico: 19a, 1480 cm^{-1} y 19b, (?); ácido 2,3,4,6 tetrametilbenzoico: 19a, 1475 cm^{-1} y 19b, (?) y ácido 2,3,5,6 tetrametilbenzoico: 19a, 1474 cm^{-1} y 19b, (?). La vibración 19b creemos que solapa con la 8b en los tres casos, pues aparece un débil hombro a $\approx 1550\text{ cm}^{-1}$ en los espectros IR.

Vibración 14

De la especie B_2 es activa en IR y Raman. Varsanyi (42) da el intervalo $1200\text{-}1260\text{ cm}^{-1}$. Long y Steele (72), en su análisis de coordenadas normales, dan su forma vibracional para el pentafluorbenceno,

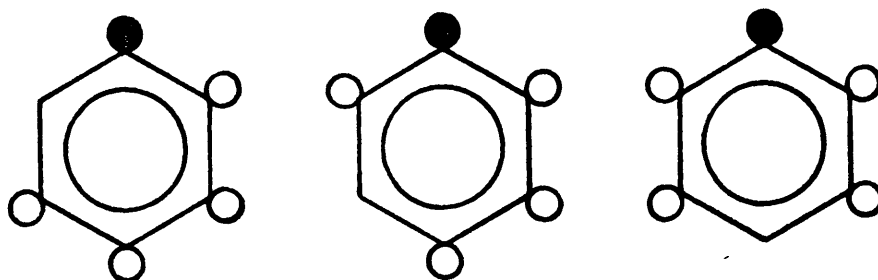


siendo su frecuencia 1226 cm^{-1} .

Para el ácido 2,3,4,5 tetrametilbenzoico la hemos

IV.7. VIBRACIONES NORMALES Y SU ASIGNACION PARA LOS ACIDOS TETRAMETILBENZOICOS

Siguiendo nuestro tratamiento hemos clasificado a los ácidos tetrametilbenzoicos en el grupo C_{2v} ; en rigor son de simetría C_s . Comprende los ácidos 2,3,4,5 tetrametil-, 2,3,4,6 tetrametil- y 2,3,5,6 tetrametilbenzoicos, siendo este último el de mayor simetría.



Grupo: $C_s \approx C_{2v}$; N° de átomos: 27

N° de vibraciones normales: $3N-6 = 75$

Distribución de las vibraciones normales en especies, según la simetría que se adopte para la molécula

$$C_s \quad 47A' + 28A''$$

$$C_{2v} \quad 11A_1 + 3A_2 + 6B_1 + 10B_2 + 9(\text{COOH}) + 4|9(\text{CH}_3)|$$

a) Vibraciones del anillo

Vibraciones tangenciales de esqueleto

Par vibracional 8a, 8b

De la especie A_1 y B_2 , ambas son activas en IR y Raman. Varsanyi (42) da para las dos componentes del par el intervalo de frecuencias $1520-1650 \text{ cm}^{-1}$.

La asignación realizada por nosotros es: ácido 2,3,4,5 tetrametilbenzoico: 8a, 1602 cm^{-1} en IR, 1611 cm^{-1}

en Raman y 8b, 1567 cm^{-1} en IR; ácido 2,3,4,6 tetrametilbenzoico; 8a, 1596 cm^{-1} y 8b, 1562 cm^{-1} ambos en IR y ácido 2,3,5,6 tetrametilbenzoico: 8a, 1606 cm^{-1} en IR y 8b, 1570 cm^{-1} en IR. La ausencia de datos Raman es debida a la poca calidad del espectro por falta de potencia del laser, no habiendo sido posible obtener mejores espectros.

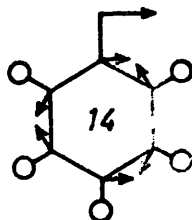
Par vibracional 19a, 19b

De la especie A_1 y B_2 , respectivamente. Varsanyi (42) da para ambas componentes unos intervalos muy amplios: 19a, $1220-1500 \text{ cm}^{-1}$ y 19b, $1380-1540 \text{ cm}^{-1}$.

Nuestra asignación para estas vibraciones es: ácido 2,3,4,5 tetrametilbenzoico: 19a, 1480 cm^{-1} y 19b, (?); ácido 2,3,4,6 tetrametilbenzoico: 19a, 1475 cm^{-1} y 19b, (?) y ácido 2,3,5,6 tetrametilbenzoico: 19a, 1474 cm^{-1} y 19b, (?). La vibración 19b creemos que solapa con la 8b en los tres casos, pues aparece un débil hombro a $\approx 1550 \text{ cm}^{-1}$ en los espectros IR.

Vibración 14

De la especie B_2 es activa en IR y Raman. Varsanyi (42) da el intervalo $1200-1260 \text{ cm}^{-1}$. Long y Steele (72), en su análisis de coordenadas normales, dan su forma vibracional para el pentafluorbenceno,



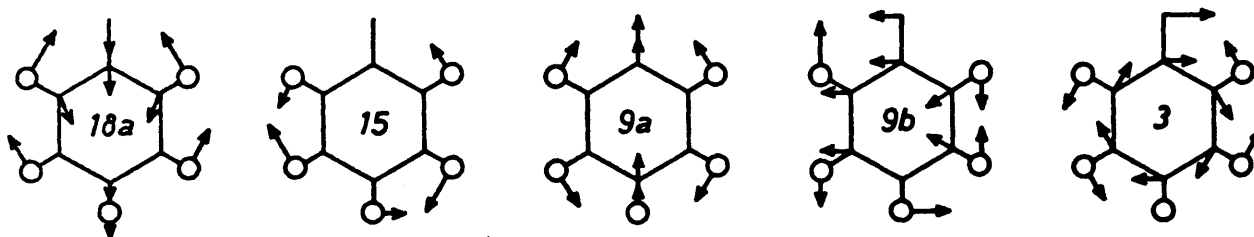
siendo su frecuencia 1226 cm^{-1} .

Para el ácido 2,3,4,5 tetrametilbenzoico la hemos

asignado a 1238 cm^{-1} ; para el ácido 2,3,4,6 tetrametilbenzoico, así como para el ácido 2,3,5,6 debe de estar oculta por la $\nu(\text{C-O})$ de mayor intensidad, no habiendo sido posible su asignación.

Vibraciones de flexión CX en el plano

Comprende las vibraciones 3, 9a, 9b, 15 y 18a, siendo 9a y 18a (A_1) y 3, 9b y 15 (B_2). Steele (73) da para ellas la secuencia de frecuencias $\nu_3 > \nu_{18a} > \nu_{9a} > \nu_{9b} > \nu_{15}$. Long y Steele (72) dan sus respectivas formas vibracionales para el pentafluorobenceno:



Varsanyi (42) da los siguientes intervalos: 3, $200-690\text{ cm}^{-1}$; 9a, $120-270\text{ cm}^{-1}$; 9b, $150-310\text{ cm}^{-1}$; 15, $100-250\text{ cm}^{-1}$ y 18a, $150-330\text{ cm}^{-1}$.

La asignación que hemos llevado a cabo para estas vibraciones es muy pobre, pues por ser de baja frecuencia no aparecen en IR y al ser los espectros Raman de baja calidad por las razones antes apuntadas solo se han podido medir las vibraciones de especie A_1 , a saber 9a y 18a, y no en todos los casos: ácido 2,3,4,5 tetrametilbenzoico: 18a, 272 cm^{-1} ; ácido 2,3,4,6 tetrametilbenzoico: 18a, 275 cm^{-1} y ácido 2,3,5,6 tetrametilbenzoico: 18a, 282 cm^{-1} y 9a, 165 cm^{-1} .

Vibraciones de flexión CH en el plano

Comprende únicamente la vibración 18b de la especie B_2 . Varsanyi (42) da para ella el intervalo $1160-1180\text{ cm}^{-1}$. Para pentasustitución la vibración 18b no puede considerarse

como flexión CH pura, existiendo en mayor o menor extensión-acoplamiento con las vibraciones de esqueleto.

Para el ácido 2,3,4,5 tetrametilbenzoico la hemos asignado a 1177 cm^{-1} ; para el ácido 2,3,4,6 tetrametilbenzoico a 1205 cm^{-1} y para el ácido 2,3,5,6 tetrametilbenzoico a 1206 cm^{-1} , todos valores para los espectros IR.

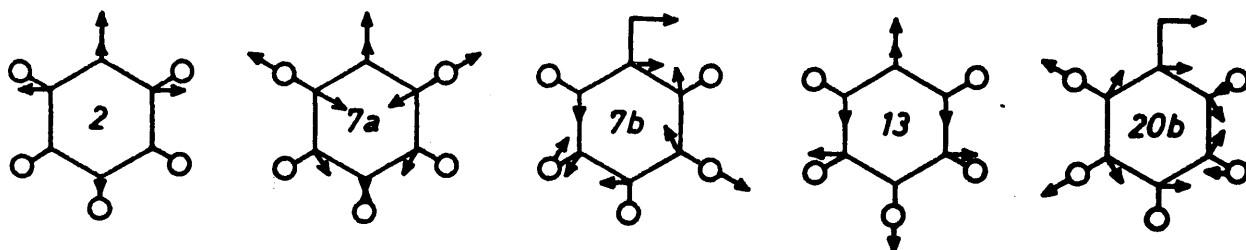
Vibraciones de esqueleto radiales

Comprende las vibraciones 1, 12 y el par degenerado 6a, 6b. Todas son de la especie A_1 , excepto la 6b que es de la B_2 , activas en IR y Raman. Varsanyi (42) da los siguientes intervalos: 1, $510\text{-}610\text{ cm}^{-1}$; 12, $620\text{-}720\text{ cm}^{-1}$; 6a, $460\text{-}550\text{ cm}^{-1}$ y 6b, $430\text{-}500\text{ cm}^{-1}$. Long y Steele (72), para el pentafluorbenzene, dan: 6a, 479 cm^{-1} y 6b, 435 cm^{-1} .

Nuestra asignación es la que sigue: ácido 2,3,4,5 tetrametilbenzoico: 1, 600 cm^{-1} en IR; 12, 716 cm^{-1} en IR, 706 cm^{-1} en Raman; 6a, 514 cm^{-1} en Raman y 6b, 472 cm^{-1} en IR; ácido 2,3,4,6 tetrametilbenzoico: 1, 605 cm^{-1} en IR; 12, 732 cm^{-1} también en IR; 6a, 478 cm^{-1} en IR y 6b, 454 cm^{-1} en IR. Por último para el ácido 2,3,5,6 tetrametilbenzoico damos: 1, 620 cm^{-1} en IR, 618 cm^{-1} en Raman; 12, 724 cm^{-1} en IR, 736 cm^{-1} en Raman; 6a, 470 cm^{-1} en Raman y 6b, 422 cm^{-1} en IR.

Vibraciones de tensión CX

Comprende las vibraciones 2, 7a, 7b, 13 y 20b, de las que la 2, 7a y 13 son de la especie A_1 y las restantes de la B_2 . Sus formas vibracionales, para el pentafluorbenzene, dadas en (72) son:



Varsanyi (42) da los siguientes intervalos: 2, 1270-1410 cm^{-1} ; 7a, 950-1080 cm^{-1} ; 7b, 950-1140 cm^{-1} ; 13, 1100-1290 cm^{-1} y 20b, 800-960 cm^{-1} .

La asignación que hemos hecho para el ácido 2,3,4,5 tetrametilbenzoico es: 2, 1300 cm^{-1} en IR, 1310 cm^{-1} en Raman; 7a, 1016 cm^{-1} en IR; 7b, 1083 cm^{-1} en IR; 13, (?) y 20b, 815 cm^{-1} también en IR; para el ácido 2,3,4,6 tetrametilbenzoico: 2, 1303 cm^{-1} ; 7a, 1001 cm^{-1} ; 7b, 1070 cm^{-1} ; 13, 1278 cm^{-1} y 20b, 783 cm^{-1} todos valores medidos en los espectros IR. Por último para el ácido 2,3,5,6 tetrametilbenzoico damos: 2, 1314 cm^{-1} ; 7a, 1011 cm^{-1} ; 7b, 1080 cm^{-1} ; 13, (?) y 20b, (?) valores tomados de los espectros IR.

Vibraciones de tensión CH

Comprende la vibración 20a de la especie A_1 , para la que Varsanyi (42) da el intervalo 3010-3140 cm^{-1} .

Nuestra asignación es la que sigue: ácido 2,3,4,5 tetrametilbenzoico: 3040 cm^{-1} en IR; ácido 2,3,4,6 tetrametilbenzoico: 3040 cm^{-1} en IR y ácido 2,3,5,6 tetrametilbenzoico: 3030 cm^{-1} en IR, 3040 cm^{-1} en Raman.

Vibraciones de esqueleto fuera del plano

Comprende las vibraciones 4, 16a y 16b, de la especie A_2 (16a) y B_1 (4 y 16b). Varsanyi (42) da los intervalos: 4, 660-710 cm^{-1} ; 16a, 550-600 cm^{-1} y 16b, 550-580 cm^{-1} . Bentley (59) da para la 16b, 558-580 cm^{-1} .

La asignación de estas vibraciones es la que sigue: ácido 2,3,4,5 tetrametilbenzoico: 4, 747 cm^{-1} en IR, 745 cm^{-1} en Raman; 16a, (?) y 16b, 566 cm^{-1} en IR, 558 cm^{-1} en Raman; ácido 2,3,4,6 tetrametilbenzoico: 4, 706 cm^{-1} ; 16a, (?) y 16b, 558 cm^{-1} valores medidos en el es-

pectro IR. Finalmente para el ácido 2,3,5,6 tetrametilbenzoico damos: 4, 749 cm^{-1} ; 16a, (?) y 16b, 536 cm^{-1} valores medidos en los espectros IR y Raman, respectivamente.

Vibraciones CX fuera del plano

Comprende las vibraciones 5, 10a, 10b, 17a y 17b, de las que la 10a y la 17a son de la especie A_2 y las restantes de la B_1 . Según los cálculos de Scherer (68), la mayor frecuencia corresponde a la 10a y la menor a la 17a. Varsanyi (42) da los siguientes intervalos: 5, $270\text{--}320\text{ cm}^{-1}$; 10a, $340\text{--}400\text{ cm}^{-1}$; 10b, $140\text{--}220\text{ cm}^{-1}$; 17a, $80\text{--}180\text{ cm}^{-1}$ y 17b, $90\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ que coinciden con los dados en (68).

Para nuestros compuestos solamente hemos podido hacer medidas esporádicas; así para el ácido 2,3,4,5 tetrametilbenzoico hemos medido 5, 285 cm^{-1} en IR y 10a, 337 cm^{-1} también en IR; para el ácido 2,3,4,6 tetrametilbenzoico hemos medido: 5, 290 cm^{-1} y 10a, 344 cm^{-1} ambos valores en IR, y para el ácido 2,3,5,6 tetrametilbenzoico no nos ha sido posible asignar ninguna de ellas.

Vibraciones CH fuera del plano

Comprende la vibración 11 de la especie B_1 , que según Varsanyi (42) aparece en el intervalo $830\text{--}880\text{ cm}^{-1}$. Shimanouchi (71) calcula para ella 879 cm^{-1} .

Para el ácido 2,3,4,5 tetrametilbenzoico la hemos asignado a 886 cm^{-1} en IR; para el ácido 2,3,4,6 tetrametilbenzoico a 892 cm^{-1} también en IR y para el ácido 2,3,5,6 tetrametilbenzoico a 876 cm^{-1} en IR.

En la Tabla 31 se da de manera esquemática el carácter y la especie correspondiente a cada uno de los modos normales de vibración del anillo en pentasustitución.

Vibraciones del anillo en benceno pentasustituido

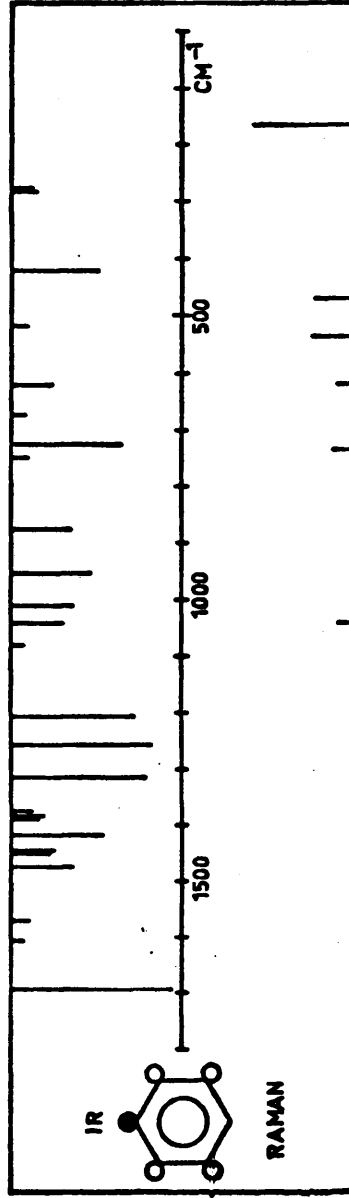
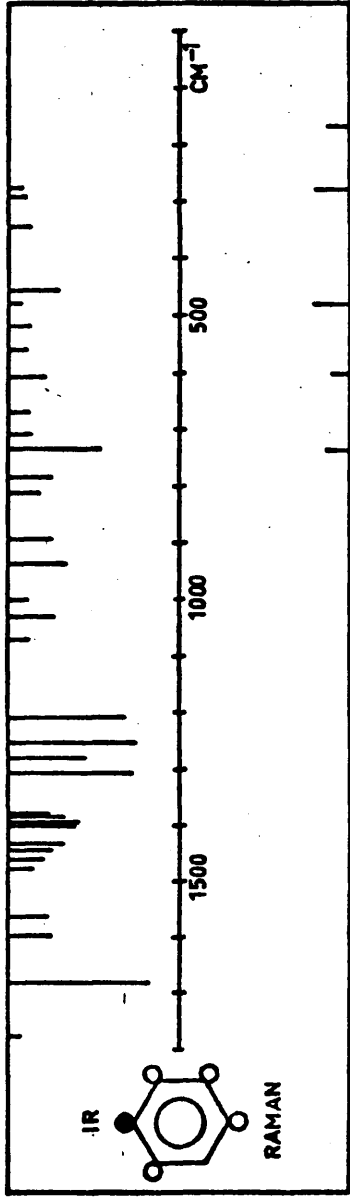
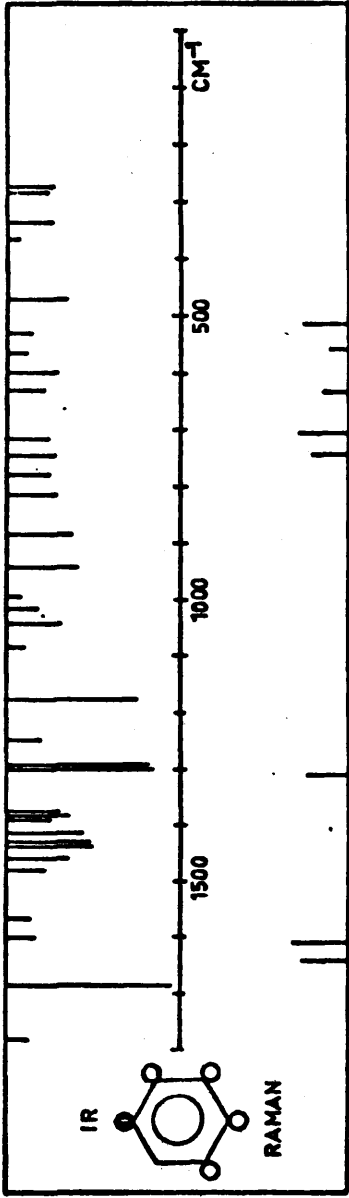
Grupo: $C_s \approx C_{2v}$

Acidos: 2,3,4,5 tetrametilbenzoico

2,3,4,6 tetrametilbenzoico

2,3,5,6 tetrametilbenzoico

Especie				
Carácter	A_1	A_2	B_1	B_2
1.- <u>tangenciales</u>				
-de esqueleto	8a,19a			8b,14,19b
-de flexión CX	9a,18a			3,9b,15
-de flexión CH				18b
2.- <u>radiales</u>				
-de esqueleto	1,6a,12			6b
-de tensión CX	2,7a,13			7b,20b
-de tensión CH	20a			
3.- <u>fuera del plano</u>				
-de esqueleto		16a	4,16b	
-de flexión CX		10a,17a	5,10b,17b	
-de flexión CH			11	



b) Vibraciones de los sustituyentes
 =====

Vibraciones del grupo carboxilo

Asignación	Ac. 2,3,4,5 tetrametil-	Ac. 2,3,4,6 tetrametil-	Ac. 2,3,5,6 tetrametil-
ν (OH)	3200-2300 (IR)	3200-2300 (IR)	3200-2300 (IR)
ν_{as} (C=O)	-1688 (IR)	1680 (IR)	1693 (IR)
ν_s (C=O)	1642 (Raman)	-	-
δ (OH)	1414 (IR)	1400 (IR)	1419 (IR)
ν (C-O)	1291 (IR)	1252 (IR)	1258 (IR)
γ (OH)	942 (IR)	934 (IR)	953 (IR)
Γ (COOH)	779 (IR)	810 (IR)	-
Δ_s (COOH)	630 (IR)	667 (IR)	672 (IR)
Δ_{as} (COOH)	530 (IR)	518 (IR)	518 (IR)
t(COOH)	-	-	-

Vibraciones de los grupos metilo

Asignación	Ac. 2,3,4,5 tetrametil-	Ac. 2,3,4,6 tetrametil-	Ac. 2,3,5,6 tetrametil-
$\nu_{as}(CH_3)$	2980 (IR)	2980 (IR)	2990 (IR)
$\nu_{as}(CH_3)$	2960 (IR)	2940 (IR)	2940 (IR)
$\nu_{as}(CH_3)$	2910 (IR)	2900 (IR)	2920 (IR)
$\nu_s(CH_3)$	2850 (IR)	2850 (IR)	2855 (IR)
$\nu_s(CH_3)$	2780 (IR)	2780 (IR)	2780 (IR)
$\delta_{as}(CH_3)$	1460 (IR)	1463 (IR)	1450 (IR)
$\delta_{as}(CH_3)$	1438 (IR)	1443 (IR)	1446 (IR)
$\delta_{as}(CH_3)$	1430 (IR)	1430 (IR)	-
$\delta_s(CH_3)$	1390 (IR)	1394 (IR)	1388 (IR)
$\delta_s(CH_3)$	1384 (IR)	1386 (IR)	1385 (IR)
$\delta_s(CH_3)$	1380 (IR)	1380 (IR)	1374 (IR)
$r(CH_3)$	1042 (IR)	1030 (IR)	1040 (IR)

La asignación de frecuencias para los ácidos tetrametilbenzoicos se da en las Tablas 32, 33 y 34.

TABLA 32

Asignación de frecuencias para el ácido 2,3,4,5 tetrametilbenzoico

Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
20a, A ₁	~3040 da	-	ν_s (C=O)	-	1642 m
ν_{as} (CH ₃)	~2980 da	-	8a, A ₁	1602 m	1611 m
ν_{as} (CH ₃)	~2960 da	-	8b, B ₂	1567 m	-
ν_{as} (CH ₃)	~2910 da	-	19a, A ₁	1480 m	-
ν_s (CH ₃)	~2850 da	-	δ_{as} (CH ₃)	1460 m	-
ν_s (CH ₃)	~2780 da	-	δ_{as} (CH ₃)	1438 m	-
	2640 m	-	δ_{as} (CH ₃)	1430 m	-
	2548 m	-	δ (OH)	1414 m	-
	2090 md	-	δ_s (CH ₃)	1390 h	-
	1925 da	-	δ_s (CH ₃)	1384 m	-
2x11	~1780 da	-	δ_s (CH ₃)	1380 h	-
ν_{as} (C=O)	1688 mf	-	2, A ₁	1300 mf	1310 m

TABLA 32 (continuación)

Asignación de frecuencias para el ácido 2,3,4,5 tetrametilbenzoico

Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
ν (C-O)	1291 mf	-	4, A ₂	747 m	745 d
14, B ₂	1238 m	-	12, A ₁	716 m	706 m
18b, B ₂	1177 mf	-	Δ_s (COOH)	630 m	632 d
7b, B ₂	1083 d	-	1, A ₁	600 m	-
τ (CH ₃)	1042 m	-	16b, B ₁	566 d	558 d
7a, A ₁	1016 d	-	Δ_{as} (COOH)	530 d	-
	993 d	-	6a, A ₁	-	514 m
$\dot{\gamma}$ (OH)	942 m	-	6b, B ₂	472 m	-
11, B ₁	886 m	-		368 md	-
20b, B ₂	815 m	-	10a, A ₂	337 m	-
Γ (COOH)	779 m	-	5, B ₁	285 m	-
			18a?, A ₁	272 m	-

TABLA 33

Asignación de frecuencias para el ácido 2,3,4,6 tetrametilbenzoico

Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
20a, A ₁	~3040 da	-	ν_{as} (C=O)	1680 mf	-
ν_{as} (CH ₃)	~2980 da	-	8a, A ₁	1596 m	-
ν_{as} (CH ₃)	~2940 da	-	8b, B ₂	1562 m	-
ν_{as} (CH ₃)	~2900 da	-	19a, A ₁	1475 h	-
ν_s (CH ₃)	~2850 da	-	δ_{as} (CH ₃)	1460 h	-
ν_s (CH ₃)	2780 da	-	δ_{as} (CH ₃)	1443 m	-
ν_s (CH ₃)	2700 da	-	δ_{as} (CH ₃)	1430 m	-
	2645 da	-	δ (OH)	1400 m	-
	2570 da	-	δ_s (CH ₃)	1394 m	-
	2530 da	-	δ_s (CH ₃)	1386 h	-
	2100 md	-	δ_s (CH ₃)	1380 h	-
2x11	1775 d	-	2, A ₁	1303 mf	-

TABLA 33 (continuación)

Asignación de frecuencias para el ácido 2,3,4,6 tetrametilbenzoico

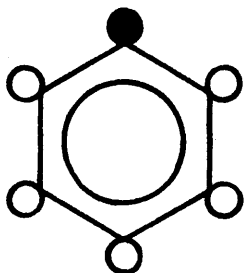
Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
13, A ₁	1278 f	-	4, A ₂	706 d	-
ν (C-O)	1252 mf	-	Δ _s (COOH)	667 d	-
18b, B ₂	1205 f	-	1, A ₁	605 m	602 d
7b, B ₂	1070 d	-	16b, B ₁	558 d	-
r (CH ₃)	1030 m	-	Δ _{as} (COOH)	518 d	-
7a, A ₁	1001 d	-	6a, A ₁	478 d	480 m
γ (OH)	934 m	-	6b, B ₂	454 m	-
11, B ₁	892 m	-	10a, A ₂	344 d	-
Γ (COOH)	810 m	-	5, B ₁	290 d	-
20b, B ₂	783 m	-	18a?, A ₁	275 m	280 m
12, A ₁	732 f	740 d	9a?, A ₁	-	168 d

TABLA 34

Asignación de frecuencias para el ácido 2,3,5,6 tetrametilbenzoico

Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
20a, A ₁	~3030 da	3040 md	δ _g (CH ₃)	1385 m	-
ν _{as} (CH ₃)	~2990 da	-	δ _g (CH ₃)	1374 h	-
ν _{as} (CH ₃)	~2940 da	-	2, A ₁	1314 mf	-
ν _{as} (CH ₃)	~2920 da	-	ν (C-O)	1258 mf	-
ν _s (CH ₃)	~2855 da	-	18b, B ₁	1206 mf	-
ν _s (CH ₃)	~2780 da	-	7b, B ₂	1080 md	-
ν _s (CH ₃)	~2665 da	-	r (CH ₃)	1040 m	1042 d
	2605 d	-	7a, A ₁	1011 m	-
	2555 d	-	γ (OH)	953 m	-
2xδ (OH)	~1910 d	-	11, B ₁	876 m	-
11+δ (OH)	1807 md	-	4, A ₂	749 d	-
ν _{as} (C=O)	1693 mf	-	12, A ₁	724 mf	736 d
ν _s (C=O)	-	-	Δ _g (COOH)	672 d	-
8a, A ₁	1606 d	-	1, A ₁	620 m	618 d
8b, B ₂	1570 d	-	16b?, B ₁	-	536 m
19a, A ₁	1474 f	-	Δ _{as} (COOH)	518 d	-
δ _{as} (CH ₃)	1450 h	-	6a, A ₁	-	470 m
δ _{as} (CH ₃)	1446 m	-	6b, B ₂	422 f	-
δ (OH)	1419 f	-	18a?, A ₁	282 m	-
δ _s (CH ₃)	1388 h	-	9a?, A ₁	-	165 f

IV.8. VIBRACIONES NORMALES Y SU ASIGNACION PARA EL ACIDO PENTAMETILBENZOICO



Grupo: $C_s = C_{2v} = D_{6h}$; N° de átomos: 30

N° de vibraciones normales: $3N-6 = 84$

Distribución de las vibraciones en especies, según la simetría que se adopte para la molécula

$$C_s \quad 52A' + 32A''$$

$$C_{2v} \quad 11A_1 + 3A_2 + 6B_1 + 10B_2 + 9(\text{COOH}) + 5|9(\text{CH}_3)|$$

$$D_{6h} \quad 2A_{1g} + A_{2g} + 2B_{2g} + E_{1g} + 4E_{2g} + A_u + 2B_{1u} + 2B_{2u} + \\ + 3E_{1u} + 2E_{2u} + 9(\text{COOH}) + 5|9(\text{CH}_3)|$$

a) Vibraciones del anillo

=====

Vibraciones tangenciales de esqueleto

Par vibracional 8a, 8b

De la especie E_{2g} (inactiva en IR) para el grupo D_{6h} pasa a desdoblarse en sus componentes de la especie A_1 y B_2 , activas en IR y Raman, para el grupo C_{2v} . Varsanyi (42) da el intervalo $1520-1660 \text{ cm}^{-1}$ para ambas componentes. Para el hexametilbenzoico (melitol) la frecuencia del par es de 1572 cm^{-1} , según (7).

La asignación que hacemos para el ácido pentametilbenzoico es 8a, 8b, 1576 cm^{-1} en IR, 1580 cm^{-1} en Raman.

Par vibracional 19a, 19b

De la especie E_{1u} (inactiva en Raman) para el grupo D_{6h} , pasa a desdoblarse en sus componentes, de la especie A_1 y B_2 , para el grupo C_{2v} . Mann y Thompson (74) suponen que la banda muy intensa a 1458 cm^{-1} para el melitol debe corresponder a la superposición del par 19 con las flexiones asimétricas de los grupos metilo. Varsanyi (42) da para ambas el intervalo $1540-1350 \text{ cm}^{-1}$ con $\nu_{19b} < \nu_{19a}$.

Para el ácido pentametilbenzoico la asignación que hemos realizado es la siguiente: 1479 cm^{-1} en IR, no disponiendo de datos Raman para ellas.

Vibración 14

De la especie B_{2u} (inactiva) para el grupo D_{6h} , pasa a ser B_2 para el grupo C_{2v} . Varsanyi (42) da el intervalo $1200-1260 \text{ cm}^{-1}$.

Para el ácido pentametilbenzoico nos ha sido imposible su asignación, si bien pudiera encontrarse oculta por $\nu(\text{C-O})$.

Vibraciones de flexión CX en el plano

Comprende todas las vibraciones correspondientes a las flexiones CH en el plano para el benceno, a saber: 3, 9a, 9b, 15, 18a y 18b. Scherer (68) da la secuencia de frecuencia $\nu_3 > \nu_{18a,b} > \nu_{9a,9b} > \nu_{15}$. Varsanyi (42) da los siguientes intervalos: 3, $350-720 \text{ cm}^{-1}$; 9a,9b, $180-280 \text{ cm}^{-1}$; 15, $120-210 \text{ cm}^{-1}$ y 18a, 18b, $220-320 \text{ cm}^{-1}$.

Dada su baja frecuencia y que el espectro Raman es de baja calidad al vernos precisados a obtenerle empleando como línea excitatriz la radiación a 6328 \AA de un laser de He-Ne, la asignación se reduce a la vibración 3 para la

que damos 306 cm^{-1} en IR, 307 cm^{-1} en Raman.

Vibraciones de esqueleto radiales

Comprende las vibraciones 1, 12, 6a y 6b de la especie A_{1g} (activa en Raman), B_{1u} (inactiva) y E_{2g} (activa en Raman) respectivamente para el grupo D_{6h} , pasando a ser A_1 para el grupo C_{2v} excepto la 6b que es B_2 . Kohlrausch (9), empleando el modelo V.F.F., calcula para las vibraciones 1 y 12 las frecuencias 1380 cm^{-1} y 528 cm^{-1} respectivamente. Long y Steele (72), utilizando el método U.B.F.F., calculan 443 cm^{-1} , para el par 6a, 6b del hexafluorbenceno. Varsanyi (42) da los siguientes intervalos: 1, $460-560 \text{ cm}^{-1}$; 12, $540-640 \text{ cm}^{-1}$ y 6a, 6b, $400-460 \text{ cm}^{-1}$.

Para el ácido pentametilbenzoico hemos llevado a cabo la siguiente asignación: 1, 473 cm^{-1} en IR, 463 cm^{-1} en Raman; 12, 693 cm^{-1} en IR, 702 cm^{-1} en Raman y 6a, 6b, 510 cm^{-1} en IR, 530 cm^{-1} en Raman.

Vibraciones de tensión CX

Comprende todas las vibraciones de tensión CH para el benceno, a saber: 2(A_{1g}), 7a,7b(E_{2g}), 13(B_{1u}) y 20a, 20b(E_{1u}). Kohlrausch (9) calcula para la vibración 2 del melitol 1380 cm^{-1} . Randle y Whiffen (75) obtienen 850 cm^{-1} para el par 20a, 20b del melitol. Varsanyi (42) da: 2, $1290-1450 \text{ cm}^{-1}$; 7a,7b, $900-1160 \text{ cm}^{-1}$; 13, $1160-1330 \text{ cm}^{-1}$ y 20a,20b, $780-1020 \text{ cm}^{-1}$.

Para el ácido pentametilbenzoico la asignación que damos es: 2, 1304 cm^{-1} en IR, 1312 cm^{-1} en Raman; 7a, 7b, 1065 cm^{-1} en IR; 13, 1215 cm^{-1} en IR y 20a, 20b, 965 cm^{-1} en IR.

Vibraciones de esqueleto fuera del plano

Comprende las vibraciones 4, 16a y 16b, de la espe

cie B_{2g} y E_{2u} , respectivamente, todas inactivas para el grupo D_{6h} , que pasan a ser $A_2(16a)$ y $B_1(4 \text{ y } 16b)$ para el C_{2v} . Varsanyi (42) da: 4, 680-720 cm^{-1} ; 16a, 16b, 560-620 cm^{-1} .

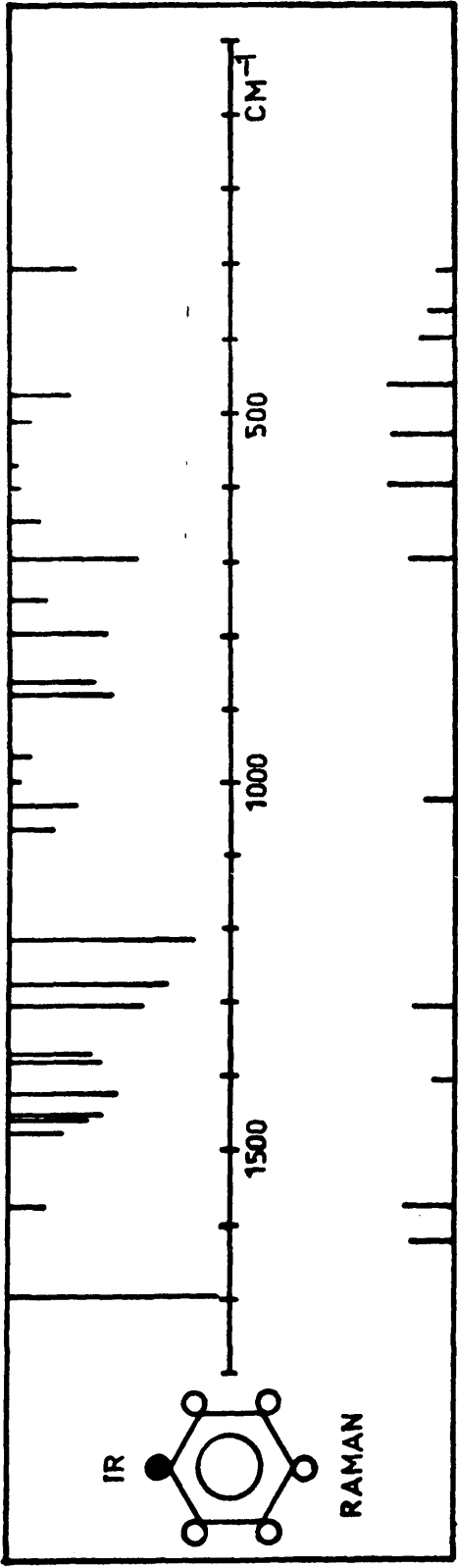
Para el ácido pentametilbenzoico la asignación que hacemos es: 4, 750 cm^{-1} en IR y 16a, 16b, 643 cm^{-1} también en el espectro IR.

Vibraciones CX fuera del plano

Comprende todas las vibraciones cuyo carácter era de flexión CH fuera del plano para el benceno: 5, 10a, 10b, 11, 17a y 17b de la especie B_{2g} (inactiva), E_{1g} (activa en Raman), A_{2u} (activa en IR) y E_{2u} (inactiva), respectivamente. Varsanyi (42) da: 5, 200-250 cm^{-1} ; 10a, 10b, 340-370 cm^{-1} ; 11, 180-220 cm^{-1} y 17a, 17b, 150-180 cm^{-1} .

Por las mismas razones expuestas anteriormente nos ha sido imposible el llevar a cabo una asignación válida de estas vibraciones.

En la Tabla 35 se da el carácter y la especie correspondiente a cada uno de los modos normales de vibración para el anillo en benceno hexasustituido.



b) Vibraciones de los sustituyentes
 =====

Vibraciones del grupo carboxilo

Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
ν (OH)	3200-2300	-
ν_{as} (C=O)	1698	-
ν_s (C=O)	-	1630
δ (OH)	1423	1413
ν (C-O)	1275	-
γ (OH)	880	-
Γ (COOH)	795	-
Δ_s (COOH)	-	-
Δ_{as} (COOH)	-	-
t (COOH)	-	-

200

Vibraciones de los grupos metilo

Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	2985	-
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	2920	-
$\nu_s(\text{CH}_3)$	2860	-
$\nu_s(\text{CH}_3)?$	2740	-
$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	1460	-
$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	1451	-
$\delta_s(\text{CH}_3)$	1380	-
$\delta_s(\text{CH}_3)$	1368	-
$r(\text{CH}_3)$	1031	1028
$t(\text{CH}_3)$	-	-

La asignación completa para el ácido pentametilbenzoico se da en la Tabla 36.

TABLA 36

Asignación de frecuencias para el ácido pentametilbenzoico

Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	Asignación	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)
	3055 da	-	ν (C-O)	1275 f	-
ν_{as} (CH ₃)	2985 d	-	13, B _{1u}	1215 mf	-
ν_{as} (CH ₃)	2920 da	-	7a, 7b, E _{2g}	1065 d	-
ν_s (CH ₃)	2860 d	-	r (CH ₃)	1031 m	1028 md
ν_s (CH ₃)	2740 da	-		999 d	-
	2655 da	-	20a, 20b, E _{1u}	965 d	-
	2570 da	-	γ (OH)	880 m	-
	2510 d	-		863 m	-
	2480 d	-	r (COOH)	795 m	-
ν_{as} (C=O)	1698 mf	-	4, B _{2g}	750 d	-
ν_s (C=O)	-	1630 d	12, B _{1u}	693 f	702 d
8a, 8b, E _{2g}	1576 d	1580 d	16a, 16b, E _{2u}	643 d	-
19a, 19b, E _{1u}	1479 h	-		601 md	596 m
δ_{as} (CH ₃)	1460 h	-		570 md	-
δ_{as} (CH ₃)	1451 h	-	6a, 6b, E _{2g}	510 d	530 m
δ (OH)	1423 m	1413 md	1, A _{1g}	473 m	463 m
δ_s (CH ₃)	1380 m	-		-	396 d
δ_s (CH ₃)	1368 m	-		-	364 d
2, A _{1g}	1304 m	1312 d	3, A _{2g}	-	307 d

IV.9. CONSIDERACIONES DE CONJUNTO

Los compuestos estudiados, a pesar de poseer todos ellos en común un anillo bencénico, un grupo carboxilo y uno o varios grupos metilo, son bastante diferentes desde el punto de vista estructural.

La variación en el número o en la disposición relativa de los sustituyentes en el anillo modifica la distribución de la nube de carga electrónica del mismo, afectando a la polaridad de los enlaces lo que se traduce en el espectro en un desplazamiento de gran número de frecuencias al pasar de un tipo de sustitución a otro, desplazamiento que va acompañado de variaciones considerables en la intensidad de las bandas del espectro.

Dejando aparte aquellas vibraciones que cambian de carácter al pasar de unos compuestos a otros (cambio de carácter CH a CX) para las que son lógicas variaciones en su frecuencia e intensidad, ofrecemos como ejemplos más significativos de lo dicho anteriormente la variación que experimentan, tanto en frecuencia como en intensidad, las vibraciones 1 y 12 del benceno, ambas, vibraciones de esqueleto radiales: la 1 vibración en fase de todos los carbonos del anillo; la 12 vibración en fase de átomos de carbono alternos del anillo.

TABLA 37

Frecuencia de la vibración 1 en los ácidos metil y polimetilbenzoicos

<u>Compuesto</u>	<u>IR (cm⁻¹)</u>	<u>Raman (cm⁻¹)</u>
benceno	-	992 mf
ac. benzoico	796 h	794 f
ac. 2-metil	765 m	755 f
ac. 3-metil	748 f	745 mf
ac. 4-metil	831 m	825 f
ac. 2,3-dimetil	625 f	625 mf
ac. 2,4-dimetil	605 f	610 d
ac. 2,5-dimetil	684 m	686 h
ac. 2,6-dimetil	721 f	724 mf
ac. 3,4-dimetil	634 m	633 d
ac. 3,5-dimetil	540 d	553 mf
ac. 2,3,4-trimetil	674 d	684 mf
ac. 2,3,5-trimetil	542 m	543 f
ac. 2,3,6-trimetil	724 f	722 mf
ac. 2,4,5-trimetil	757 f	756 mf
ac. 2,4,6-trimetil	566 d	574 mf
ac. 3,4,5-trimetil	520 d	526 f
ac. 2,3,4,5-tetrametil	600 m	-
ac. 2,3,4,6-tetrametil	605 m	602 d
ac. 2,3,5,6-tetrametil	620 m	618 d
ac. 2,3,4,5,6-pentametil	473 m	463 m

En todos los casos la frecuencia de la vibración 1 aparece por debajo de la que le corresponde para el benceno; ello nos indica la existencia de acoplamiento con las tensiones CX, acoplamiento que es tanto mayor cuanto mayor es el número de sustituyentes en el anillo: la vibración 1 va perdiendo su carácter de vibración pura de esqueleto y lo va adquiriendo de tensión CX.

290
TABLA 38

Frecuencia de la vibración 12 en los ácidos me
til y polimetilbenzoicos

<u>Compuesto</u>	<u>IR (cm⁻¹)</u>	<u>Raman (cm⁻¹)</u>
benceno	1010 m	-
ac. benzoico	1002 m	1000 f
ac. 2-metil	833 m	825 d.
ac. 3-metil	1002 m	1000 mf
ac. 4-metil	756 f	755 d
ac. 2,3-dimetil	734 f	728 mf
ac. 2,4-dimetil	772 f	772 m
ac. 2,5-dimetil	772 m	765 mf
ac. 2,6-dimetil	787 m	799 d
ac. 3,4-dimetil	767 mf	747 f
ac. 3,5-dimetil	999 d	1008 f
ac. 2,3,4-trimetil	762 f	762 d
ac. 2,3,5-trimetil	721 f	712 f
ac. 2,3,6-trimetil	784 d	792 md
ac. 2,4,5-trimetil	723 f	725 m
ac. 2,4,6-trimetil	779 f	771 f
ac. 3,4,5-trimetil	690 f	689 mf
ac. 2,3,4,5-tetrametil	716 m	706 m
ac. 2,3,4,6-tetrametil	732 f	740 d
ac. 2,3,5,6-tetrametil	724 mf	736 d
ac. 2,3,4,5,6-pentametil	693 f	702 d

También la vibración 12, al ir aumentando el número de sustituyentes, va perdiendo su carácter de vibración de anillo para adquirir carácter de tensión CX, pero solamente en aquellos casos en que la sustitución es en ambos triángulos de la estrella de David; cuando la sustitución tiene lugar en uno solo de ellos la vibración 12 conserva su carácter de vibración de anillo, lo que es debido a que esta vibración posee simetría trigonal.

V. RESUMEN Y CONCLUSIONES

V.1. RESUMEN

En el presente trabajo se ha realizado un estudio exhaustivo de los espectros moleculares de vibración de los ácidos benzoico, metil- y polimetilbenzoicos en fase sólida, utilizando como instrumento de trabajo la Teoría de Grupos con las ventajas y limitaciones que ello comporta. Los resultados obtenidos, que se han expuesto en la presente Memoria, demuestran que, aún en el caso de compuestos como los estudiados, en los que la simetría aparece distorsionada a consecuencia de las interacciones en el sólido, el procedimiento empleado es válido, toda vez que conduce a resultados coherentes entre sí y en consonancia con nuestras previsiones.

En la primera parte del trabajo se pasa revista a los conceptos más importantes sobre el origen de los espectros moleculares de vibración, simetría molecular, vibraciones normales y su clasificación en especies de simetría, actividad en IR y Raman de las vibraciones normales, correlación entre especies de simetría, etc.

En la segunda parte se estudia la molécula de benceno, pues, en el tratamiento realizado por nosotros, las moléculas estudiadas pertenecen a grupos de simetría que a su vez son subgrupos del grupo a que pertenece la molécula de benceno, por lo que las vibraciones normales de dichos compuestos se referirán a las del benceno: de ahí la importancia de su estudio.

En la tercera parte del trabajo, dedicada a la metodología experimental, junto a ciertas indicaciones sobre el origen de las muestras y su preparación para la obtención de los espectros, se dan las condiciones en que se han realizado éstos.

Por último, en la cuarta parte del trabajo, que es la más amplia, se derivan las vibraciones normales de los ácidos metil- y polimetilbenzoicos de las del benceno, haciéndose un estudio de las características más importantes de cada una de ellas para cada uno de los compuestos, intentándose, de acuerdo con todos los datos reunidos, una asignación de las vibraciones normales.

V.2. CONCLUSIONES

Las conclusiones más importantes que se han podido deducir de nuestro trabajo son las que se dan a continuación, habiéndose obtenido otras conclusiones de menor importancia en relación con determinados compuestos y que se indican en el texto de la Memoria.

- 1^a. La existencia de asociación por enlaces de hidrógeno intermoleculares está comprobada, no solamente por la presencia de la banda correspondiente a $\nu(\text{OH})$, que se extiende de 3200-2300 cm^{-1} presentando varios picos, sino también por el desplazamiento a baja frecuencia de la banda correspondiente a $\nu(\text{C=O})$, que aparece en todos los casos en el intervalo 1698-1670 cm^{-1} , sin que sea posible explicar este corrimiento a baja frecuencia solamente por la existencia de efectos conjugativos de anillo.
- 2^a. La formación de dímeros centrosimétricos se ha comprobado por la aparición de dos bandas en el espectro: una correspondiente a $\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$, activa en IR y otra correspondiente a $\nu_{\text{s}}(\text{C=O})$, activa en Raman a menor frecuencia que la anterior.
- 3^a. Se ha observado un desplazamiento a mayor frecuencia de la banda correspondiente a $\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$ en aquellos compuestos sustituidos en orto- con respecto al grupo carboxilo, siendo este desplazamiento mayor en los casos de orto-disustitución, lo que está en consonancia con el impedimento estérico a la coplanaridad anillo-grupo carboxilo debido a la presencia de grupos en orto.
- 4^a. Para aquellos compuestos que no son orto-disustituidos con respecto al grupo carboxilo, se ha observado

la presencia en el espectro IR de una banda muy intensa en el intervalo $1314-1298\text{ cm}^{-1}$, que nosotros hemos asignado a una combinación de $\nu(\text{C-O})$ y $\delta(\text{OH})$.

- 5^a. Así mismo se ha observado la presencia de una banda característica por su forma y frecuencia en el espectro IR de todos los compuestos de la serie, que nosotros hemos asignado a $\delta(\text{OH})$. Su intervalo de aparición es $962-907\text{ cm}^{-1}$, excepto para el ácido pentametilbenzoico que lo hace a 880 cm^{-1} .
- 6^a. La constancia en la frecuencia, aunque no en la intensidad, de las vibraciones correspondientes a los grupos metilo, nos indica la presencia de interacciones anillo-metilo, aunque no de una magnitud tal, que no pueda considerarse como buena aproximación el suponer que las vibraciones del anillo no se ven afectadas por las vibraciones de los grupos metilo. (Se exceptúan aquellas vibraciones que pasan de poseer carácter CH para el benceno a carácter CX para los compuestos de la serie).
- 7^a. Las variaciones en la intensidad y la frecuencia de las bandas correspondientes a las vibraciones de esqueleto del anillo indican, que, a pesar de poseer todos los compuestos de la serie en común un núcleo benzenico, son compuestos estructuralmente diferentes.
- 8^a. No obstante lo dicho anteriormente es característica de todos los compuestos estudiados la constancia en la frecuencia, aunque no en la intensidad, de las dos componentes del par vibracional 8a, 8b, que pueden ser consideradas como vibraciones puras de tensión de los dobles enlaces del anillo.
- 9^a. En los casos en que nos ha sido posible la síntesis de las sales potásicas de estos compuestos, y por lo

tanto la obtención de sus espectros de vibración, es característica la frecuencia de las bandas correspondientes a ν_{as} (OCO) y ν_s (OCO), dando lugar esta última vibración a una línea fuertemente polarizada en el espectro Raman.

- 10^a. Las vibraciones de la red cristalina que no aparecen en el espectro IR por ser de baja frecuencia lo hacen en Raman como líneas fuertes de difícil asignación, en las proximidades de la excitatriz.

VI. BIBLIOGRAFIA

- (1) Wilson, E.B., Decius, I.C. y Cross, P.C.: "Molecular Vibrations" (McGraw-Hill. Londres. 1955)
- (2) Cotton, F.A.: "Chemical Applications of Group Theory" (Interscience Publishers. 1971. 2^a ed.)
- (3) Ferraro, J. y Ziomek, J.: "Introductory Group Theory" (Plenum Press. 1969)
- (4) Herzberg, G.: "Molecular Spectra and Molecular Structure" (Van Nostrand. Londres. 1945)
- (5) Alpert, N., Keiser, W. y Szymansky, H.: "IR, Theory and Practice" (Plenum/Rosseta. 1974)
- (6) Apéndice XV de la cita (1)
- (7) Sverlov, L., Kovner, M. y Krainov, E.: "Vibrational Spectra of Poliatomic Molecules" (John Wiley y Sons. Nueva York. 1974)
- (8) Angus, W.R., Bailey, C.R., Hale, J.B., Ingold, C.K., Leckie, A.H., Raisin, C.G., Thomson, J.W. y Wilson, C.L.: J. Chem. Soc. 966 (1936)
- (9) Kohlrausch, K.W.: Phys. Zeitschr. 37, 58 (1936)
- (10) Brodersen, S. y Langseth, A.: Mat. Fys. Skr. Kong. Dansk. Vid. Selsk. 1, 1 (1956)
- (11) Halford, R.S. y Schaeffer, D.A.: J. Chem. Phys. 14, 141 (1946)
- (12) Mair, R.D. y Horning, D.F.: J. Chem. Phys. 17, 1236 (1949)

- (13) Scherer, J.R.: Spectrochim. Acta. 19, 601 (1963)
- (14) Schatz, P.N.: J. Chem. Phys. 32, 894 (1960)
- (15) Herzfeld, N., Ingold, C.K. y Poole, H.G.: J. Chem. Soc. 316 (1946)
- (16) Kovner, M.A.: Zhur. Exp. Teor. Fiz. 26, 598 (1954)
- (17) Latorre, S.: Tesis doctoral. Universidad de Madrid (1957)
- (18) Szymanski, H.: "Progress in Infrared Spectroscopy." Volumen 1. (Plenum Press. Nueva York. 1962)
- (19) Kendall, D.: "Applied Infrared Spectroscopy". (Reinhold Publishing Corp. Nueva York. 1966)
- (20) Alvarez Ossorio, R.: Anales 56B, 379 (1960)
- (21) Goubeau, J. y Kohler, E.: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 75, 65 (1942)
- (22) Garrigou-Lagrange, C., Lebas, J.M. y Josien, M.L.: Spectrochim. Acta 12, 305 (1958)
- (23) Bellamy, L.J.: "Advances in Infrared Group Frequencies" (Menthuen and Co. Ltd. 1968)
- (24) Scott, D.W., Messerly, J.F., Todd, S.S., Hossenlopp, I.A., Douslin, D.R. y McCollough, J.P.: J. Chem. Phys. 37, 867 (1962)
- (25) Bellamy, L.J.: "The Infrared Spectra of Complex Molecules" (Menthuen and Co. Ltd. 1964)

- (26) Davies, M. y Evans, J.C.: J. Chem. Phys. 20, 342
(1952)
- (27) Stepanov, A.: Nature. 157, 808 (1956)
- (28) Fuson, N. y Josien, M.L.: J. Opt. Soc. Amer. 43,
1102 (1953)
- (29) Hadzi, D. y Sheppard, N.: Bull. Sci. Acad. RPF You-
goslavie. 1, 71 (1953)
- (30) Hadzi, D. y Sheppard, N.: Spectrochim. Acta 8, 249
(1956)
- (31) Flett, M.S.: J. Chem. Soc. 962 (1951)
- (32) Evans, J.C.: Spectrochim. Acta 16, 1382 (1960)
- (33) Grove, J.F. y Willis, H.A.: J. Chem. Soc. 877 (1951)
- (34) Hidalgo, A. y González-Sánchez, F.: J. Phys. Rad.
19, 536 (1958)
- (35) Thomson, H.W. y Torkington, P.: J. Chem. Soc. 640
(1945)
- (36) Yoshida, S.: Chem. Phar. Bull. 8, 389 (1960)
- (37) Gerrard, W., Mooney, E.E. y Willis, H.A.: J. Chem.
Soc. 3153 (1961)
- (38) Green, J.H.S., Kynaston, W. y Lindsey, A.S.: Spec-
trochim. Acta. 17, 486 (1961)
- (39) Kagarise, J.: J. Phys. Chem. 59, 271 (1955)
- (40) Katritzky, A.R. y Lagowski, J.M.: J. Chem. Soc. 4155

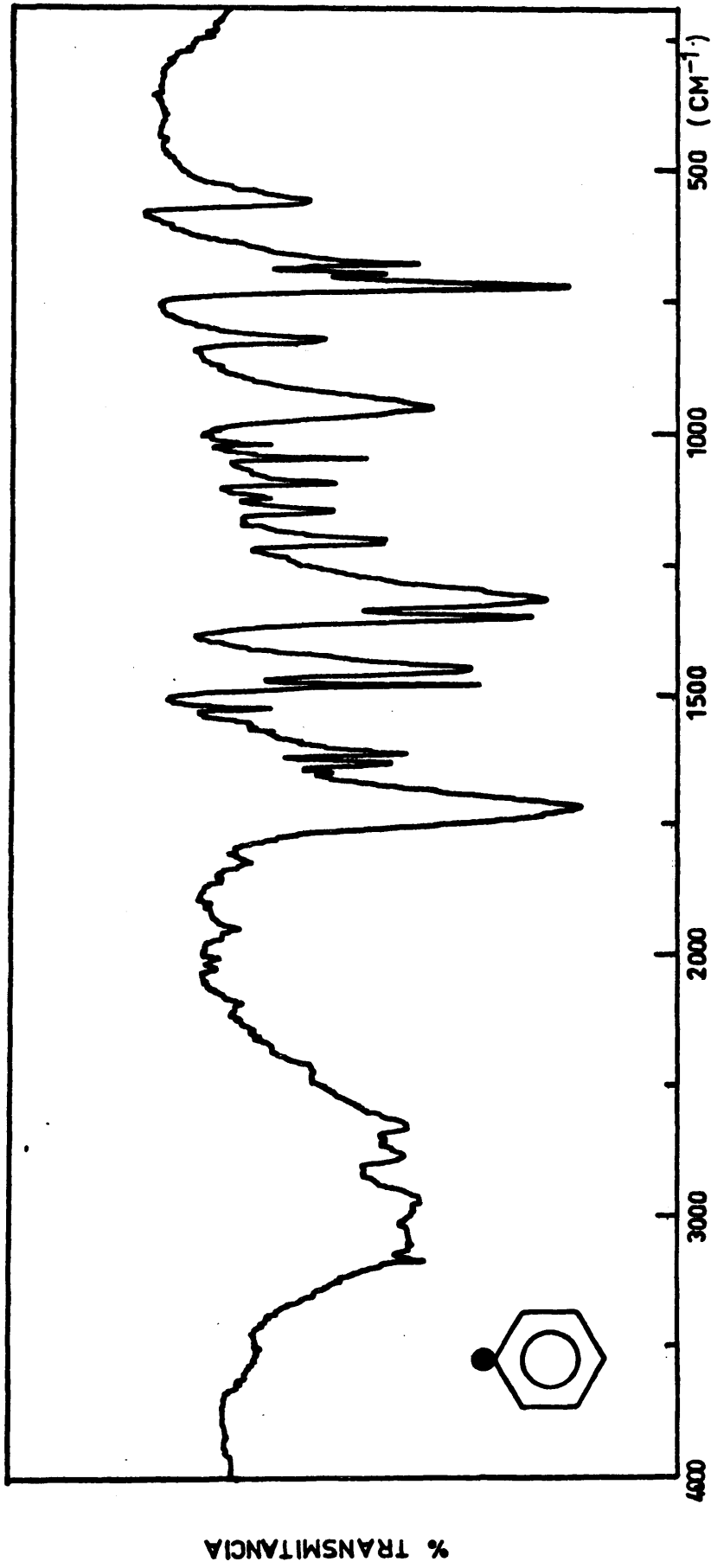
(1958)

- (41) Katritzky, A.R.: Quart. Rev. 13, 353 (1959)
- (42) Varsanyi, G.: "Vibrational Spectra of Benzene Derivatives" (Academic Press. 1969)
- (43) Whiffen, D.H.: J. Chem. Soc. 1350 (1956)
- (44) Kovner, M.A. y Bogomolov, A.M.: Opt. Spek. I, 364. (1956)
- (45) Stephenson, C.V., Coburn, W.C. y Wilcox, W.S.: Spectrochim. Acta 17, 933 (1961)
- (46) Aleksanian, V.T., Sterin, Kh.E., Liebermann, A.L., Mikhailova, E.A., Prianishnikova, M.A. y Kazanski, B.A.: Izv. Ak. Nauk. Fiz. Otd. 19, 225 (1955)
- (47) Josien, M.L. y Lebas, J.M.: Bull. Soc. Chim. France 53, 57 (1956)
- (48) Jakobsen, R.J. y Bentley, F.F.: Appl. Spect. 18, 88 (1964)
- (49) Whiffen, D.H.: Spectrochim. Acta 7, 253 (1955)
- (50) Langseth, A. y Lord, R.C.: Kgl. Danske Vidensk. Selsk. 16, 6 (1938)
- (51) Kovner, M.A. y Bogomolov, A.M.: Opt. Spek. 4, 301 (1958)
- (52) Kovner, M.A. y Bogomolov, A.M.: Opt. Spek. 7, 751 (1959)

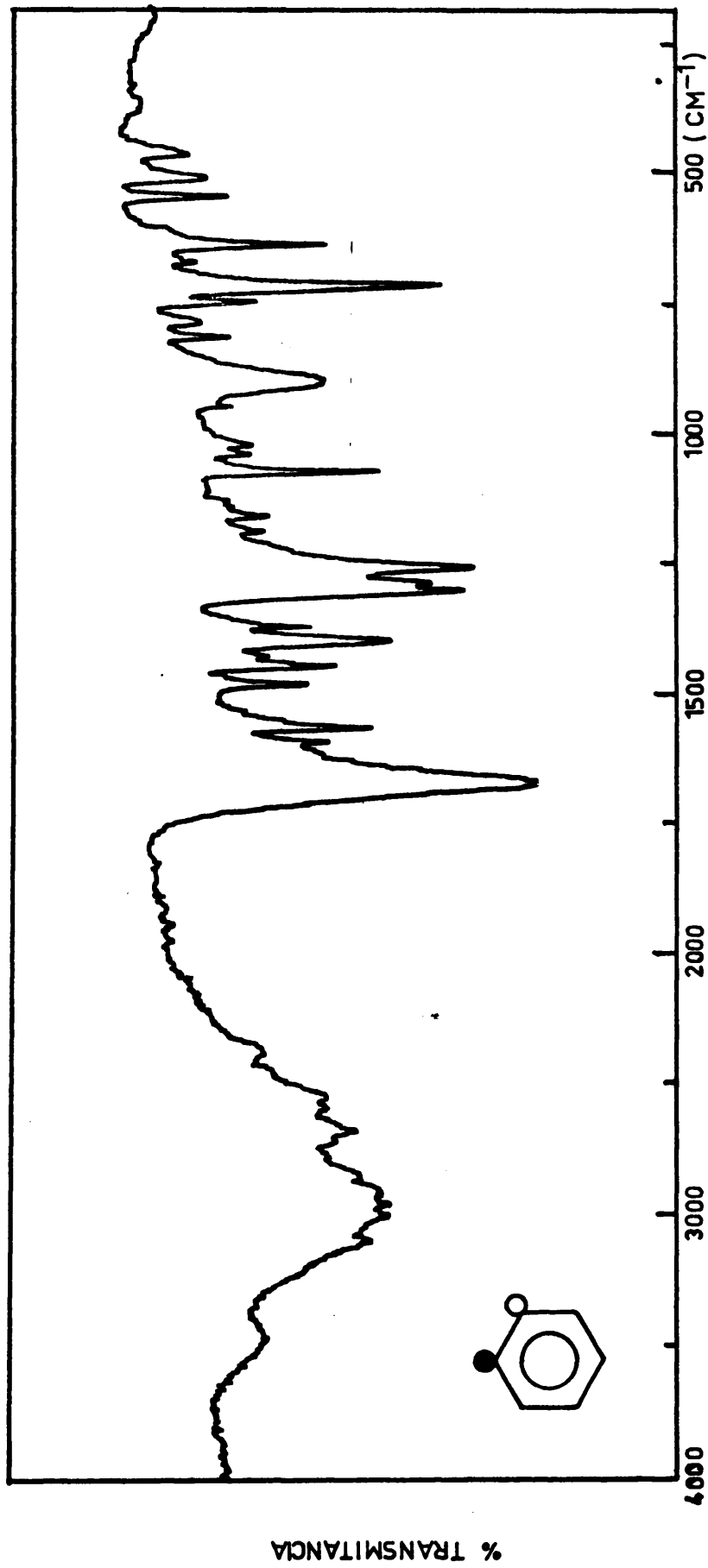
- (53) Green, J.H.S., Kynaston, W. y Gebbie, H.A.: Spectrochim. Acta 19, 807 (1963)
- (54) Katrizky, A.R. y Jones, R.A.: J. Chem. Soc. 3670 (1959)
- (55) Sushchinski, M.M.: Izv. Ak. Nauk. Fiz. Otd. 17, 608 (1953)
- (56) Lecomte, J.: Cah. Phys. 77, 1 (1957)
- (57) Bogomolov, A.M.: Opt. Spek. 13, 159 (1962)
- (58) Balasubramanian, A., Dearden, J.C., Forbes, W.F. y Cheetham, N.F.: Can. J. Chem. 43, 2603 (1965)
- (59) Bentley, F.F. y Wolfarth, E.F.: Spectrochim. Acta 15, 165 (1959)
- (60) Bogomolov, A.M.: Opt. Spek. 10, 322 (1961)
- (61) Herz, E.: Monatsh. Chem. 74, 160 (1941)
- (62) Katrizky, A.R. y Simmons, P.: J. Chem. Soc. 2051 (1959)
- (63) Nonnenmacker, G. y Mecke, R.: Spectrochim. Acta 17, 1049 (1961)
- (64) Randle, R.R. y Whiffen, D.H.: Conference held by the Institute of Petroleum, Londres (1954)
- (65) Bogomolov, A.M.: Opt. Spek. 9, 311 (1960)
- (66) McMurry, H.L. y Thornton, V.: Anal. Chem. 24, 318 (1952)

- (67) Lebas, J.M., Garrigou-Lagrange, C. y Josien, M.L.:
Cah. Phys. 73, 31 (1956)
- (68) Scherer, J.R., Evans, J.C., Muelder, W.W. y Overend,
J.: Spectrochim. Acta 18, 57 (1962)
- (69) Scherer, J.R.: "Planar Vibrations of Chlorinated
Benzenes" The Dow Chemical Comp. (1963)
- (70) Bogomolov, A.M.: Opt. 13, 331 (1962)
- (71) Shimanouchi, T., Kakiuti, Y. y Gamo, I.: J. Chem.
Phys. 25, 1245 (1956)
- (72) Long, D.A. y Steele, D.: Spectrochim. Acta 19, 1947
(1963)
- (73) Steele, D.: Spectrochim. Acta 18, 915 (1962)
- (74) Mann, J. y Thompson, H.W.: Proc. Roy. Soc. London A.
192, 489 (1948)
- (75) Randle, R. y Whiffen, D.H.: J. Chem. Soc. 3497 (1955)

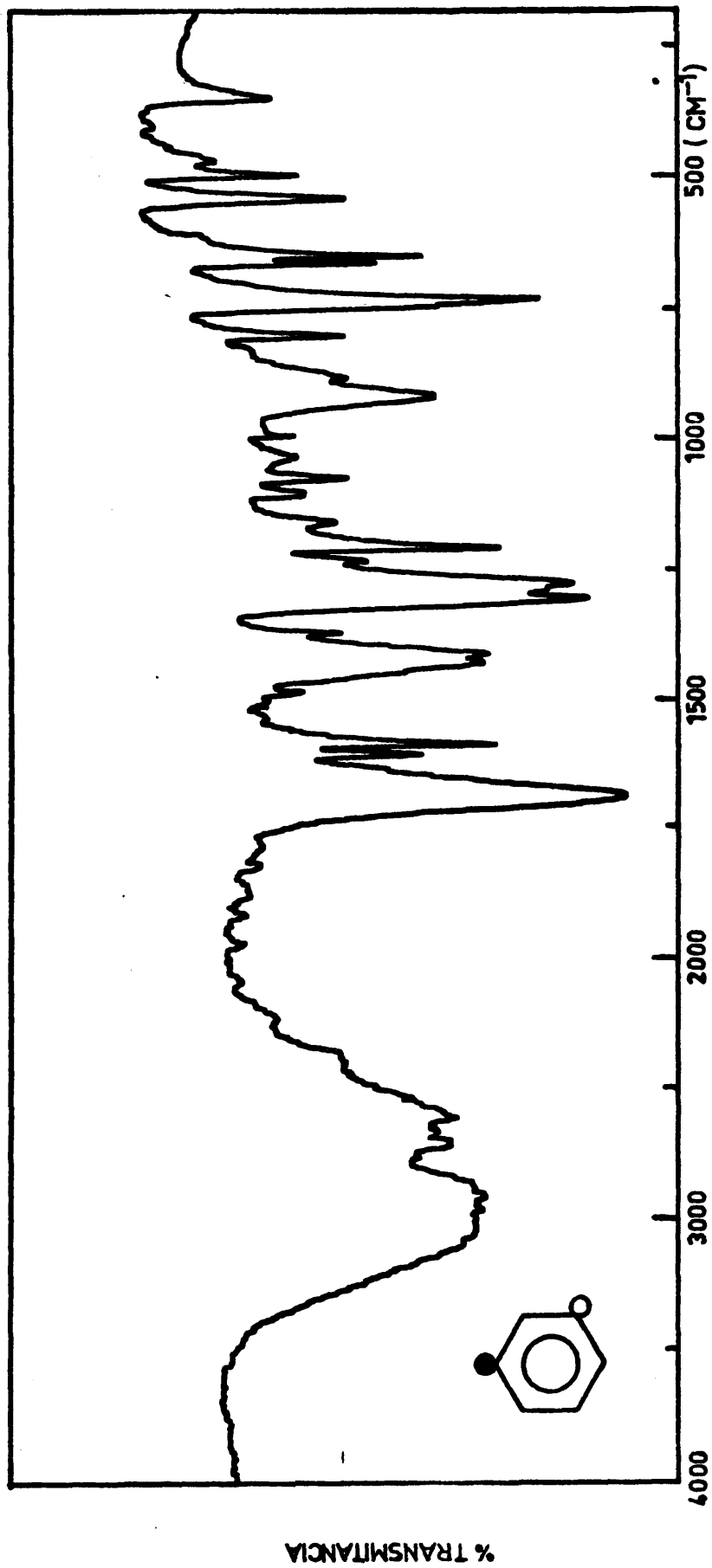
VII. ESPECTROS



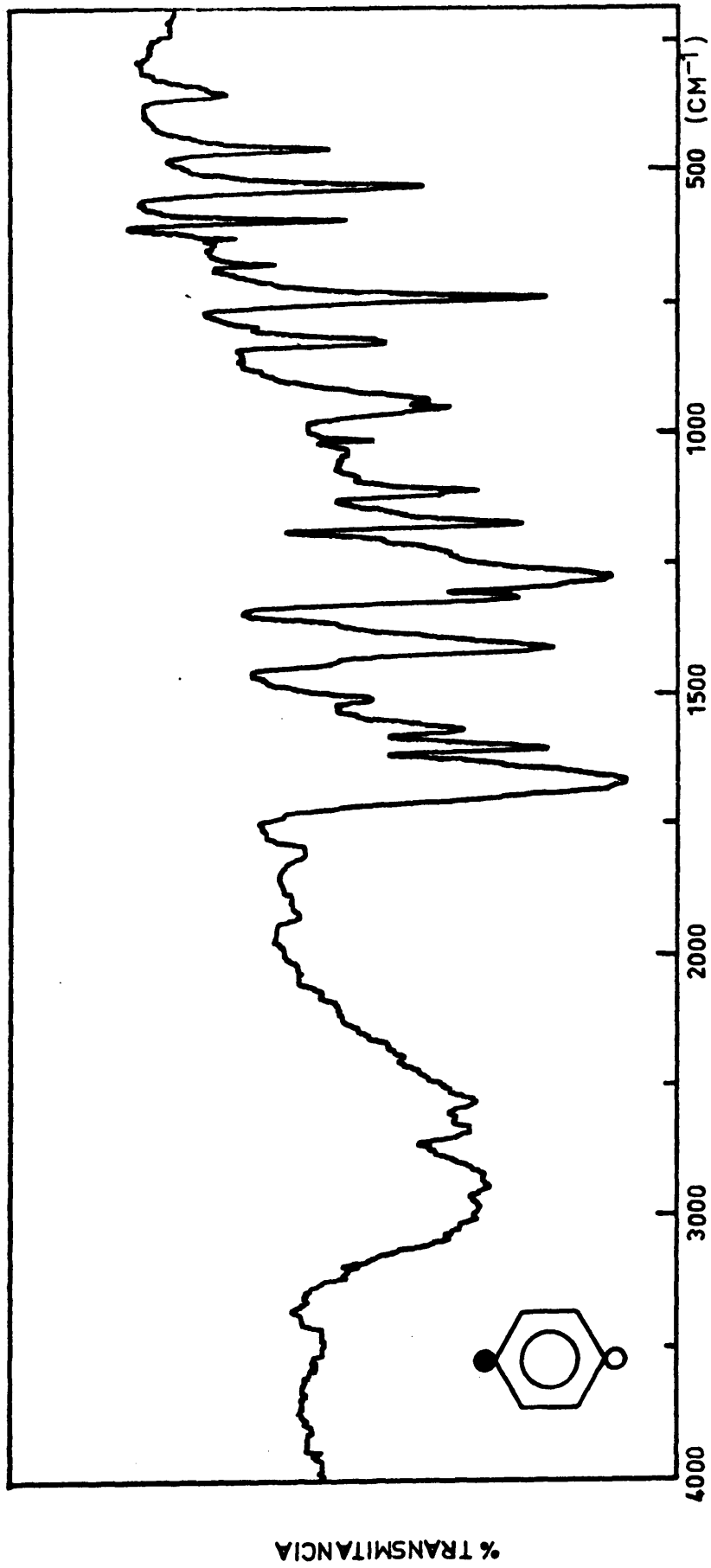
Espectro 1. ACIDO BENZOICO. (IR). Sólido en BrK



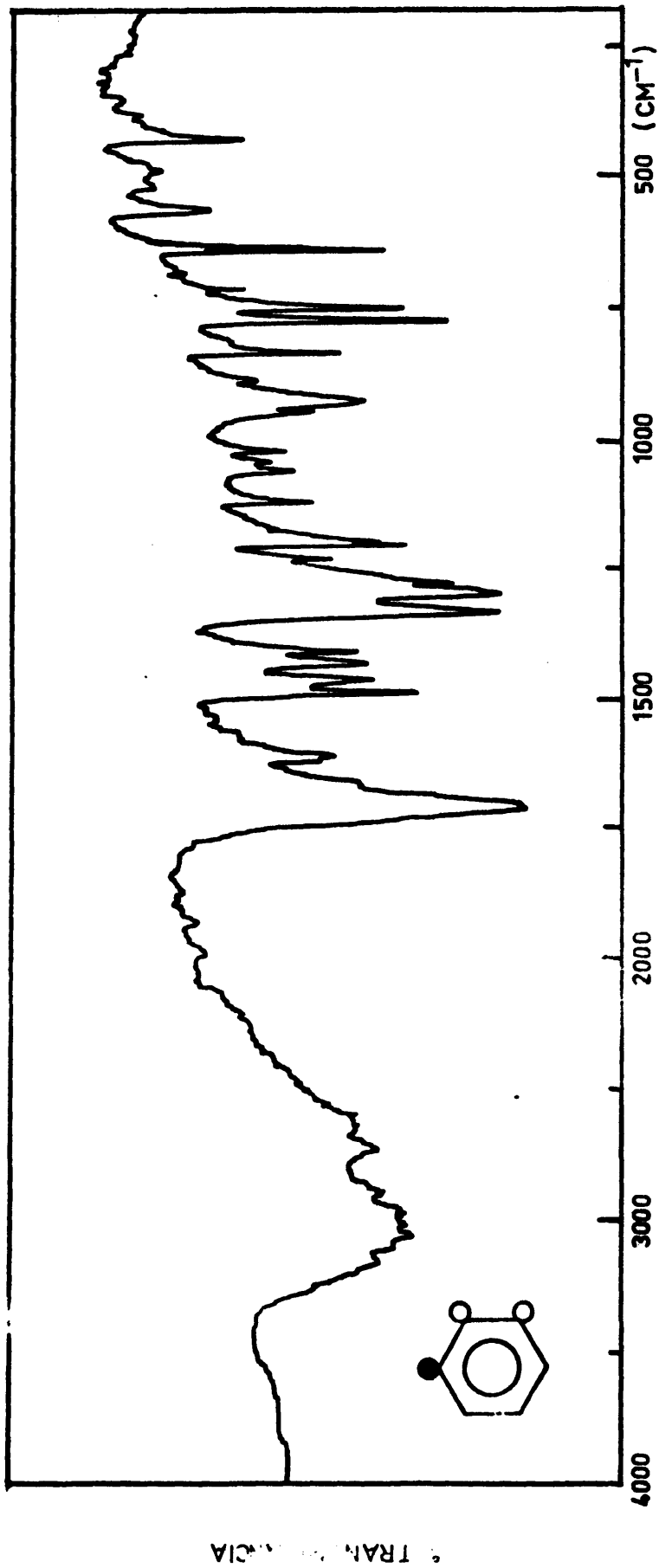
Espectro 2. ACIDO 2-METILBENZOICO (IR). Sólido en BrK.



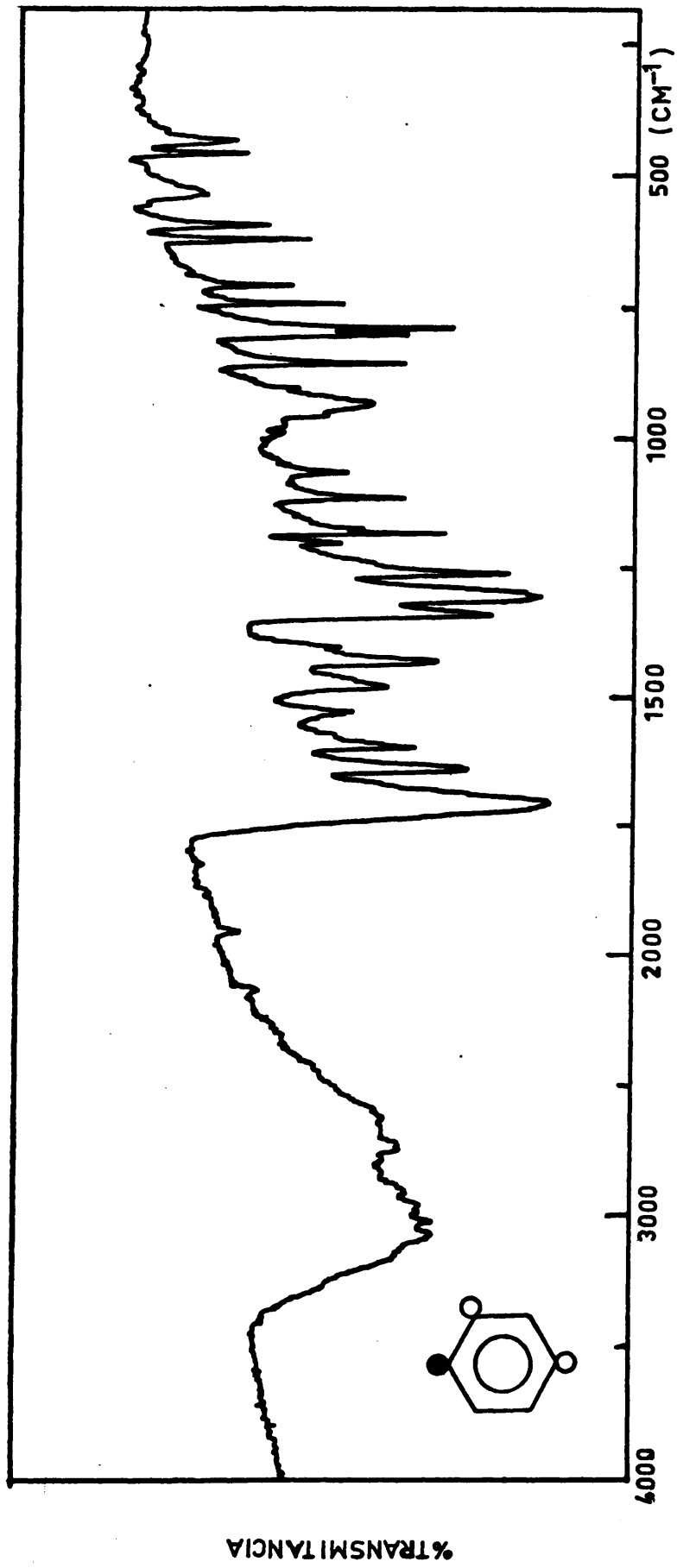
Espectro 3. ACIDO 3-METILBENZOICO. (IR) Sólido en BrK



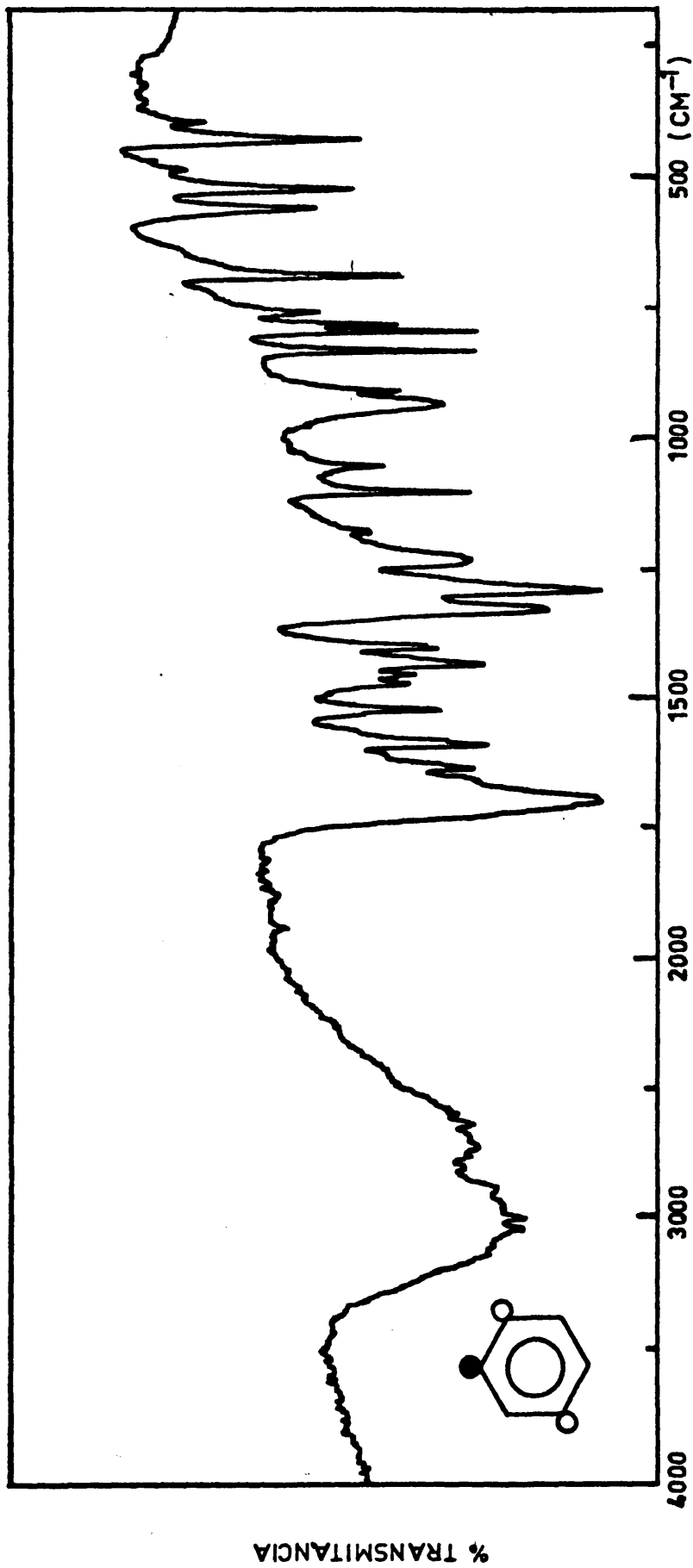
Espectro 4. ACIDO 4-METILBENZOICO (IR). Sólido en BrK



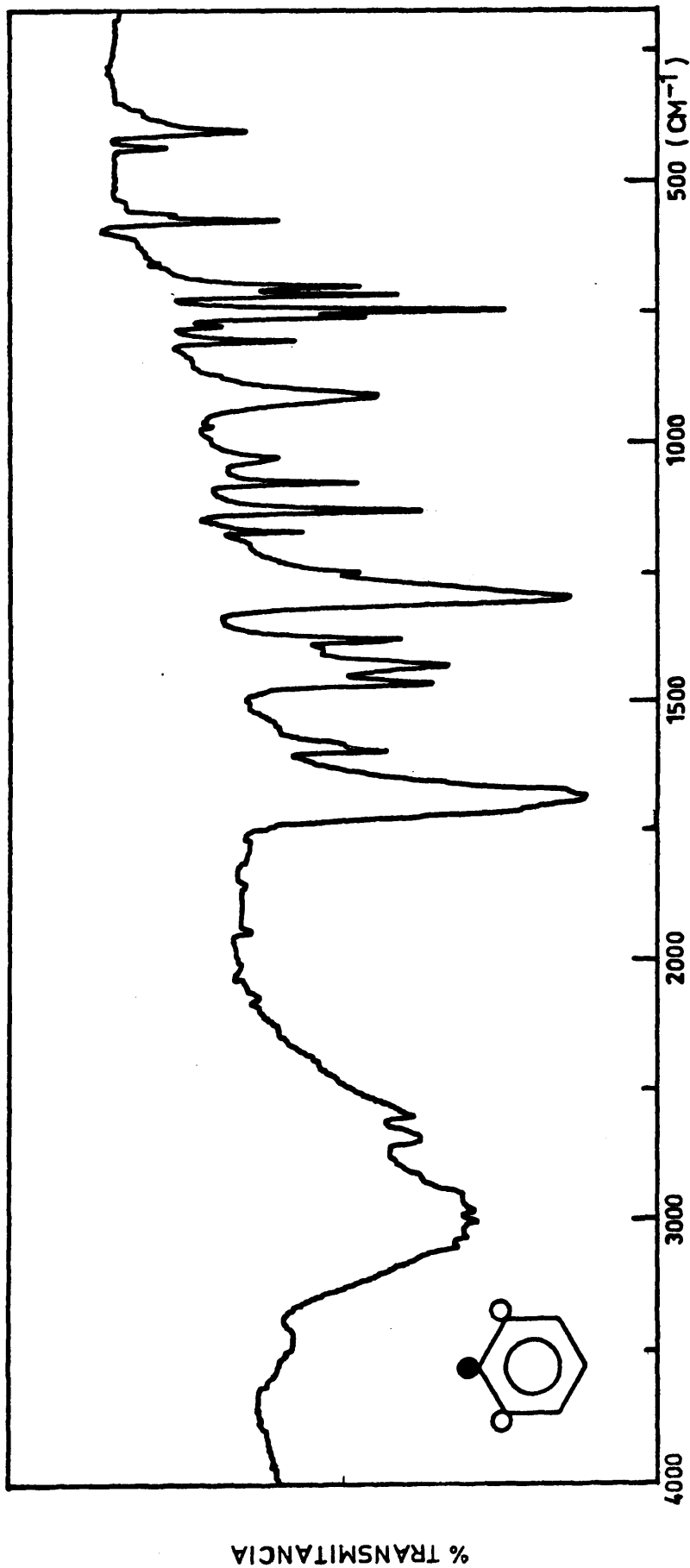
Espectro 5. ACIDO 2,3 DIMETILBENZOICO (IR). Sólido en BrK



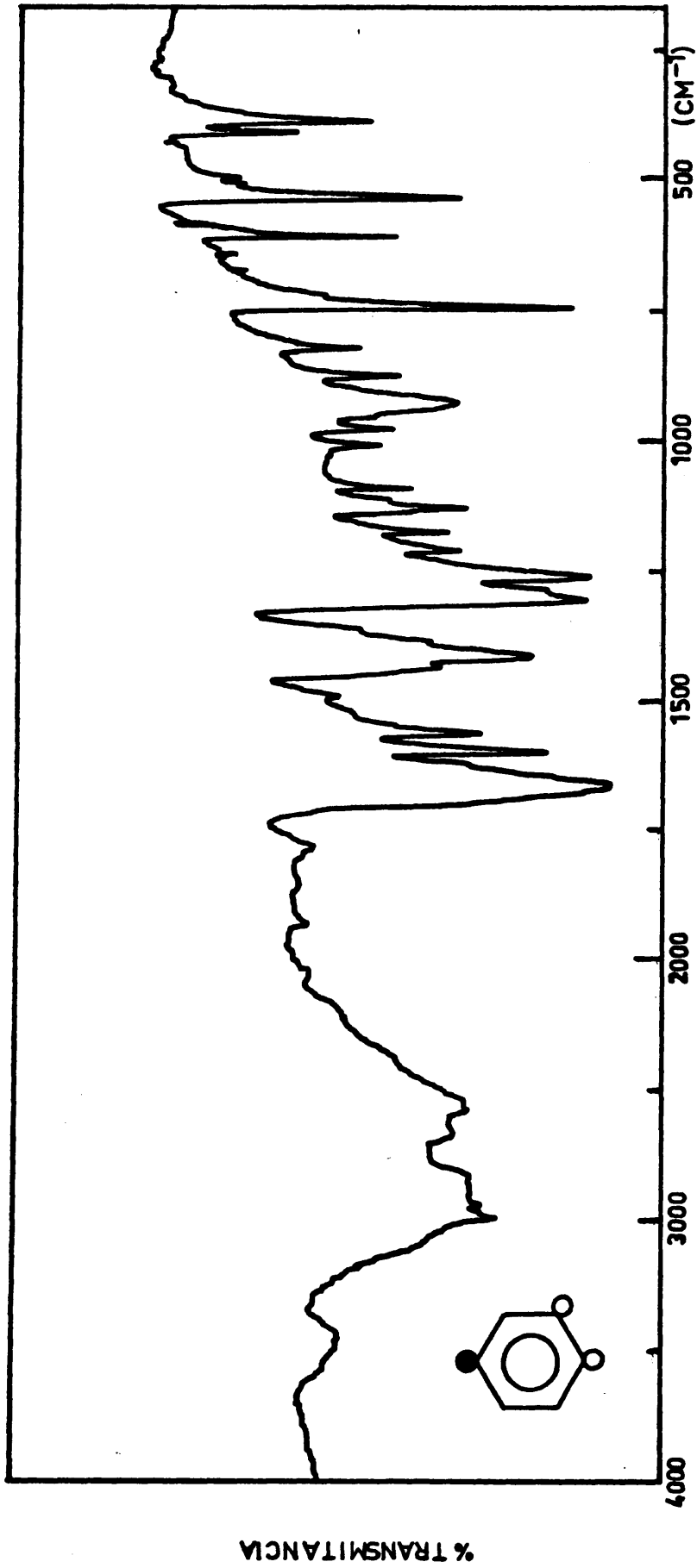
Espectro 6. ACIDO 2,4 DIMETILBENZOICO. (IR). Sólido en BrK



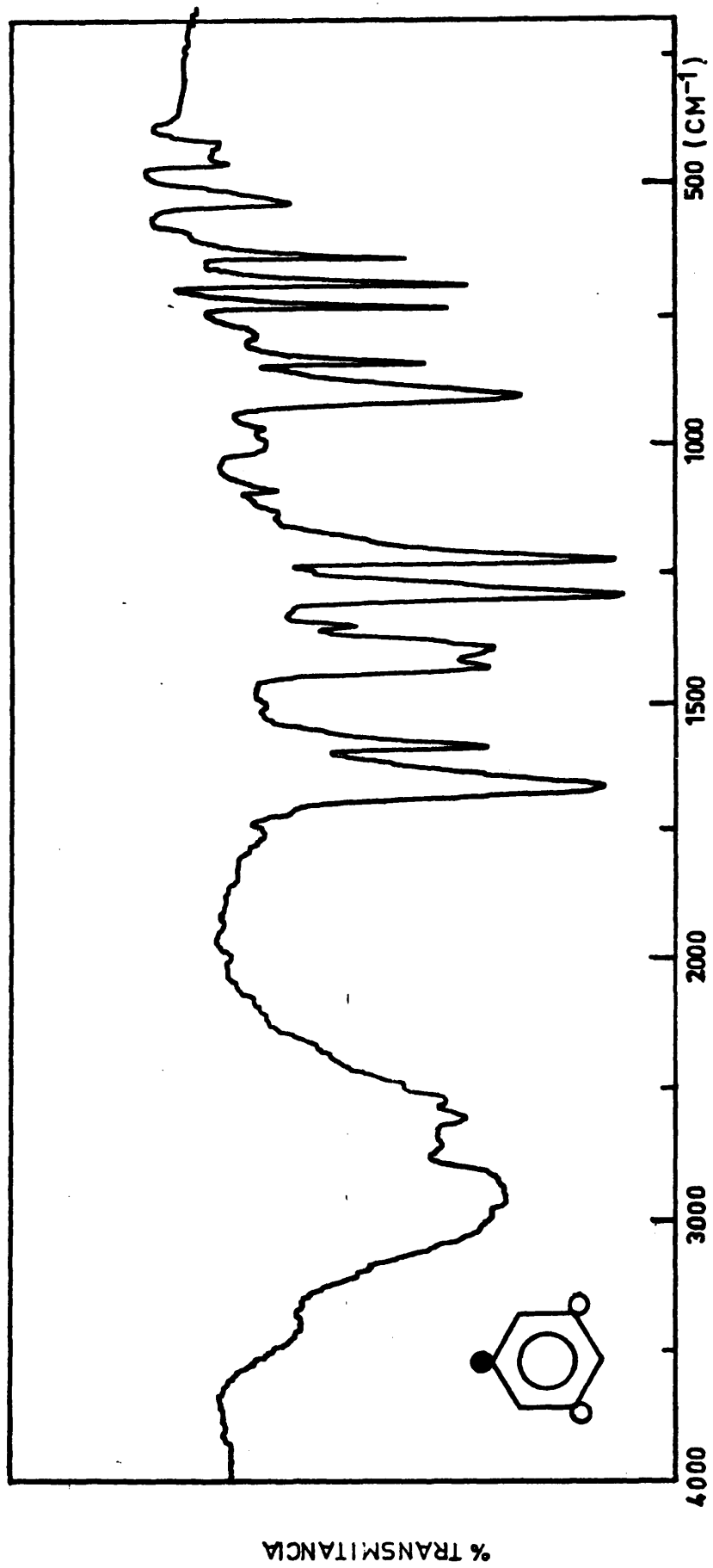
Espectro 7. ACIDO 2,5 DIMETILBENZOICO (IR). Sólido en BrK



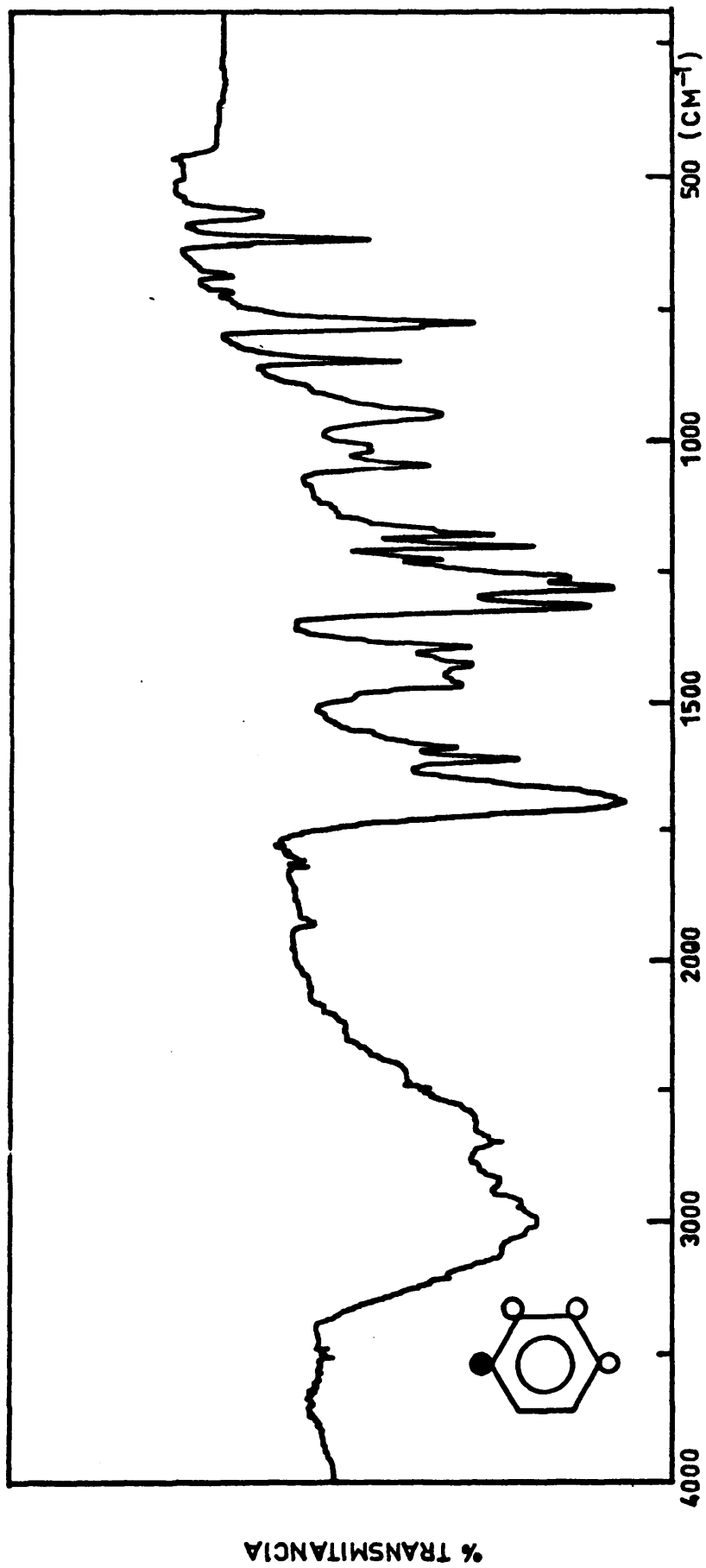
Espectro 8. ACIDO 2,6 DIMETILBENZOICO. (IR) Sólido en BrK



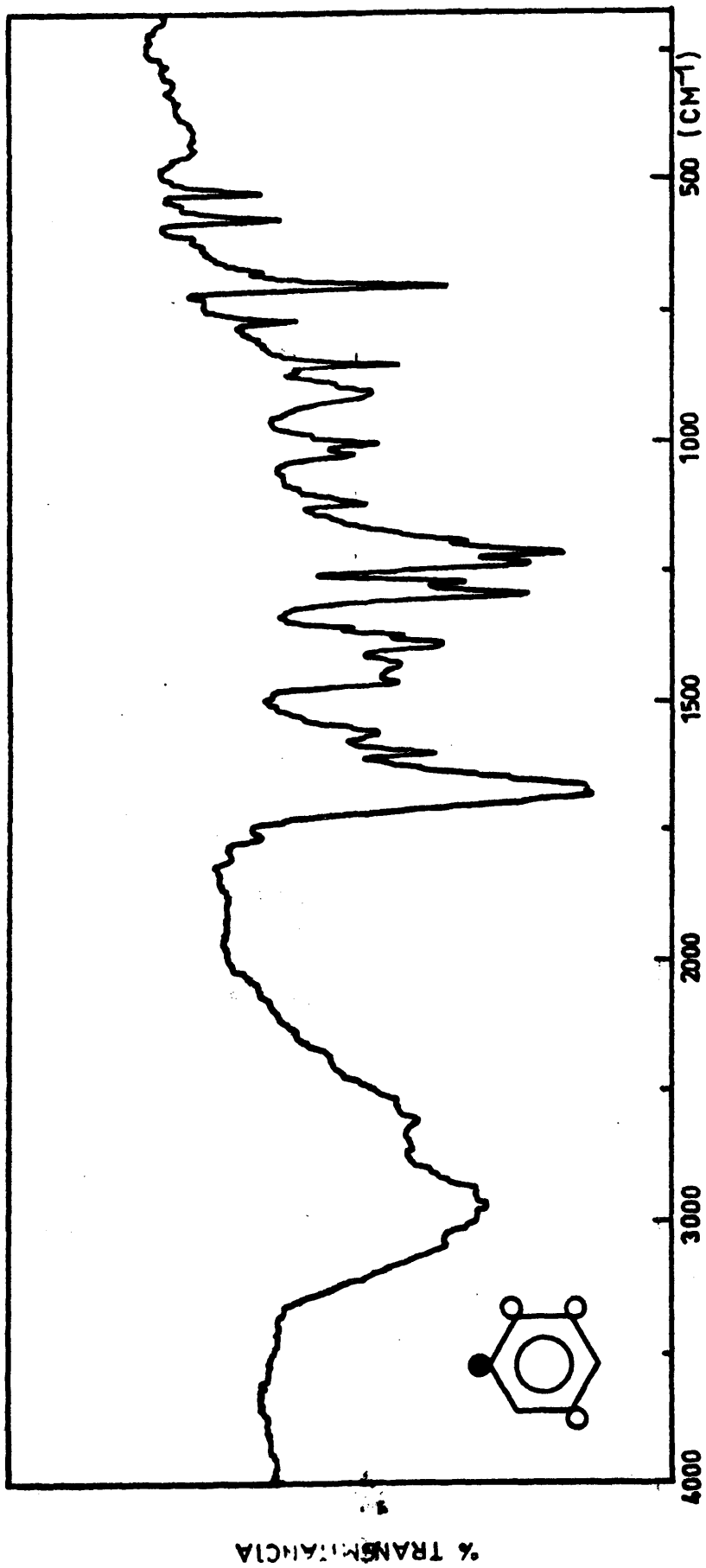
Espectro 9. ACIDO 3,4 DIMETILBENZOICO. (IR) Sólido en BrK



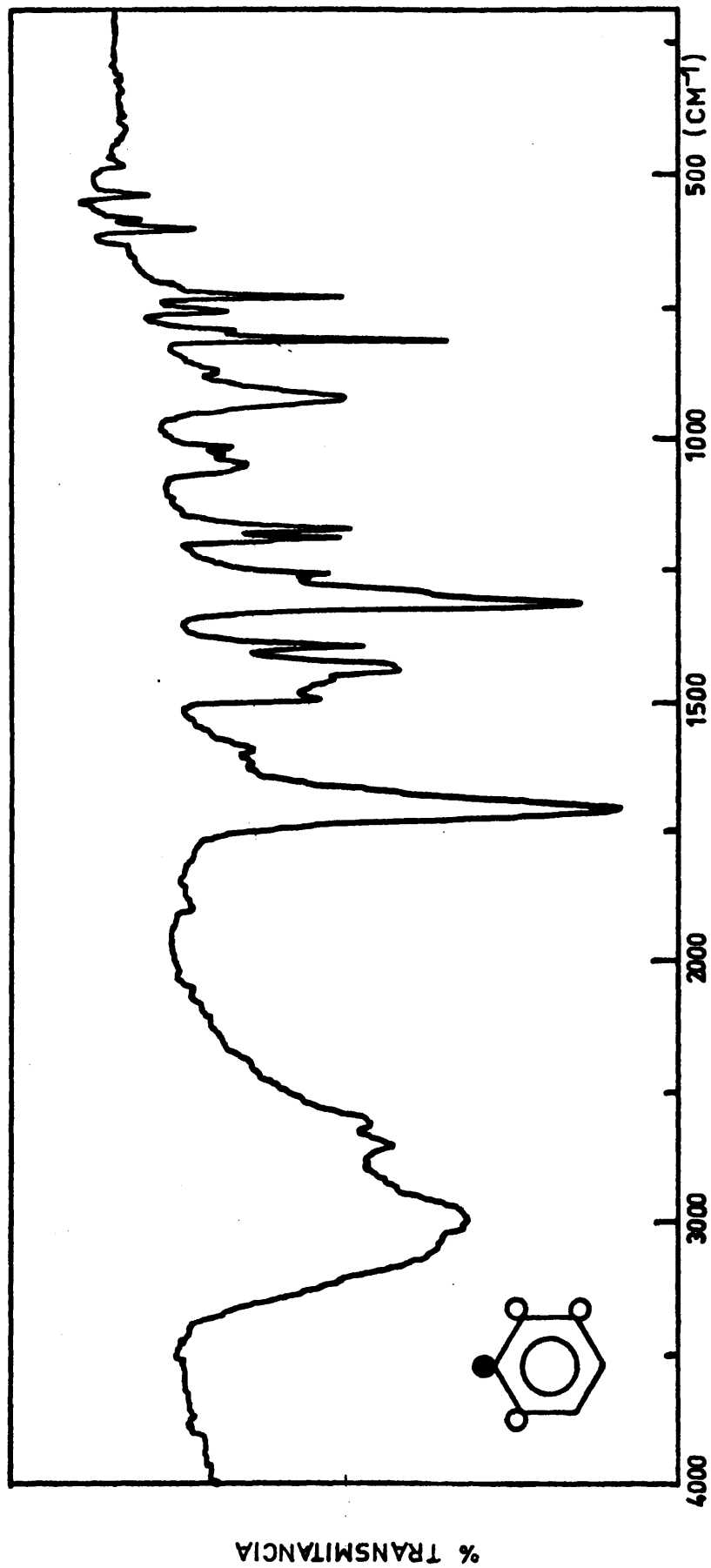
Espectro 10. ACIDO 3,5 DIMETILBENZOICO. (IR) Sólido en BrK



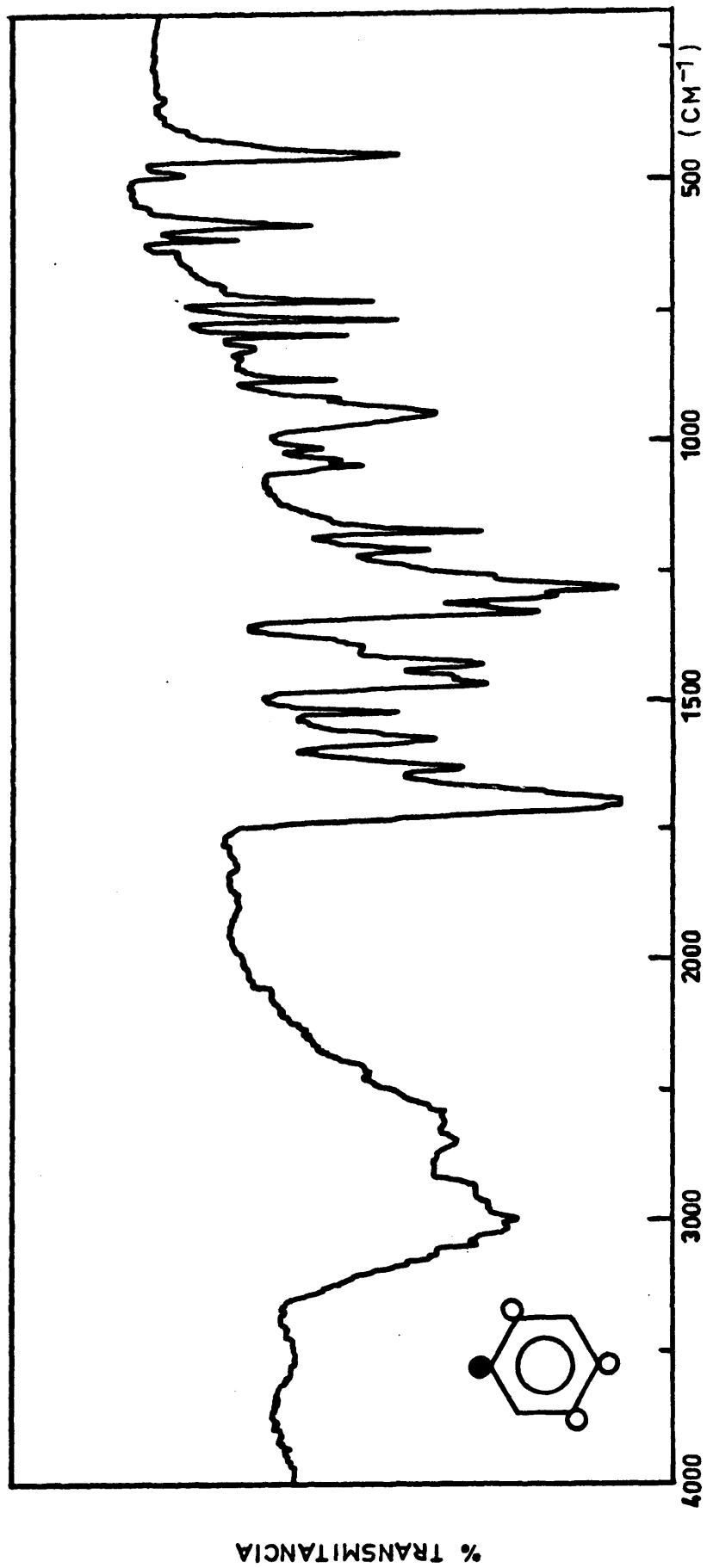
Espectro 11. ACIDO 2,3,4 TRIMETILBENZOICO. (IR) Sólido en BrK



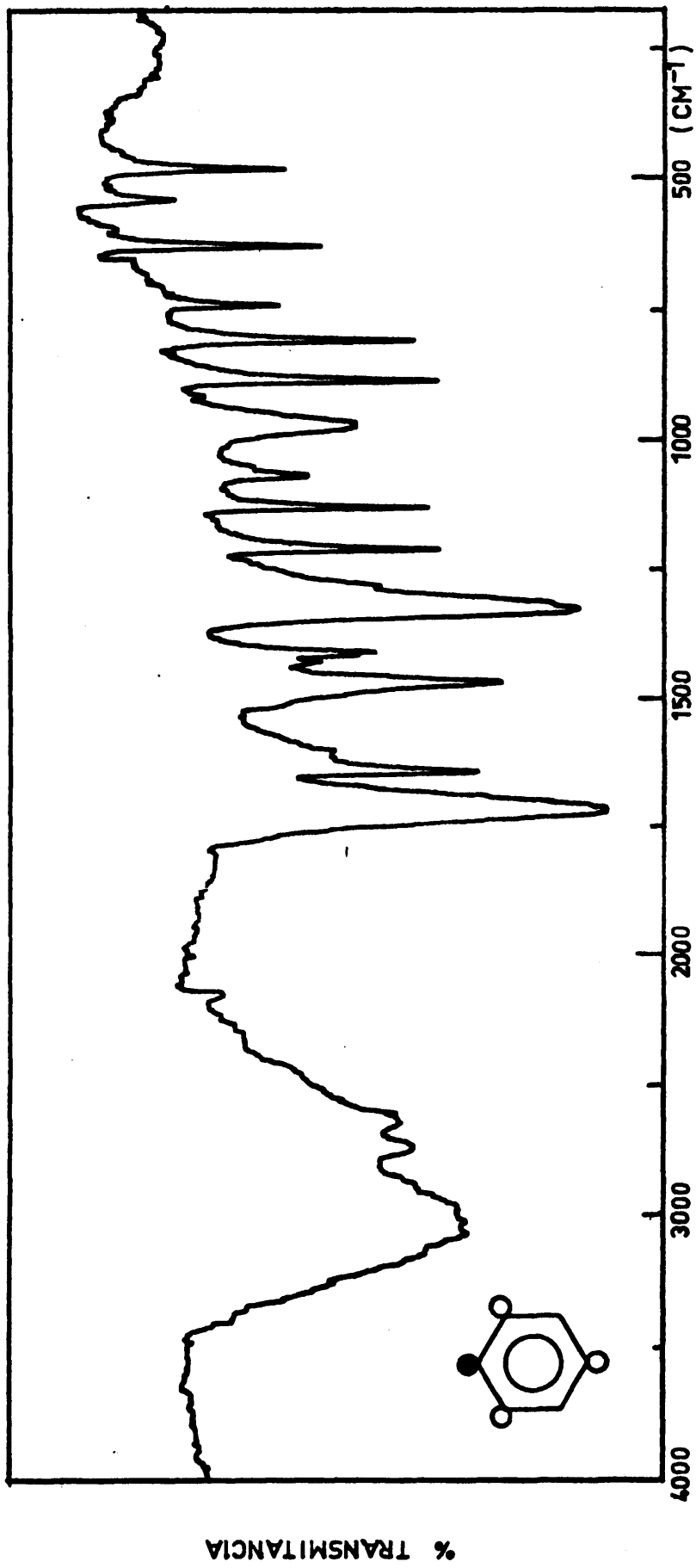
Espectro 12. ACIDO 2,3,5 TRIMETILBENZOICO.(IR) Sólido en Brk.



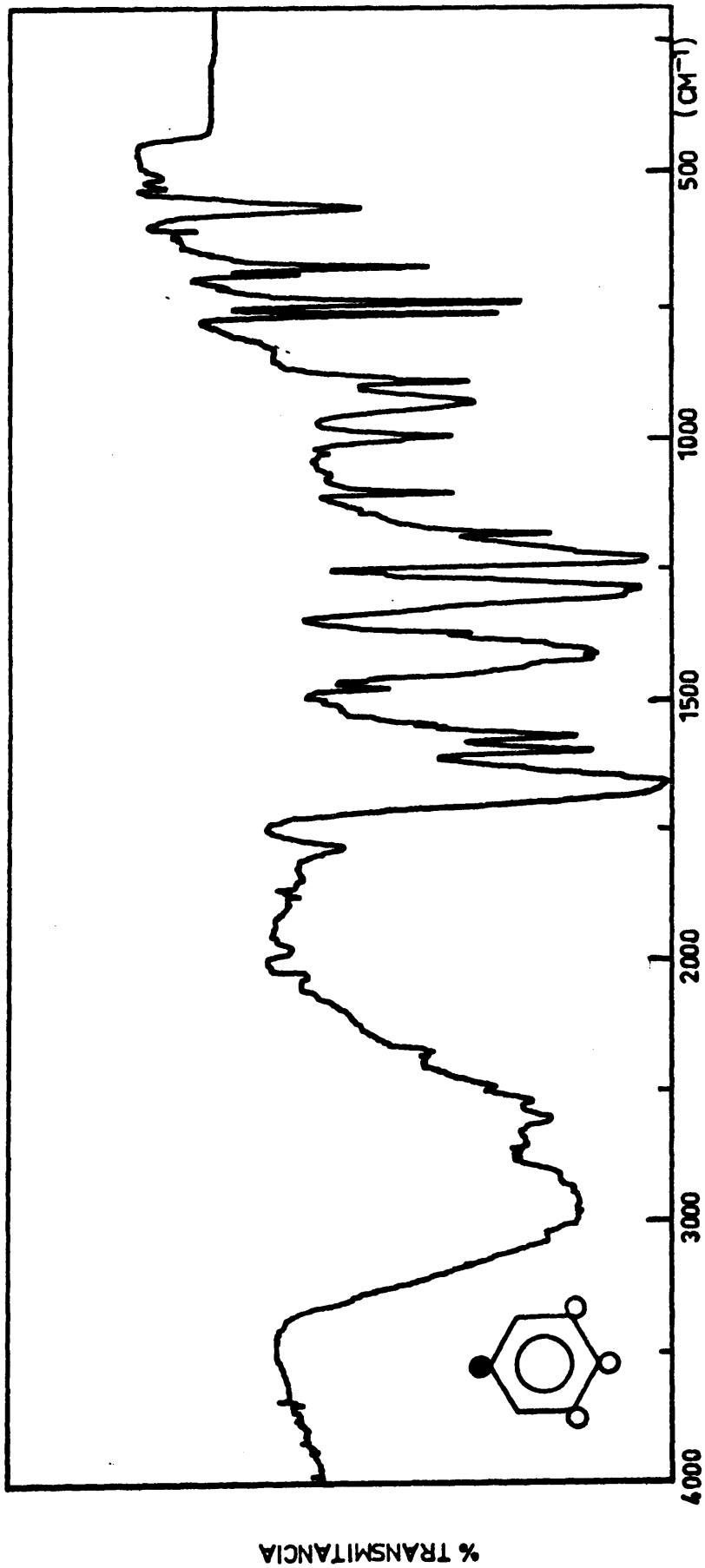
Espectro 13. ACIDO 2,3,6 TRIMETILBENZOICO. (IR) Sólido en BrK



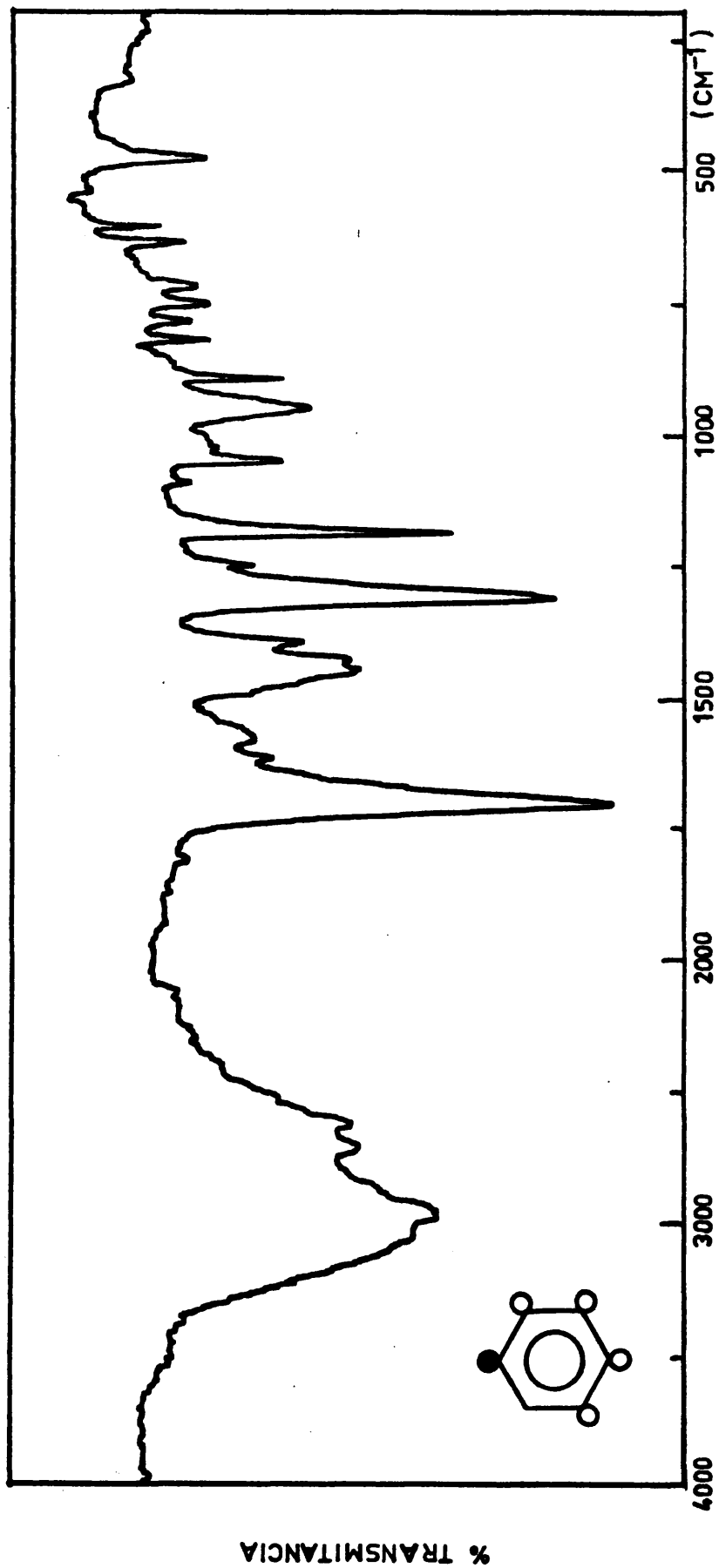
Espectro 14. ACIDO 2,4,5 TRIMETILBENZOICO.(IR) Sólido en BrK.



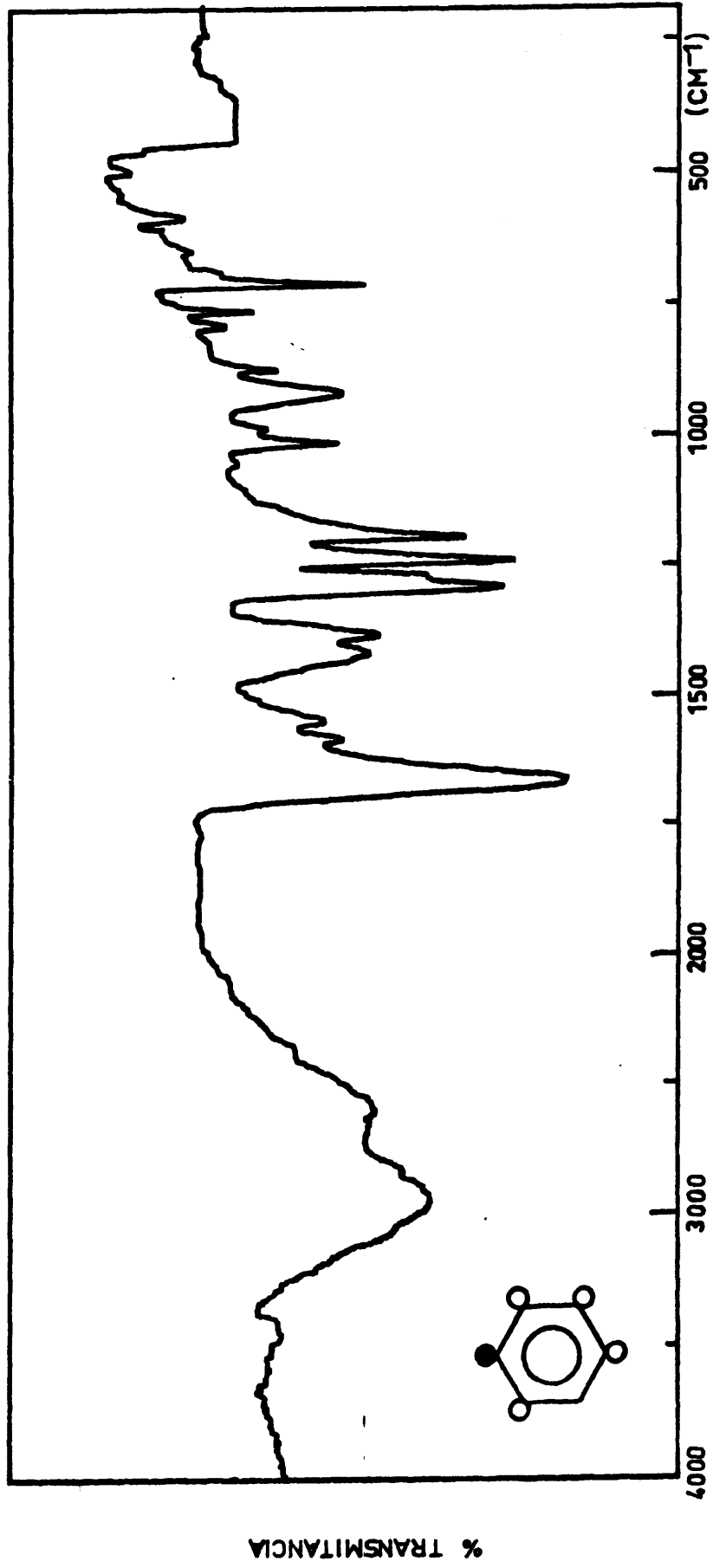
Espectro 15. ACIDO 2,4,6 TRIMETILBENZOICO.(IR) Sólido en BrK.



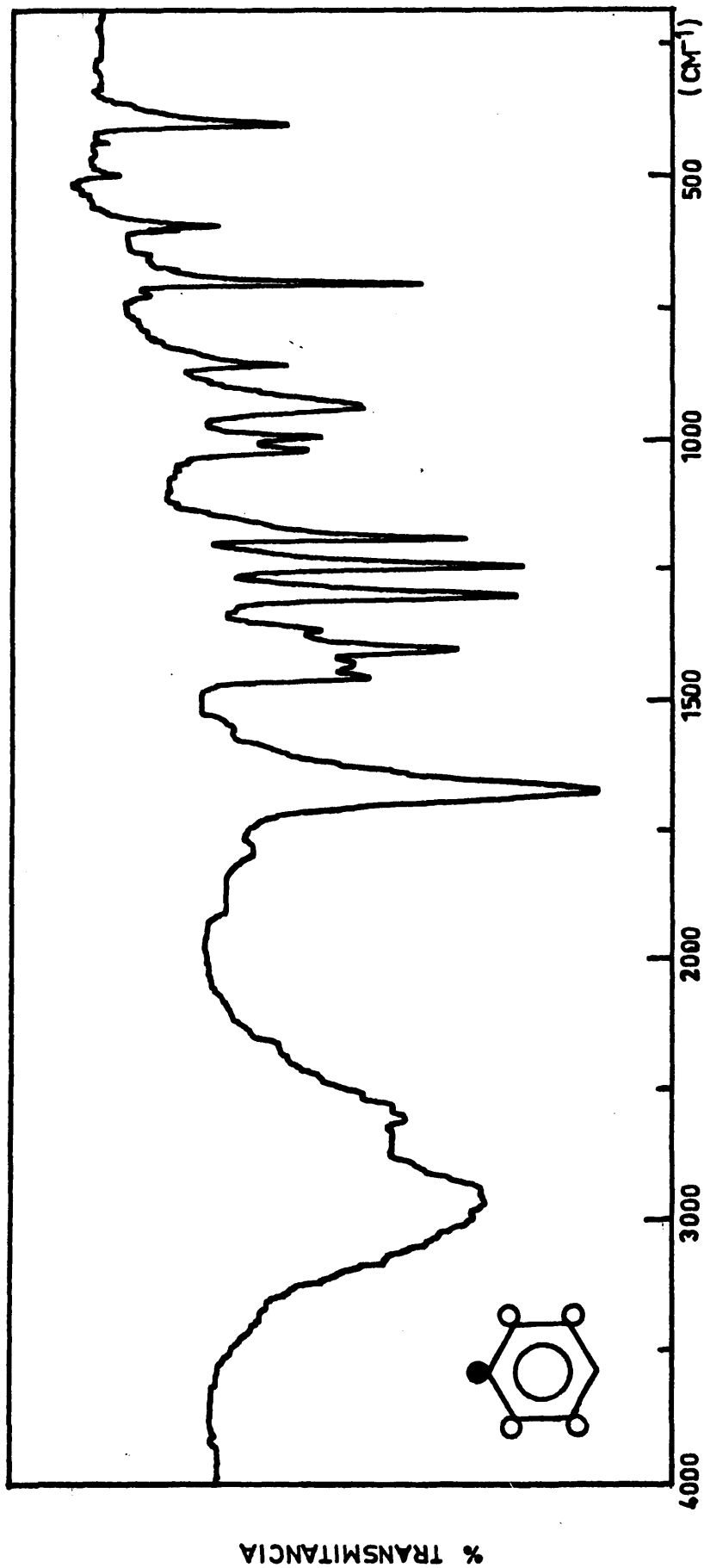
Espectro 16. ACIDO 3,4,5 TRIMETILBENZOICO. (IR) Sólido en BrK.



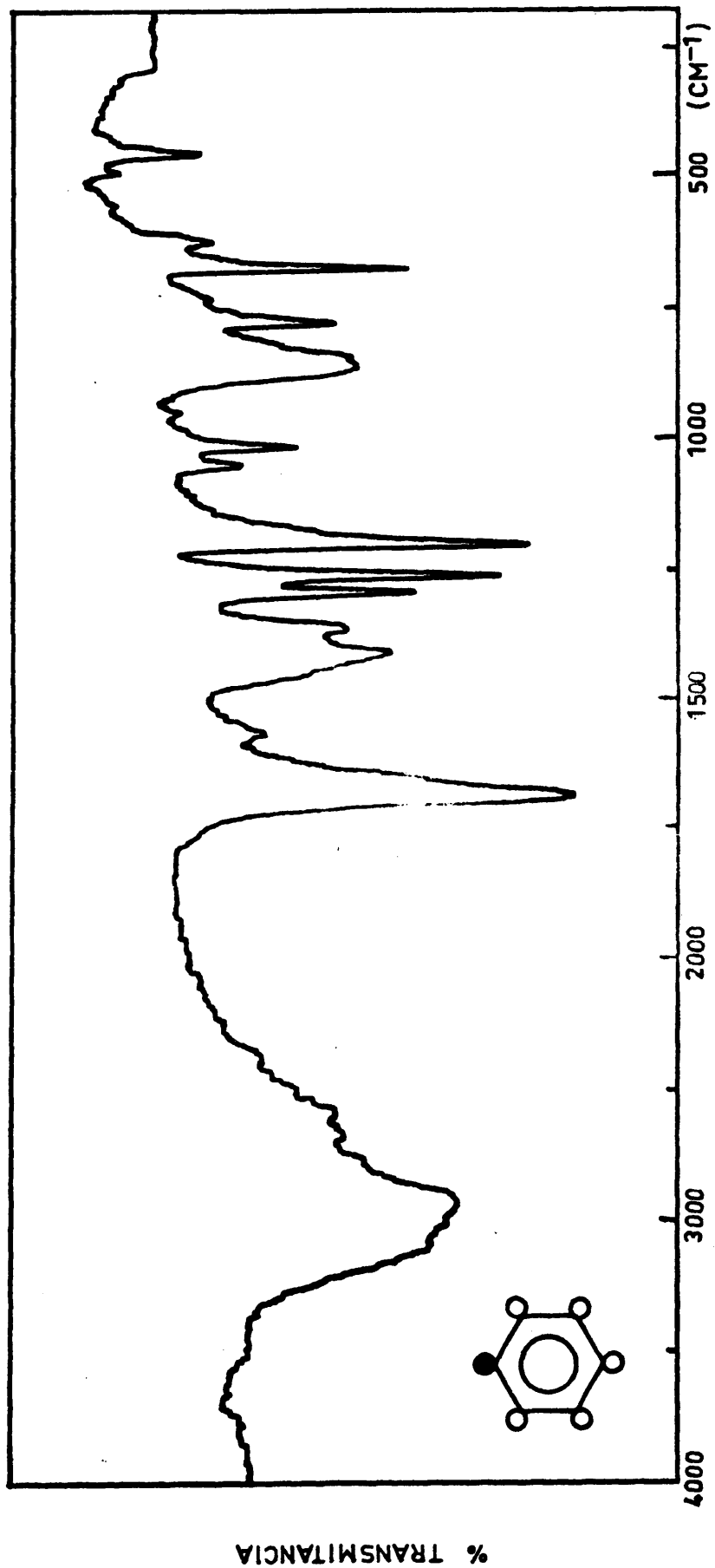
Espectro 17. ACIDO 2,3,4,5 TETRAMETILBENZOICO. (IR) Sólido en BrK.



Espectro 18. ACIDO 2,3,4,6 TETRAMETILBENZOICO. (IR) Sólido en BrK.



Espectro 19. ACIDO 2,3,5,6 TETRAMETILBENZOICO. (IR) Sólido en BrK.



Espectro 20. ACIDO 2,3,4,5,6 PENTAMETILBENZOICO. (IR) Sólido en BrK.