

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

Vibraciones normales de derivados deuterados del pirrol

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Raquel Navarro Delgado

DIRECTOR:

José Manuel Orza Segade

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

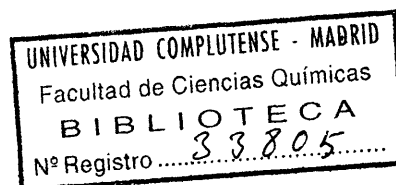
VIBRACIONES NORMALES DE DERIVADOS DEUTERADOS DEL PIRROL

MEMORIA

**Presentada para aspirar al grado de
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS**

por

RAQUEL NAVARRO DELGADO



JUNIO, 1978

El presente trabajo ha sido realizado en la Sección de Física Molecular del Instituto de Estructura de la Materia, del C.S.I.C., bajo la dirección del Dr. Jose M. Orza Segade, a quién me complazco en expresar mi agradecimiento.

Asimismo, me es grato expresar mi reconocimiento al Prof. Dr. Jesús Morcillo Rubio, por la ayuda prestada en la corrección final de esta Memoria, ante la ausencia obligada del Dr. Orza.

Aunque no sea frecuente en este tipo de trabajos, permitaseme agradecerles, más que las aportaciones científicas, siempre importantes, su cordial trato humano.

En el transcurso de la realización del presente trabajo, disfruté , durante un periodo de tres años, de una beca del Plan de Formación de Personal Investigador, del Ministerio de Educación y Ciencia. A dicho organismo , deseo hacer constar , igualmente, mi agradecimiento.

INTRODUCCION

INDICE

<u>INTRODUCCION</u>	1
<u>I.- FUNDAMENTOS TEORICOS</u>	11
I.A.- TEORIA DE LAS VIBRACIONES NORMALES	11
I.A.1.- MOVIMIENTOS MOLECULARES QUE DAN LU- GAR AL ESPECTRO INFRARROJO.....	13
I.A.2.- TRATAMIENTO CLASICO DE LAS VIBRACIO- NES MOLECULARES.....	20
I.A.3.- TRATAMIENTO MECANOCUANTICO.....	27
I.B.- ESPECTROS INFRARROJO Y RAMAN.....	30
<u>II.- PARTE EXPERIMENTAL</u>	
II.A.-OBTENCION DE MUESTRAS DEL PIRROL Y DERIVADOS DEUTERADOS AISLABLES.....	38
II.A.1.- PIRROL.....	38
II.A.2.- PIRROL-ND.....	38
Antecedentes bibliográficos.....	38
Procedimientos utilizados en el pre- sente trabajo.....	39
II.A.3.- PIRROL-D ₅ Antecedentes bibliográficos.....	49
Método utilizado en el presente tra- bajo.....	50
II.A.4.- PIRROL-D ₄	
II.B.- OBTENCION DE MUESTRAS DE DERIVADOS DEUTERA- DOS NO AISLABLES.	51
II.B.1.-MEZCLAS POCO DEUTERADAS.....	53
II.B.2.-MEZCLAS CON MAYOR PROPORCION EN DEU-	

TERIO	56
II.C.- ESPECTROS INFRARROJOS Y RAMAN DE PIRROL Y DERIVADOS DEUTERADOS AISLABLES.	
II.C.1.- INSTRUMENTAL UTILIZADO.....	57
Espectrógrafos.....	57
Células.....	58
II.C.2.- PIRROL	
Antecedentes bibliográficos.....	59
Espectro infrarrojo en estado lí- quido.....	62
Espectro infrarrojo en estado de vapor.....	69
Espectro Raman en estado líquido.	77
II.C.3.- PIRROL-ND	
Antecedentes bibliográficos.....	77
Espectro infrarrojo en estado lí- quido.....	78
Espectro infrarrojo en estado de vapor.....	87
Espectro Raman en estado líquido.	94
II.C.4.- PIRROL-D ₅	
Antecedentes bibliográficos.....	94
Espectro infrarrojo en estado lí- quido.....	95
Espectro infrarrojo en estado de vapor.....	101
Espectro Raman en estado líquido.	107

II.C.5.- PIRROL-D₄

Antecedentes bibliográficos.....	108
Espectro infrarrojo es estado líquido.....	108
Espectro infrarrojo en estado de vapor.....	112
Espectro Raman en estado líquido...	115

II.D.- ESPECTROS INFRARROJOS Y DE R.M.N. DE LOS COMPUESTOS NO AISLABLES..... 115

II.D.1.- ESPECTROS INFRARROJOS.....	115
-------------------------------------	-----

II.D.2.- ESPECTROS DE R.M.N.....	128
----------------------------------	-----

III.-INTERPRETACION DE RESULTADOS

III.A.-TRATAMIENTO GENERAL

III.A.1.-CONSIDERACIONES DE SIMETRIA.....	139
---	-----

III.A.2.-REGLAS ISOTOPICAS.....	156
---------------------------------	-----

III.A.3.-CALCULO TEORICO DE LAS FRECUENCIAS DE VIBRACION.....	175
---	-----

III.B.-ASIGNACION PROPUESTA

III.B.1.-COMPUESTOS AISLABLES.....	185
------------------------------------	-----

III.B.2.-DISCUSION DE LA ASIGNACION ANTERIOR	188
--	-----

- a) Vibraciones de tensión C-H y N-H
- b) Vibraciones de la especie A₁ por debajo de 1600 cm⁻¹..... 196
- c) Vibraciones de la especie B₁ por debajo de 1600 cm⁻¹..... 220
- d) Vibraciones de la especie A₂ 242
- e) Vibraciones de la especie B₂ 245

III.B.3.- VIBRACIONES FUERA DEL PLANO DE LOS DE-	
RIVADOS DEUTERADOS NO AISLABLES.....	253
a) Planteamiento del problema.....	253
b) Hipótesis posibles: Colección de da-	
tos previos.....	254
-Evaluación de la proporción D/H en	
las distintas muestras.....	254
-Cálculos de las proporciones rela-	
tivas de compuestos deuterados, en	
las distintas mezclas posibles....	255
-Cálculo de las frecuencias de vibra-	
ción.....	260
-Posibilidad de identificación del	
espectro de los compuestos aislables	260
-Otras consideraciones.....	264
c) Proceso de asignación.....	264
III.C.- CALCULO DE LAS PROPIEDADES TERMODINAMICAS DEL	
PIRROL Y PIRROL-ND	272
III.C.1.-FUNCIONES TERMODINAMICAS.....	282
III.C.2.-CONSTANTE DE EQUILIBRIO	282
III.D.- CALCULO DE LA FUNCION POTENCIAL DE VIBRACION..	290
IV.-BIBLIOGRAFIA.....	298
V.- RESUMEN Y CONCLUSIONES.....	304

Los espectros moleculares de vibración de una sustancia dada, aparte del posible valor intrínseco que tienen como constantes físicas de la misma (frecuencias, intensidades, etc.), cuando se analizan detalladamente, proporcionan una valiosa información para la determinación de la estructura molecular, estudio de la naturaleza y magnitud de las fuerzas interatómicas y cálculo de las funciones termodinámicas primarias de la sustancia estudiada.

Sin embargo, el análisis minucioso y coherente de estos espectros de vibración es muy complejo, por lo que hasta ahora, sólo ha sido realizado en el caso de moléculas poliatómicas sencillas o de elevada simetría. No obstante, ante los tentadores objetivos anteriormente expuestos, se ha procurado allanar las dificultades, y así, en la Sección de Espectroscopía Molecular del Instituto de Química Física "Rocasolano", se abordó el estudio espectroscópico de moléculas fundamentales algo más complejas, las moléculas heterocíclicas pentagonales pirrol, furano, tiofeno, etc., que tanta importancia tienen en el campo de la Química Orgánica.

Para la determinación de la estructura molecular, por ejemplo, es necesario conocer experimentalmente las frecuencias de vibración de los espectros infrarrojo y Raman, que junto a las distintas reglas de selección previsibles a priori para distintos modelos moleculares, permiten seleccionar el modelo compatible con el espectro experimental. Es decir, que el estudio espectroscópico proyectado, expuesto en esta

Memoria, ha de resolver en primer lugar, no sólo para el ejemplo anterior, sino para cualquiera de los objetivos propuestos, el problema de la asignación de las frecuencias fundamentales de vibración del compuesto. Hay que seleccionar y clasificar, de entre las numerosas bandas observadas en el espectro, aquellas que corresponden a vibraciones fundamentales de la molécula en estudio. El resto de las bandas ha de poder explicarse como sobretonos o combinaciones de éstas.

¿Cómo llevar a cabo esta asignación?. Es obvio que hallar la solución al problema de la asignación requiere disponer, como datos de partida, de una buena colección de espectros infrarrojos y Raman, obtenidos en las mejores condiciones de resolución posible. Por otra parte, para una configuración dada, las vibraciones fundamentales de una molécula, se agrupan en especies de simetría, caracterizadas por determinadas propiedades de simetría, comunes a todas las vibraciones de una misma especie, que se traducen en características previsibles a priori, relativas a la intensidad, forma y posición aproximada, estado de polarización, etc., que deben presentar las bandas correspondientes, en los espectros infrarrojo o Raman. Estas características permiten, tras un estudio convergente, la selección de las frecuencias fundamentales y su asignación a los posibles modos normales de vibración.

Aunque se encontrara un conjunto de bandas cumpliendo los requisitos previstos, el problema no quedaría en la mayoría de los casos resuelto de forma irrevocable. Sería jactancioso suponer que la asignación elaborada con el sólo

estudio de los espectros de la sustancia tratada, fuese la única, verdadera y definitiva. En primer lugar, porque las moléculas no vibran idealmente, según los supuestos en que se basa la teoría de la asignación (armonicidad de las vibraciones, ausencias de resonancias de Fermi, separación de vibración y rotación, etc.); y en segundo lugar, porque los datos obtenidos en la experimentación no son, la mayoría de las veces, todo lo claros que se desearía.

Es necesario, por lo tanto, confirmar la asignación propuesta, y para ello hay que apoyarse en una serie de resultados experimentales favorables.

Para este fin, puede servirnos, en primer lugar, el estudio conjunto de los espectros de varios derivados isotópicos de la molécula considerada. Por lo general, suelen utilizarse los derivados deuterados.

En derivados isotópicos, se pueden prever, a priori, los cambios de frecuencia que tendrán lugar para cada especie de simetría, ya que las frecuencias fundamentales están relacionadas entre sí, incluida la molécula de partida, por reglas isotópicas previsibles cuantitativamente, para distintos modelos estructurales posibles. Por otra parte, la aplicación de las reglas isotópicas permite, por ejemplo, calcular, por especies, todas las frecuencias fundamentales de algunos de los derivados isotópicos a partir de otros, cuando la asignación de estos se supone correcta. La concordancia entre las frecuencias calculadas y observadas para los derivados aludidos, constituye un criterio de consistencia de las asigna-

ciones propuestas. El estudio conjunto de los derivados isotópicos permite, además, asignar ciertas frecuencias a agrupaciones atómicas determinadas dentro de la molécula.

El recurso a las moléculas isotópicas, si bien proporciona, como acabamos de exponer, criterios adicionales muy valiosos, para llegar a establecer la asignación definitiva, plantea a su vez nuevos problemas: el de la síntesis de los derivados isotópicos, y el de elaborar la asignación de cada uno de los derivados. Sin embargo, el disponer de la asignación conjunta de los derivados isotópicos de la molécula es de tanta importancia para ulteriores estudios de interpretación, que los inconvenientes, con ser muchos y grandes en algunos casos, como veremos en el desarrollo de esta Memoria, hay que intentar resolverlos armándose de paciencia.

Otro posible método de confirmación de la asignación consiste en el cálculo preciso de las funciones termodinámicas primarias de la sustancia en estudio, a partir de las frecuencias fundamentales propuestas para ésta. Su concordancia con los valores experimentales, cuando existen, sirven para reafirmar la validez de la asignación elaborada.

Una vez asignadas las frecuencias de vibración, si se dispone de datos geométrico-estructurales (distancias interatómicas y ángulos), se pueden calcular las llamadas constantes de fuerza, segundo de los objetivos propuestos.

Entre los átomos que constituyen las distintas moléculas, existen las llamadas fuerzas interatómicas, magnitudes que

dependen de la distribución electrónica molecular. Se ha encontrado que estas fuerzas se pueden expresar, aproximadamente, como una suma de términos, proporcionales a los desplazamientos de los átomos respecto de la posición de equilibrio, en la que los factores de proporcionalidad son las denominadas constantes de fuerza. El objetivo final de este tipo de estudios suele ser, precisamente, la determinación de estas constantes. Su interés reside no tanto en el hecho de disponer de los valores de unas constantes numéricas, que permiten el cálculo de las frecuencias de vibración de una serie de moléculas isotópicas, como veremos en el desarrollo de esta Memoria, sino, más bien, en la interpretación de estos valores como medida de los parámetros de los cuales depende la dinámica molecular: resistencia de un enlace químico a modificar su longitud de equilibrio, o los ángulos que forma con los enlaces contiguos, fuerzas de interacción, etc.. La determinación de constantes de fuerza, sobre una base bien cimentada de datos experimentales coherentes, supone, por tanto, una buena contribución de información básica para la Química Teórica. Por otra parte, el conocimiento de estas constantes, conduce a aplicaciones prácticas importantes, ya que permite: establecer relaciones con propiedades de los enlaces (longitud, electronegatividad, etc.); describir mediante las coordenadas normales, la forma de las vibraciones; predecir las frecuencias de vibración de agrupaciones atómicas semejantes, en moléculas distintas, mediante la transferibilidad de estos parámetros, etc..

En general, el número de constantes de fuerza es mayor que el de vibraciones normales de la molécula. En el caso de la molécula de pirrol, el número de constantes independientes, que definen la función potencial cuadrática completa, es de 97, las cuales, evidentemente, no pueden ser calculadas con sólo 24 valores de las frecuencias fundamentales del compuesto primario. Es necesario disponer, si se quieren calcular aquellas, además de los datos geométrico-estructurales de la molécula, de las frecuencias fundamentales de vibración de moléculas isotópicas, para las que se admite que las constantes de fuerza deben tener los mismos valores, por no alterarse significativamente la distribución electrónica. Es decir, que la asignación de frecuencias de los derivados isotópicos es necesaria, tanto para resolver de forma inambigua la asignación de frecuencias de la molécula fundamental, como para la obtención de las distintas fuerzas de enlace.

El cálculo de las constantes de fuerza, además de lo trabajoso que a veces resulta, en su vertiente de reclutamiento de datos experimentales, es complejo, y requiere la confección de programas de cálculo a través de computadores electrónicos, para la resolución de los problemas más laboriosos (ecuación secular de vibración, regla isotópica completa, cálculos de las constantes de fuerza, ajustes de consistencia y de refinamiento, etc.).

Por último, una de las aplicaciones del estudio completo del espectro de vibración, es el cálculo de capacidades caloríficas, entropías y energías libres de las moléculas gaseosas,

para el cual se necesita el conocimiento de los momentos de inercia, y de las frecuencias fundamentales de vibración de la molécula.

En vista de las anteriores consideraciones, nos ha parecido de interés realizar el estudio espectroscópico de la molécula de pirrol.

Al iniciar la presente investigación se contaba ya con sendos análisis básicos acerca del furano y tiofeno, y uno preliminar del pirrol, realizado hace algún tiempo, en la Sección de Espectroscopía Molecular del Instituto de Química Física "Rocasolano". Los resultados obtenidos para la molécula de pirrol eran insuficientes, tanto en lo que se refería al número de derivados estudiados, como porque los medios entonces disponibles no permitían un estudio exhaustivo de los respectivos espectros. De ahí, la necesidad de este trabajo.

De acuerdo con las líneas generales anteriormente expuestas, la presente Memoria recoge la labor experimental y de interpretación, llevada a cabo en la investigación espectroscópica de la molécula de pirrol, y de sus diecinueve posibles derivados deuterados.

En la primera parte, se hace un breve tratamiento teórico sobre las vibraciones normales y los espectros infrarrojo y Raman, conceptos fundamentales, que se han de utilizar más adelante. En la segunda parte, se describen los métodos utilizados en la síntesis de los derivados deuterados del pirrol, así como la técnica experimental empleada en la obtención de

los espectros infrarrojos y Raman. Se tabulan los correspondientes espectros (frecuencias, intensidades, polarizaciones, contornos, etc.), y se comparan con los obtenidos anteriormente por otros autores para algunos derivados. En la tercera parte, se discuten diversos aspectos relacionados con el problema de la asignación de frecuencias a los modos normales de vibración, y se justifica ampliamente la asignación propuesta para las vibraciones fundamentales de los compuestos estudiados. Esta asignación, se utiliza para calcular las propiedades termodinámicas del pirrol y pirrol-ND, en el estado gaseoso ideal, y las constantes de fuerza y coordenadas normales de la molécula de pirrol.

I. FUNDAMENTOS TEORICOS

I.A. TEORIA DE LAS VIBRACIONES NORMALES

I.A.1. MOVIMIENTOS MOLECULARES QUE DAN LUGAR AL ESPECTRO INFRARROJO.

Si hacemos incidir una radiación infrarroja continua sobre una muestra de una sustancia y analizamos espectroscópicamente la radiación emergente, se observa, que para ciertas frecuencias, la intensidad de la radiación después de haber atravesado la sustancia, es inferior a la de la luz incidente. Se ha producido absorción de luz a determinados valores de la frecuencia. Estos valores son fijos y determinados para cada sustancia. En el espectro de la luz emergente aparecerán unas líneas o bandas de absorción. El conjunto de éstas, constituye el espectro infrarrojo de la sustancia en cuestión.

La existencia de estas bandas de absorción, indica que se producen interacciones entre el campo electromagnético de la luz incidente y las magnitudes eléctricas de las moléculas de la sustancia iluminada. Dado que el campo magnético asociado a una radiación es periódico, han de existir en las moléculas campos electromagnéticos que varíen periódicamente, asociados a variaciones también periódicas de sus propiedades eléctricas.

La absorción de radiación, equivale a una absorción de energía por parte de la molécula, y por tanto, al paso de la molécula de un determinado estado o nivel energético a otro estado de mayor energía.

Para estudiar como se produce la absorción de radiación,

y poder predecir a qué frecuencias tendrá lugar, será necesario estudiar qué niveles energéticos posee una molécula, y qué transiciones, entre las posibles, llevan asociadas una variación de sus propiedades eléctricas. Desde el punto de vista clásico, esto equivale a estudiar los movimientos que puede realizar una molécula, y las variaciones eléctricas asociadas a dichos movimientos.

El primer paso será pues, escribir la hamiltoniana molecular, (suma de las energías cinética y potencial), para una vez sustituida en la ecuación de Schrödinger, resolver ésta, y obtener así los distintos niveles moleculares y las funciones de onda correspondientes, que definen las propiedades de dichos niveles.

La resolución del problema, expuesto así tan esquemáticamente, no parece difícil, pero aún las moléculas más sencillas dan lugar a espectros moleculares verdaderamente complicados, lo que implica la existencia de una variada colección de niveles de energía, asociados a los grados de libertad de rotación, vibración y electrónicos.

Sin embargo, los resultados empíricos de la espectroscopía molecular, han venido a simplificar el problema, pues se ha podido comprobar que en la mayor parte de los casos, estos niveles de energía pueden, en primera aproximación, considerarse independientes entre sí.

La posibilidad de separar los niveles de energía electrónicos de los de vibración y rotación, fue estudiada por

Born-Oppenheimer (1), apoyándose en el hecho de que, dado que la masa de los electrones es varias miles de veces inferior a la de los núcleos atómicos, deben moverse a velocidades mucho mayores que éstos, de modo que se ajustan casi instantáneamente a la posición de los núcleos. En efecto, comparadas entre sí las frecuencias de los distintos tipos de movimientos, electrónico, de vibración y de rotación, se obtienen valores medios, que están aproximadamente en la relación $10^6:10^3:1$. Es decir, que mientras la molécula completa un ciclo de rotación, efectúa unas mil vibraciones, y en ese tiempo, los electrones realizan aproximadamente un millón de revoluciones (en el sentido del modelo atómico de Böhr). Así pues, el movimiento de los electrones no se ve apenas afectado por el de los núcleos, de modo que puede obtenerse una solución aproximada de la ecuación de ondas completa, resolviendo primero la ecuación sólo para los electrones, con los núcleos en una configuración fija dada, y después, otra ecuación de ondas, sólo para los núcleos, en la que aparece como energía potencial un valor que depende de la función de ondas electrónica y que incluye las coordenadas de los núcleos como parámetros.

La resolución de la ecuación de ondas con esta función potencial, daría los niveles de energía para los movimientos nucleares, es decir, de las rotaciones y vibraciones moleculares. Desgraciadamente, el cálculo de esta función potencial constituye un problema enormemente complicado, que hasta ahora, sólo ha podido ser resuelto exactamente para moléculas

muy sencillas (como la molécula de hidrógeno, por ejemplo). En otros casos, es necesario, por tanto, hacer una serie de hipótesis razonables acerca de la forma de esta función, hipótesis que simplifiquen los cálculos y permitan obtener resultados lo más concordantes posible con los experimentales.

Generalmente, se supone para la molécula en estudio, un modelo molecular de partida, constituido por partículas que representan a los átomos, partículas que se consideran como masas puntuales (asignándoles eventualmente propiedades eléctricas), y que se mantienen unidas entre sí por un conjunto de fuerzas debidas a las interacciones entre dichas partículas. En algunos casos, debe considerarse para los átomos, un grado de libertad interno, o spin nuclear, que introduce ciertas restricciones de simetría. Los electrones se describen por una función de ondas que permite estudiarlos en su doble aspecto ondulatorio-corpúscular.

Una vez establecido el modelo molecular de partida, el tratamiento lógico de los movimientos nucleares, sería establecer las expresiones clásicas para las energías cinética y potencial, en función de las coordenadas de los átomos, y obtener a continuación la ecuación de ondas de la molécula (2). Sin embargo, cuando se utiliza un adecuado sistema de coordenadas, es posible simplificar aún más el problema, separando el estudio de los movimientos de vibración de los de rotación.

Para ello, se escogen las coordenadas de la siguiente

forma:

- Tres coordenadas que fijan la posición del centro de masas de la molécula, respecto a unos ejes fijos en el espacio.
- Tres coordenadas, generalmente los ángulos de Euler, que fijan la posición de un sistema móvil con la molécula con origen en su centro de masas, y cuyos ejes coinciden con los ejes principales de inercia de la molécula sin distorsionar, respecto del sistema fijo.
- Finalmente, $3N$ coordenadas cartesianas de los N átomos, respecto del sistema móvil.

Parece, pues, que tenemos $3N+6$ coordenadas para definir un sistema con $3N$ grados de libertad, pero hemos de darnos cuenta que las $3N$ coordenadas cartesianas de los átomos respecto del sistema móvil, no son totalmente independientes entre sí, dado que existen entre ellas tres relaciones que determinan el centro de masas como origen del sistema de referencia, y otras tres que definen los ejes principales de inercia como ejes coordenados.

Las tres coordenadas del centro de masas son separables, de modo que el movimiento de la molécula es equivalente a tres traslaciones de toda la molécula en conjunto, según tres ejes perpendiculares, más el movimiento de la molécula respecto al sistema con origen en el centro de masas considerado fijo.

El movimiento del centro de masas puede tratarse aisladamente, y dado que no introduce cambio en la estructura de la molécula, puede prescindirse de él en el tratamiento.

Para el estudio del movimiento relativo al centro de masas, se hacen algunas aproximaciones simplificadoras. Este movimiento relativo puede considerarse como la superposición de tres rotaciones de la molécula alrededor de los ejes fijos en el centro de masas, más el movimiento respecto a los ejes principales de inercia considerados fijos.

Dado que, por hipótesis, la molécula se considera estable, debe poseer una cierta configuración de equilibrio estático, y el movimiento relativo a los ejes de inercia consistirá en vibraciones de la molécula alrededor de dicha configuración de equilibrio.

En resumen, las hipótesis que acabamos de introducir son:

- Los ejes principales de inercia no varían durante la vibración, es decir, se consideran coincidentes con los ejes principales de inercia en el equilibrio.
- El momento angular debido a la vibración es despreciable frente al producido por la rotación alrededor del sistema fijo.

Estas aproximaciones, que se cumplen muy bien en la casi totalidad de los casos, implica la consideración de la molécula por una parte, como un rotor rígido, y por otra, como un oscilador no giratorio, despreciando pequeños efectos, como las aceleraciones centrífugas de Coriolis.

Concluyendo:

- La aproximación de Born-Oppenheimer nos permite separar los

movimientos electrónicos de los nucleares. Viene a abundar, por otra parte, en esta posibilidad de separación el hecho de que variaciones en la distribución electrónica de la molécula dan lugar a transiciones de gran energía, que caen dentro de las regiones ultravioleta o visible del espectro, y no en la infrarroja que es la que nosotros estudiamos. Es conveniente resaltar en cambio, que la separación de estos movimientos, se puede hacer sólo en primera aproximación, aproximación que en ciertos casos no es posible mantener, por ejemplo, en los estados electrónicos altos. (Si no hubiese interacción no habría, por ejemplo, efecto Raman de importancia). Por lo tanto, cuando el problema lo requiera, ha de considerarse el acoplamiento entre los movimientos electrónicos y nucleares, especialmente entre el momento angular electrónico y la rotación de la molécula.

- La adecuada elección de coordenadas, nos permite considerar independientes los movimientos de vibración y rotación. Por otra parte, el estudio de las rotaciones conduce al resultado de que estas están cuantizadas y dan lugar a la aparición de niveles energéticos de rotación, pero las transiciones entre dichos niveles corresponden a energías y frecuencias bajas, que aparecen en la región de micro-ondas.

Resulta pues, que para explicar la estructura del espectro de absorción infrarrojo precisamos sólo el estudio detallado de las vibraciones moleculares, únicos movimientos que producen bandas de absorción en dicha zona. Las vibraciones pueden tratarse, en términos de las coordenadas del sistema

de ejes móviles, como si la molécula no estuviera girando ni trasladándose. En estas condiciones, el estudio de las vibraciones moleculares puede realizarse clásica y mecano-cuánticamente. En el primer caso, la solución es, naturalmente, mucho más visualizable intuitivamente, por ello, parece conveniente utilizar el estudio clásico, como una introducción al problema.

I.A.2. TRATAMIENTO CLASICO DE LAS VIBRACIONES MOLECULARES.

Consideremos un sistema de coordenadas fijo en la molécula y con origen en su centro de masas. Las posiciones de los N átomos vendrá dada por sus $3N$ coordenadas cartesianas, si bien hemos de tener en cuenta, como indicamos anteriormente, las condiciones de Eckardt, es decir, que:

- el momento lineal ha de ser cero (invariancia del centro de masas).
- el momento angular ha de ser también cero.

con lo que el número de coordenadas independientes queda reducido a $3N-6$.

Sean $x_\alpha, y_\alpha, z_\alpha$ las coordenadas del átomo α con relación al sistema de coordenadas elegido, y $a_\alpha, b_\alpha, c_\alpha$, los valores de las coordenadas de la posición de equilibrio de dicho átomo. Si llamamos $\Delta x_\alpha = x_\alpha - a_\alpha$; $\Delta y_\alpha = y_\alpha - b_\alpha$ y $\Delta z_\alpha = z_\alpha - c_\alpha$, la energía cinética de la molécula tiene la expresión:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N m_\alpha \left| \left(\frac{d\Delta x_\alpha}{dt} \right)^2 + \left(\frac{d\Delta y_\alpha}{dt} \right)^2 + \left(\frac{d\Delta z_\alpha}{dt} \right)^2 \right| \quad |1|$$

Sin embargo, en vez de usar coordenadas cartesianas, es

más útil partir de $3N-6$ coordenadas generalizadas independientes que cumplan las condiciones de Eckardt. Estas coordenadas suelen ser variaciones de parámetros geométrico-estructurales de la molécula, como longitudes o ángulos de enlace, etc., o combinaciones de ellos. Estas coordenadas, por no estar referidas a ningún sistema coordinado, son denominadas coordenadas internas, y pueden expresarse como combinación lineal de las coordenadas cartesianas de desplazamiento.

En función de estas coordenadas internas, la energía cinética toma la forma:

$$2T = \sum_{i,j=1}^{3N-6} a_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j \quad , \quad a_{ij} = a_{ji} \quad |2|$$

La energía potencial, debida por una parte a las repulsiones entre los núcleos, y por otra a la distribución de las cargas electrónicas, es desconocida, pero imponiendo la condición de que los desplazamientos nucleares o las variaciones de los parámetros geométricos sean muy pequeños, podemos expresarla como un desarrollo en serie de potencias de los desplazamientos, y por tanto, de las q_i , y despreciar los términos de orden superior a dos en las coordenadas (aproximación armónica). Se tiene así:

$$2V = 2V_0 + \sum_{i=1}^{3N-6} \left| \frac{\partial V}{\partial q_i} \right|_0 q_i + \sum_{i,j=1}^{3N-6} \left| \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right| q_i q_j \quad |3|$$

El subíndice cero se refiere a la posición de equilibrio. Si tomamos ésta como origen de energías potenciales, $V_0=0$, y dado que la posición de equilibrio se supone estable, la energía potencial para ella debe ser mínima, con lo cual $(\partial V / \partial q_i)_0 = 0$.

Resulta, por tanto:

$$2V = \sum_{i,j=1}^{3N-6} \left| \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right|_0 q_i q_j = \sum_{i,j=1}^{3N-6} f_{ij} q_i q_j \quad |4|$$

donde f_{ij} son constantes de valor $(\partial^2 V / \partial q_i \partial q_j)_0$, a las que se les denomina constantes de fuerza, y que representan la interacción de las coordenadas q_i y q_j .

$$f_{ij} = f_{ji}$$

La aproximación de considerar sólo los términos cuadráticos en el desarrollo de la función potencial, equivale a considerar que las fuerzas que actúan sobre los átomos cuando se desplazan de su posición de equilibrio, cumplen la ley de Hooke, es decir, son fuerzas de tipo armónico.

Mediante un cambio de coordenadas adecuado, es posible eliminar los productos cruzados $q_i q_j$ ($q_i \neq q_j$), en la expresión de la función de energía potencial |4|.

Haciendo $Q_k = \sum_{i=1}^{3N-6} l_{ki}'' q_i$ |5|, las energías cinética y potencial podrán expresarse como:

$$2T = \sum_{k=1}^{3N-6} \dot{Q}_k^2 \quad 2V = \sum_{k=1}^{3N-6} \lambda_k Q_k^2 \quad |6|$$

Hemos introducido un nuevo conjunto de coordenadas, llamadas coordenadas normales, cuya principal característica es que reducen las fórmulas de las energías cinética y potencial a sumas de términos cuadráticos. Más adelante veremos que hay una coordenada normal asociada a cada modo normal de movimiento, es decir, a cada frecuencia fundamental de vibración.

Estas nuevas coordenadas están relacionadas con las coordenadas internas por la expresión |5|, o bien, por su inversa:

$$q_i = \sum_{k=1}^{3N-6} l_{ik} Q_k \quad |7|$$

Observemos que la transformación de coordenadas que acabamos de indicar, es una transformación ortogonal, ya que transforma la suma de los cuadrados de un conjunto de coordenadas, en la suma de cuadrados de otro conjunto:

$$\sum \dot{q}_i^2 \rightarrow \sum \dot{Q}_k^2 \quad |8|$$

y por tanto, habrá de cumplirse que

$$\sum_i l_{ik} l_{il} = \delta_{kl} \quad \delta_{kl} \begin{cases} =0, & \text{si } k \neq l \\ =1, & \text{si } k=l \end{cases} \quad |9|$$

condición que puede comprobarse, comparando |2| y |6|, por intermedio de |7|.

Si sustituimos las expresiones de q_i y q_j según |7|, en las de las energías |2| y |4|, y comparamos con |6|, llegamos a la conclusión de que para que la transformación exista, es necesario que:

$$\sum_j (f_{ij} - \lambda_k a_{ij}) l_{jk} = 0 \quad |10|$$

Estas ecuaciones forman un sistema lineal homogéneo, cuya condición de compatibilidad es que la matriz de los coeficientes tenga determinante nulo.

$$|f_{ij} - \lambda_k a_{ij}| = 0 \quad |11|$$

Esta ecuación se conoce como ecuación secular de vibración y su resolución nos proporciona los $3N-6$ valores de λ_k . Estos valores sustituidos en |10| permiten, junto con la condición de normalización |9|, determinar los valores de l_{ik} .

Una vez conocido el valor de λ_k , la descripción del movimiento de la molécula se obtiene clásicamente, aplicando las ecuaciones de Lagrange:

$$\frac{d}{dt} \left| \frac{\partial T}{\partial \dot{Q}_k} \right| - \frac{\partial T}{\partial Q_k} = - \frac{\partial V}{\partial Q_i} \quad |12|$$

Como T es función sólo de las velocidades \dot{Q}_k , y V sólo de las coordenadas Q_k , estas ecuaciones, teniendo en cuenta |6|, toman la forma:

$$\ddot{Q}_k + \lambda_k Q_k = 0 \quad k=1,2,3,\dots,3N-6 \quad |13|$$

Las soluciones de este sistema de $3N-6$ ecuaciones diferenciales dependen de los valores de λ_k . Si la energía potencial es una forma cuadrática definida (es decir, que para cualesquiera valores de las variables, adopta valores positivos), las λ_k serán mayores que cero, y las soluciones serán:

$$Q_k = Q_k^0 \cos(\lambda_k^{\frac{1}{2}} t + \varepsilon_k) \quad k=1,2,3,\dots,3N-6 \quad |14|$$

Cada una de estas ecuaciones es la de un movimiento armónico simple, con dos constantes de integración, la amplitud Q_k^0 , y la constante de fase ε_k , que dependen de las condiciones iniciales.

Se obtienen por tanto, $3N-6$ ecuaciones, que representan otros tantos osciladores (osciladores normales), cada uno de los

cuales viene descrito por una coordenada Q_k , (coordenada normal) cuya variación en el tiempo corresponde a un movimiento vibratorio armónico (vibraciones normales). Es interesante observar que, para una solución dada λ_k , la frecuencia y la fase del movimiento de cada coordenada son las mismas, ν_k y ϵ_k , respectivamente, pero las amplitudes son generalmente diferentes para cada coordenada. A un movimiento de vibración con estas características, es a lo que se llama modo normal de vibración, y a su frecuencia, normal o fundamental.

Es decir, que clásicamente, el movimiento de la molécula aparece como la superposición de $3N-6$ vibraciones armónicas de frecuencias:

$$\nu_k = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\lambda_k} \quad |15|$$

Puede ocurrir que a algunos de los modos normales de vibración les corresponda la misma frecuencia. Se dice entonces que la frecuencia es degenerada, doblemente, triplemente, etc., según el grado de multiplicidad de la raíz.

Como vemos en el apartado de esta memoria dedicado al cálculo de la función potencial de vibración, éste suele plantearse en forma matricial. Si empleamos notación matricial, indicando las matrices por letras subrayadas, las ecuaciones que aparecen en el desarrollo expuesto anteriormente, tomarán la forma:

Las ecuaciones |2| y |4| se expresarán como

$$2T = \dot{\underline{q}}^+ \underline{E} \dot{\underline{q}} \quad 2V = \underline{q}^+ \underline{f} \underline{q} \quad |16|$$

Las ecuaciones |7| y |5|, como:

$$\underline{q} = \underline{1} \underline{Q} \quad \underline{Q} = \underline{1}^+ \underline{q} \quad |17|$$

ya que la matriz $\underline{1}$ es ortogonal, y por tanto $\underline{1}^{-1} = \underline{1}^+$.

Las energías cinética y potencial |6|, como:

$$2T = \dot{\underline{Q}}^+ \underline{E} \dot{\underline{Q}} \quad 2V = \underline{Q}^+ \underline{\Lambda} \underline{Q} \quad |18|$$

Como las energías son invariantes respecto a cualquier transformación de coordenadas, tendremos:

$$2V = \underline{q}^+ \underline{f} \underline{q} = \underline{Q}^+ \underline{\Lambda} \underline{Q} = \underline{q}^+ \underline{1} \underline{\Lambda} \underline{1}^+ \underline{q} \quad |19|$$

de donde:

$$\underline{f} = \underline{1} \underline{\Lambda} \underline{1}^+ \quad |20|$$

y teniendo en cuenta que $\underline{\Lambda}$ es diagonal:

$$|\underline{f} - \underline{E} \lambda_k| = 0 \quad k=1,2,\dots,3N-6 \quad |21|$$

Hay que indicar que la teoría clásica no explica satisfactoriamente todos los aspectos del problema de las vibraciones moleculares. Por ejemplo, no da cuenta de la existencia de niveles de energía, la cual, clásicamente es continua. Tampoco puede explicar la distribución de intensidades de las líneas espectrales, hecho por otra parte, muy característico de los espectros Raman, en los cuales, las líneas Stokes son mucho más intensas que las anti-Stokes. Por ello, a continuación se expone, aunque muy brevemente, el tratamiento mecano-cuántico.

I.A.3. TRATAMIENTO MECANOCUANTICO.

Uno de los posibles modos de enfocar un problema, desde el punto de vista mecano-cuántico, consiste en realizar primero un estudio clásico del sistema, y sustituir a continuación las variables clásicas por los operadores correspondientes. Los valores propios de estos operadores nos darán los posibles resultados de las magnitudes buscadas.

En nuestro caso, pretendemos encontrar las energías correspondientes a las vibraciones moleculares, y explicar, si nos es posible, el espectro de vibración de la molécula.

Para ello, hemos de utilizar la ecuación operacional correspondiente a la energía:

$$\hat{H} \psi = E \psi \quad |22|$$

donde \hat{H} es el operador hamiltoniano, y E el valor propio de \hat{H} .

Esta ecuación sólo es válida para estados estacionarios, en los cuales la energía tiene un valor definido, independiente del tiempo. Por tanto, estudiaremos en primer lugar un estado del sistema, en el que la energía esté bien definida (antes o después de la absorción o emisión de radiación), y a continuación comprobaremos la perturbación producida en el sistema por la radiación.

Teniendo en cuenta las expresiones de la energía cinética y potencial, en función de las coordenadas normales, |6|, la hamiltoniana clásica tomará la expresión:

$$H = T + V = \frac{1}{2} \sum_k \dot{Q}_k^2 + \frac{1}{2} \sum_k \lambda_k Q_k^2 \quad |23|$$

con lo que el operador hamiltoniano resulta:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum_{k=1}^{3N-6} \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \lambda_k Q_k^2 \quad |24|$$

La ecuación de Schrödinger para el problema vibracional, tomará pues la forma:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum_{k=1}^{3N-6} \frac{\partial^2 \psi}{\partial Q_k^2} + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \lambda_k Q_k^2 \psi = E\psi \quad |25|$$

(de acuerdo con el tratamiento de Born y Oppenheimer, si bien con una expresión particular para la función potencial) que por haber sido obtenida haciendo uso de las coordenadas normales, es separable en $3N-6$ ecuaciones monodimensionales, una para cada coordenada normal.

En efecto, haciendo $\psi = \prod_k \psi_k(Q_k)$; $E = \sum_{k=1}^{3N-6} E_k$ obtendremos $3N-6$ ecuaciones:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \frac{d^2 \psi_k(Q_k)}{dQ_k^2} + \frac{1}{2} \lambda_k Q_k^2 \psi_k(Q_k) = E_k \psi_k(Q_k) \quad |27|$$

La ecuación |27|, es la conocida ecuación para el oscilador lineal armónico, expresada en función de la coordenada normal Q_k , en lugar de la lineal x . En efecto, sustituyendo Q_k por $\sqrt{m}x$, y λ_k por $(2\pi\nu_k)^2$, donde ν_k es la frecuencia de vibración, la ecuación anterior tomará la forma:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2 \psi_k}{dx^2} + 2\pi^2 \nu_k^2 x^2 \psi_k = E_k \psi_k \quad |28|$$

La solución general de esta ecuación es:

$$\psi_k = N_k e^{-\frac{1}{2}\gamma_k Q_k^2} \cdot H_k \left(\gamma_k^{\frac{1}{2}} Q_k \right) \quad |29|$$

donde N_k es un factor de normalización, y la variable γ_k viene dada por: $\gamma_k = 4\pi^2 \nu_k / h$. El término $H_k(\gamma_k^{1/2} Q_k)$ representa una función polinómica de la variable $\sqrt{\gamma_k} Q_k$.

Al obligar a ψ_k a cumplir unas ciertas condiciones de aceptabilidad (ser nula para valores infinitos de la variable), resulta que los valores de los coeficientes de H son tales, que la energía sólo puede valer:-

$$E_k = (v_k + \frac{1}{2}) h \nu_k \quad |30|$$

siendo $v_k = 0, 1, 2, \dots$, el número cuántico de vibración.

(Los polinomios $H_k(\gamma_k^{1/2} Q_k)$, se llaman polinomios de Hermite de grado v_k , y están definidos en muchos libros elementales de Mecánica Cuántica).

La energía de la molécula la podemos expresar, teniendo en cuenta |26| y |30|, como:

$$E = \sum_k (v_k + \frac{1}{2}) h \nu_k \quad |31|$$

Dando a los k números cuánticos de vibración, los valores $0, 1, 2, \dots$, obtendremos los niveles de energía de la molécula.

Se encuentra así, que cuánticamente, el estado de la molécula puede describirse también como la superposición de los correspondientes a $3N-6$ osciladores armónicos, de frecuencias iguales a las frecuencias clásicas de vibración. La energía de vibración aparece cuantizada, y los niveles energéticos vienen dados por |30|, pudiendo la molécula absorber o emitir energía pasando de un nivel a otro.

El estado para el cual todos los valores v_k , son iguales a cero, se denomina estado fundamental de vibración. Si alguno de los $v_k \neq 0$, tendremos los estados excitados.

I.B. ESPECTROS INFRARROJO Y RAMAN

Los espectros moleculares de vibración se originan por absorción de energía electromagnética de determinadas frecuencias, que se emplea en excitar el movimiento vibratorio de la molécula a estados cuánticos superiores. Las variaciones del momento dipolar -propio o inducido- dan lugar, respectivamente, a los espectros infrarrojo o Raman.

Según la mecánica clásica, la emisión o absorción de energía radiante está ligada a un movimiento acelerado de una carga eléctrica. El modelo más simple es el de un dipolo eléctrico oscilante, al cual puede asemejarse nuestro modelo molecular, dependiendo la distribución de cargas de las posiciones relativas de los átomos. La interacción de la energía radiante con las moléculas, se verifica a través de los momentos dipolares oscilantes, asociados a las vibraciones moleculares. Por tanto, aquellas vibraciones en que no se produzca un cambio del momento dipolar, no podrán absorber energía por este mecanismo, y serán inactivas en el espectro infrarrojo.

Hay otro mecanismo de interacción de las moléculas, con la energía luminosa, que es el que da lugar al espectro Raman.

Cuando un campo eléctrico \vec{E} actúa sobre una muestra, se crea un momento dipolar inducido \vec{P} , relacionado con \vec{E} por la expresión:

donde α es una magnitud tensorial, llamada polarizabilidad. La dirección de \vec{P} no coincide, en general, con la del campo inductor \vec{E} .

Si el campo eléctrico \vec{E} es el de una onda luminosa monocromática de frecuencia ν_0 , el momento inducido por el campo variará con una frecuencia igual a ν_0 , y reemitirá otra radiación de la misma frecuencia, pero en todas las direcciones del espacio (aunque con distinta intensidad en distintas direcciones), produciéndose, de hecho, un proceso de difusión de la luz ("scattering"). Este fenómeno recibe el nombre de difusión Rayleigh. Si la molécula está efectuando al mismo tiempo un movimiento de vibración, de frecuencia ν_v , puede producirse un cambio periódico en la polarizabilidad, de modo que el dipolo inducido difundirá la luz con unas frecuencias $\nu_0 \pm \nu_v$, que son las que aparecen en los espectros Raman. Se llaman líneas Stokes a las que aparecen a frecuencias $\nu_0 - \nu_v$ y anti-Stokes las que aparecen a frecuencias $\nu_0 + \nu_v$. Pero, realmente, lo que interesa en esta espectroscopía, son los llamados desplazamientos Raman, que valen $\Delta\nu = \nu_v = \nu_0 - (\nu_0 - \nu_v)$. Estas cantidades son independientes de ν_0 , y coinciden con las frecuencias clásicas de vibración ν_v .

Es decir, que en el caso del espectro Raman, se trata de un espectro discontinuo, producido por la luz difundida por las moléculas, en el que las frecuencias de las líneas espectrales vienen dadas, con respecto a la fuente excitatriz, por la suma o diferencia de las frecuencias correspondientes a los

saltos cuánticos de vibración. Ahora, la interacción con el campo electromagnético se verifica a través de la polarizabilidad molecular, y sólo las vibraciones que implican una variación de ésta, pueden dar lugar a una interacción con la energía radiante. En este caso, naturalmente, la actividad de las vibraciones, no tiene porque seguir la misma pauta que en el infrarrojo, ya que los mecanismos son diferentes, por lo que el espectro Raman proporciona información complementaria sobre los niveles energéticos de vibración.

Desde el punto de vista cuántico, para estudiar las transiciones posibles, con emisión o absorción de radiación, deberíamos escribir el operador correspondiente al mecanismo de transición, -momento dipolar-, y estudiar entonces las probabilidades de transición entre dos niveles asociados al citado operador.

En el espectro infrarrojo, para poder explicar cómo el sistema puede pasar de un estado estacionario a otro, absorbiendo o emitiendo energía radiante, habrá que hacer uso de una ecuación dependiente del tiempo, la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo:

$$\hat{H} \psi = - \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial T} \quad |33|$$

Sin embargo, se puede estudiar este problema de forma más sencilla, mediante la llamada Teoría de las perturbaciones dependiente del tiempo.

Si suponemos que el sistema se encuentra en un cierto estado, descrito por la función de ondas ψ_k , con una energía E_k

determinada, y actúa sobre él una cierta perturbación (una onda luminosa, por ejemplo), después de la perturbación se encontrará probablemente, en un estado distinto del inicial. El problema consiste en determinar los posibles estados finales y la probabilidad de cada uno de ellos, a partir de la perturbación y el tiempo que ésta actúa sobre el sistema.

Suele resolverse el problema, considerando a la perturbación como una energía potencial adicional \hat{H}' , que se suma al hamiltoniano \hat{H}_0 del estado estacionario. \hat{H}' , que variará con el tiempo, se supone pequeño frente a \hat{H}_0 .

El estado final estará descrito por una función de ondas $\psi'(q,t)$ que, según los postulados de la Mecánica Cuántica, puede expresarse como una superposición de los estados estacionarios.

El tratamiento completo del problema, muy laborioso, puede encontrarse en (3), por ejemplo.

La teoría de la radiación fue estudiada primeramente por Dirac, y permite explicar, aceptablemente los procesos de absorción o emisión, dentro de lo que hoy se llama Electrodinámica Cuántica.

El efecto Raman, se puede explicar también de modo análogo, mediante la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo, pero aquí la probabilidad de transición no se calcula para una transición directa desde el estado inicial a un estado final, sino admitiendo que la perturbación lleva al sistema a través de un estado perturbado que se puede describir como una

combinación de estados intermedios, desde los cuales pasa al final.

En ambos casos, las probabilidades de cada transición $\underline{l} \rightarrow \underline{m}$, y por tanto, las intensidades de las líneas espectrales, pueden calcularse mediante las integrales:

$$\vec{R}^{ml} = \int \psi_m^* \vec{\mu} \psi_l d\tau \quad |34|$$

para los espectros de radiación de dipolo (infrarrojos), en donde $\vec{\mu}$ es el momento dipolar; o bien:

$$|\vec{R}(\alpha)|^{ml} = |\vec{E}| \int \psi_m^* \alpha \psi_l d\tau \quad |35|$$

para los espectros Raman, siendo α la polarizabilidad.

En ambos casos, las ψ_l y ψ_m representan las funciones de onda de los estados inicial y final de la transición, y $d\tau$ es el elemento de volumen.

En definitiva, cuando la molécula pasa de un estado con energía E_k'' , a otro estado definido por su energía E_k' , la frecuencia de la transición viene dada por:

$$\nu_{k''k'} = \frac{E_k' - E_k''}{h} \quad |36|$$

No todas las transiciones son posibles con absorción o emisión de radiación; las llamadas reglas de selección indican cuales lo son, basándose en las probabilidades relativas de cada tránsito, y como indicamos anteriormente, la actividad o no de las vibraciones, no tiene porque seguir la misma pauta en infrarrojo que en Raman, por lo que ambos espectros proporcionan información complementaria.

Aquellas transiciones para las cuales sólo varía un número cuántico, por ejemplo el v_k , en una unidad, siendo nulos todos los demás, se conocen como transiciones fundamentales, y dan lugar a las denominadas bandas fundamentales.

Si el tránsito se produce desde el estado fundamental a otro estado en el que uno de los $v_k > 1$, siendo nulos todos los demás, se obtienen las frecuencias denominadas sobretonos. Si se efectúan desde el estado fundamental a otro para el que más de uno de los $v_k > 0$, se tienen las frecuencias de combinación. Por último, si el tránsito tiene lugar entre dos estados excitados, aparecen las frecuencias de diferencia.

Estrictamente, en la hipótesis de vibraciones armónicas, y puesto que estas vibraciones no son independientes, no se obtienen nada más que las bandas fundamentales. La aparición de sobretonos, combinaciones y bandas de diferencia, son debidas a la anarmonicidad de las vibraciones.

II. PARTE EXPERIMENTAL

II.A. OBTENCION DE MUESTRAS DEL PIRROL Y DERIVADOS

DEUTERADOS AISLABLES

II.A.1. PIRROL

El pirrol utilizado para el estudio de sus espectros, ha sido el producto comercial de la Casa FLUKA, del 99,5 % de pureza, previamente secado con carbonato sódico, y destilado a vacío en un aparato montado por nosotros, para la destilación de éste producto a baja temperatura (50-60°C).

Este producto, igualmente tratado, ha sido el utilizado, como producto de partida, para las obtenciones del resto de los derivados deuterados. Cada una de las muestras de pirrol, antes de ser utilizadas, fueron sometidas a análisis, por medio de sus espectros infrarrojos, para asegurarnos de que no contenían impurezas.

II.A.2. PIRROL-ND

Antecedentes bibliográficos

En la bibliografía se encuentra descrita, por varios autores, la preparación de este compuesto: Redlich y Stricks (4) y Bonino y Manzoni-Ansidei (5) lo prepararon descomponiendo el pirrol-potasio con agua pesada. Lord y Miller (6) lo obtuvieron por el procedimiento anterior y por intercambio del hidrógeno entre el pirrol y el agua pesada. Este último procedimiento fue el utilizado por B. Bak y colaboradores (7). J.M. Orza (8), lo obtuvo por dos métodos: siguiendo el proceso indicado por los últimos autores citados, y realizando el intercambio en diferentes condiciones. En este segundo procedimiento sustituyó

el método de agitación empleado por la mayoría de los autores, por una destilación a reflujo total en una columna con relleno de anillos Dixon de acero inoxidable.

Procedimientos utilizados en el presente trabajo

En el presente trabajo se han preparado diversas muestras de pirrol-ND, utilizando los métodos existentes en la bibliografía convenientemente modificados:

1º) Siguiendo las indicaciones de Redlich y Stricks (4), y Bonino y Manzoni-Ansidei (5), con ligeras variaciones, se añadió potasio lentamente, y en ligero exceso, a 10 ml de pirrol recientemente destilado, disuelto en 80 ml de tolueno. El tolueno a su vez, se había destilado y secado en una instalación montada en la Cátedra de Química-Física de la Universidad Complutense, para estos procesos.

La mezcla se calentó a reflujo, en atmósfera seca, hasta que el precipitado formado resultó blanco. Introducido el producto en una cámara seca, se retiró el exceso de potasio. El sólido formado se recogió sobre una placa de vidrio filtrante, lavándolo con éter seco. (El éter se había secado previamente con sodio hilado).

El sólido se suspendió en 40 ml de éter seco, y se fue añadiendo agua pesada (del 99,8 % de deuterio, procedente de la Junta de Energía Nuclear de Madrid), gota a gota, con agitación continua, hasta que se formó una segunda capa de líquido. Se separaron ambas capas por decantación y se eliminó el éter por destilación. El producto obtenido se secó con carbonato

sódico anhidro, y se destiló en un aparato diseñado por nosotros para estos efectos, adaptable a una línea de vacío.

En la figura 1 se muestra el espectro infrarrojo del pirrol-potasio, en estado sólido (pastilla de bromuro potásico), obtenido como producto intermedio en este método de obtención.

Las figuras 2 y 3, corresponden a los espectros infrarrojos en estado líquido y gaseoso, de la muestra de pirrol-ND obtenida por este método. El análisis de esta muestra indica un contenido en pirrol de aproximadamente un 40 %.

2°) Teniendo en cuenta los artículos publicados sobre la estructura de los reactivos de Grignard del pirrol (véase por ejemplo (9)), pensamos que podría obtenerse una muestra de pirrol-ND suficientemente pura, obteniendo como producto intermedio un reactivo de Grignard del pirrol, según había descrito B. Oddo (10), e hidrolizando posteriormente este compuesto mediante agua pesada.

Se obtuvo el magnesil derivado del pirrol en solución etérea, mediante la reacción de 0,1 átomo-gramo de magnesio y 0,1 molécula-gramo de pirrol y bromuro de etilo, siguiendo las indicaciones de B. Oddo (10), y posteriormente se hidrolizó el compuesto obtenido con agua pesada. Los productos de partida se controlaron espectroscópicamente. El producto final, secado con carbonato sódico anhidro, y destilado, se analizó mediante su espectro infrarrojo. Este análisis nos mostró que el pirrol-ND obtenido contenía gran cantidad de impurezas de otros compuestos deuterados, por lo que este posible método de obtención fue descartado a favor del que a continuación se describe.

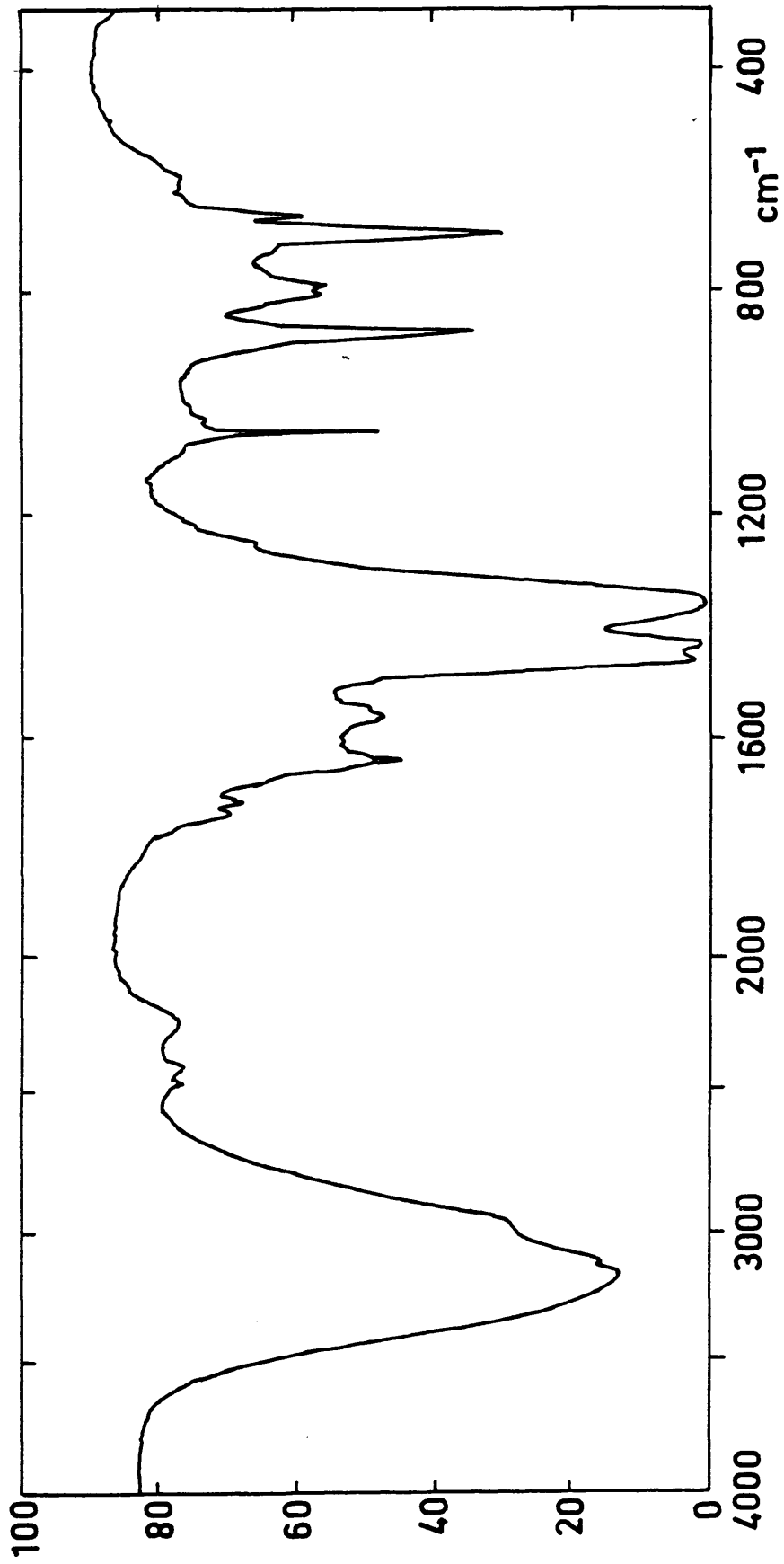


Figura 1. Espectro infrarrojo de pirrol-potasio en estado sólido

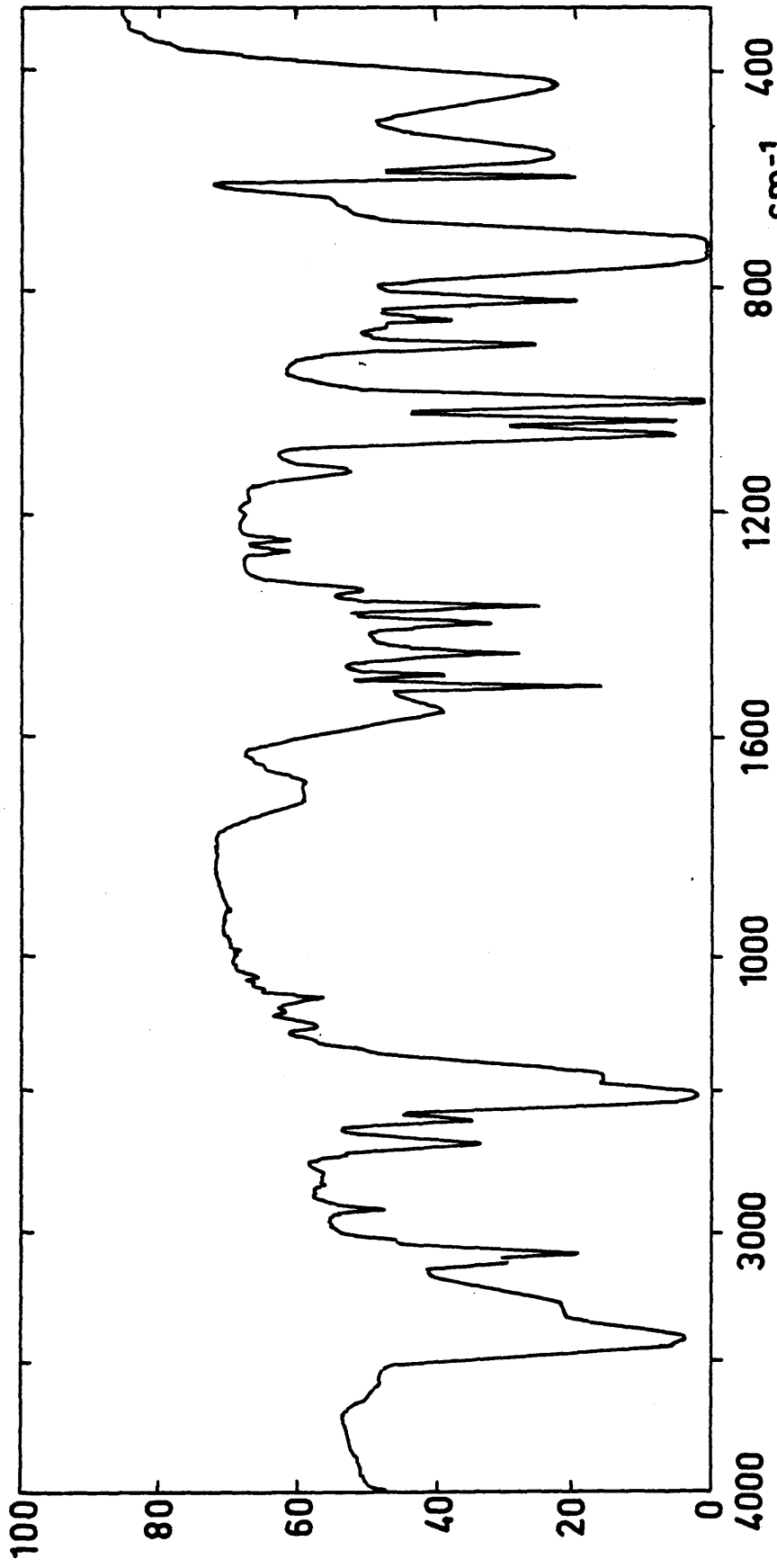


Figura 2. Espectro i.r. de pirrol-ND en estado líquido (obtenido a partir de pirrolato potásico)

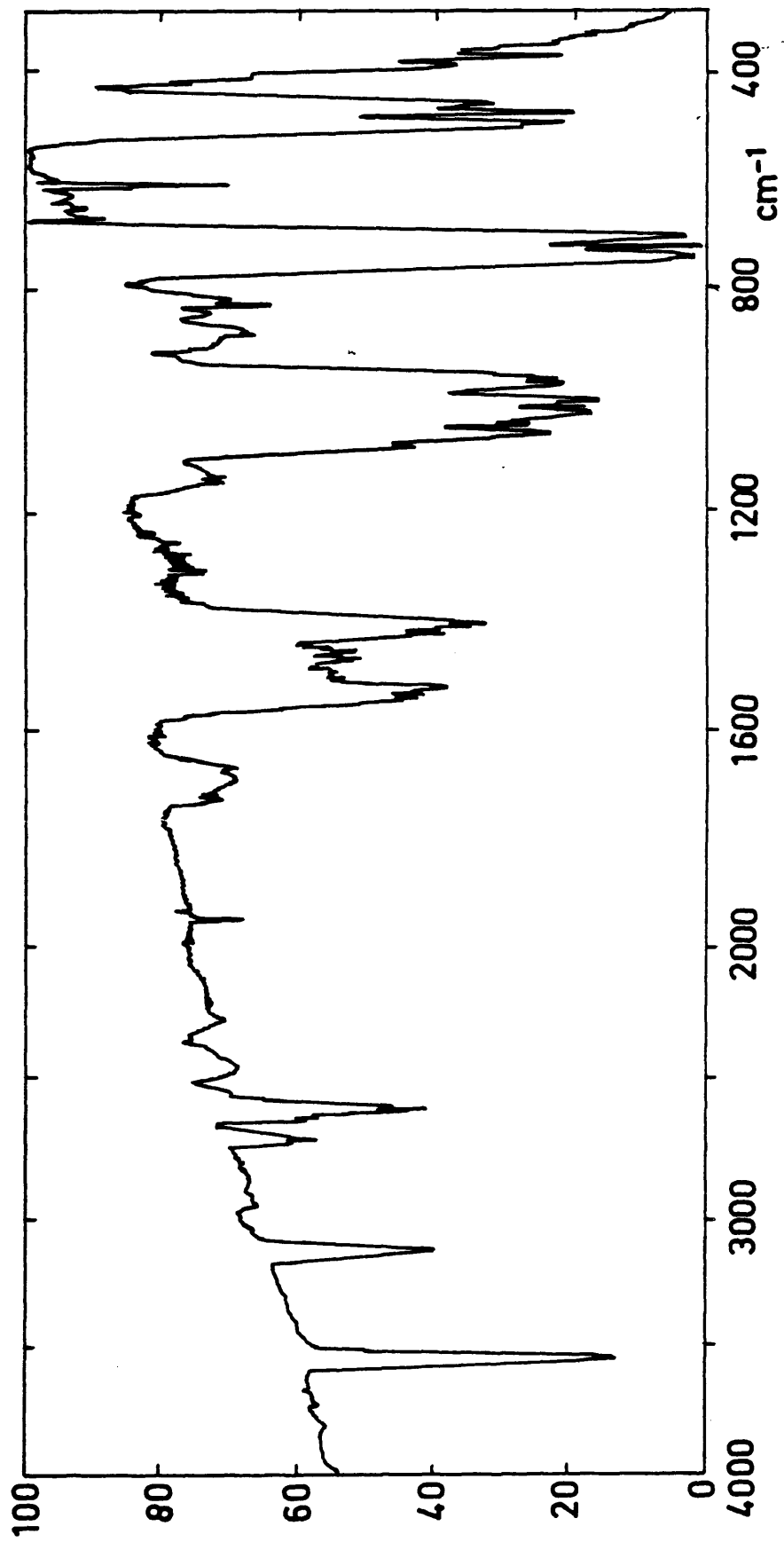


Figura 3. Espectro i.r. de pirrol-ND en estado de vapor (obtenido a partir de pirrolato potásico)

3°) Varios de los autores anteriores, habían utilizado el procedimiento de intercambio directo del hidrógeno del enlace N-H del pirrol, por deuterio procedente del agua pesada.

Teniendo esto en cuenta, utilizamos el procedimiento descrito por B.Bak y colaboradores (7), modificado por nosotros en el siguiente modo:

Como el pirrol y el agua pesada son difícilmente miscibles en estado líquido, se pensó que el intercambio se realizaría más fácilmente en estado gaseoso, por lo que se sustituyó la agitación en frío por una agitación mediante una corriente de N_2 seco y una destilación simultánea a reflujo total, de distintas proporciones de pirrol y agua pesada, a diversas temperaturas, durante distintos intervalos de tiempo. (Este procedimiento de destilación a reflujo había sido iniciado ya por Orza (8), aunque en distintas condiciones).

Una vez deducida la temperatura más idónea (unos $97^\circ C$), y el tiempo medio más óptimo por agitación (unos 20 minutos), se procedió a la agitación reiterada de una proporción de pirrol y agua pesada, en la proporción molar de 1 a 5, poniendo agua pesada nueva para cada agitación. La marcha de la deutera- ción se siguió mediante análisis espectroscópico. En las figuras 4 y 5 se exponen los espectros infrarrojos en estado líquido, de algunas de las muestras obtenidas, después del primer y tercer intercambio respectivamente. La banda a 3.400 cm^{-1} , que corresponde a la vibración de tensión del enlace N-H, nos sirve para determinar la proporción de pirrol, aún sin deu-

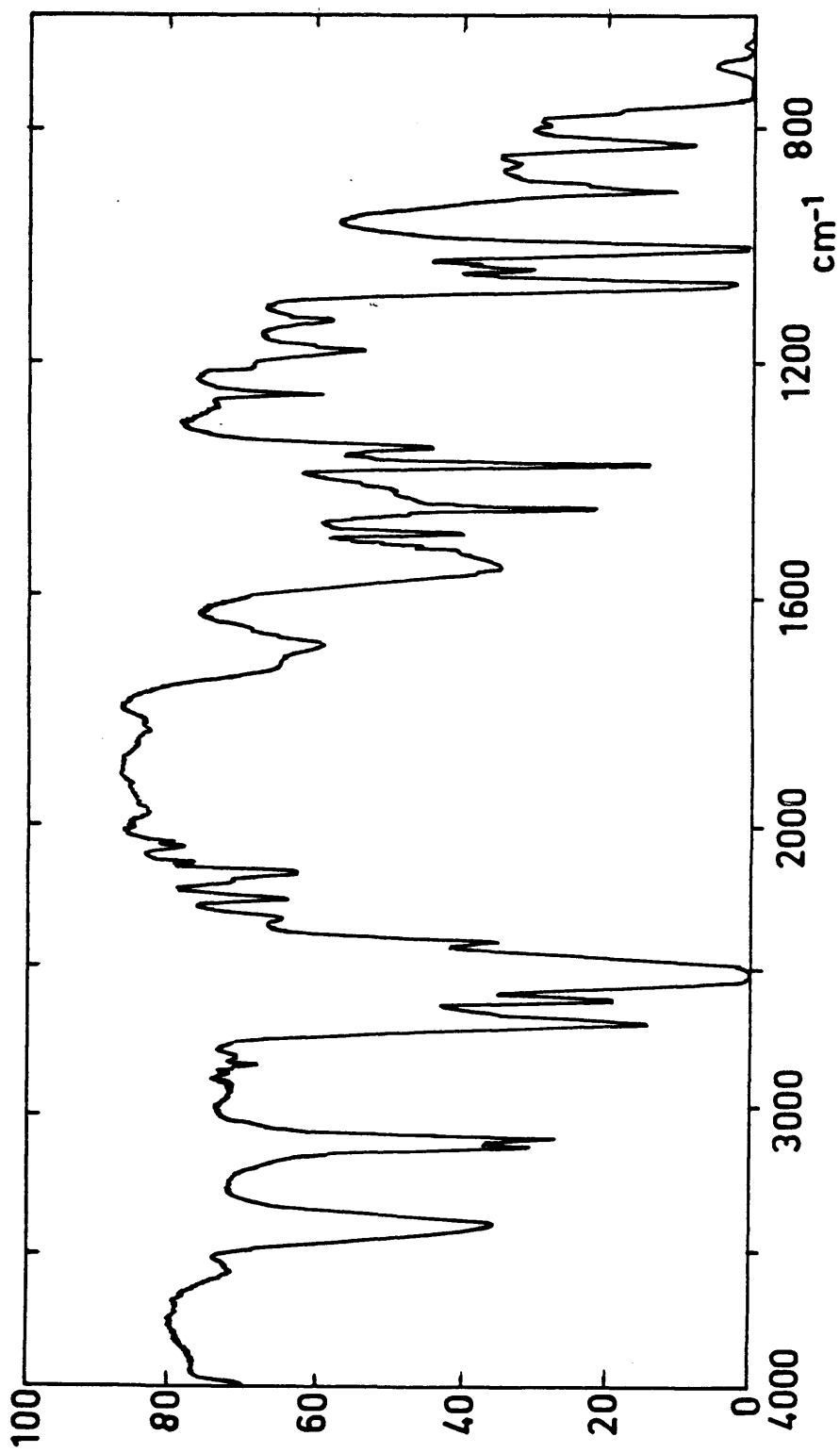


Figura 4. Espectro i.r. de pirrol-ND en estado líquido (primer intercambio con D₂O)

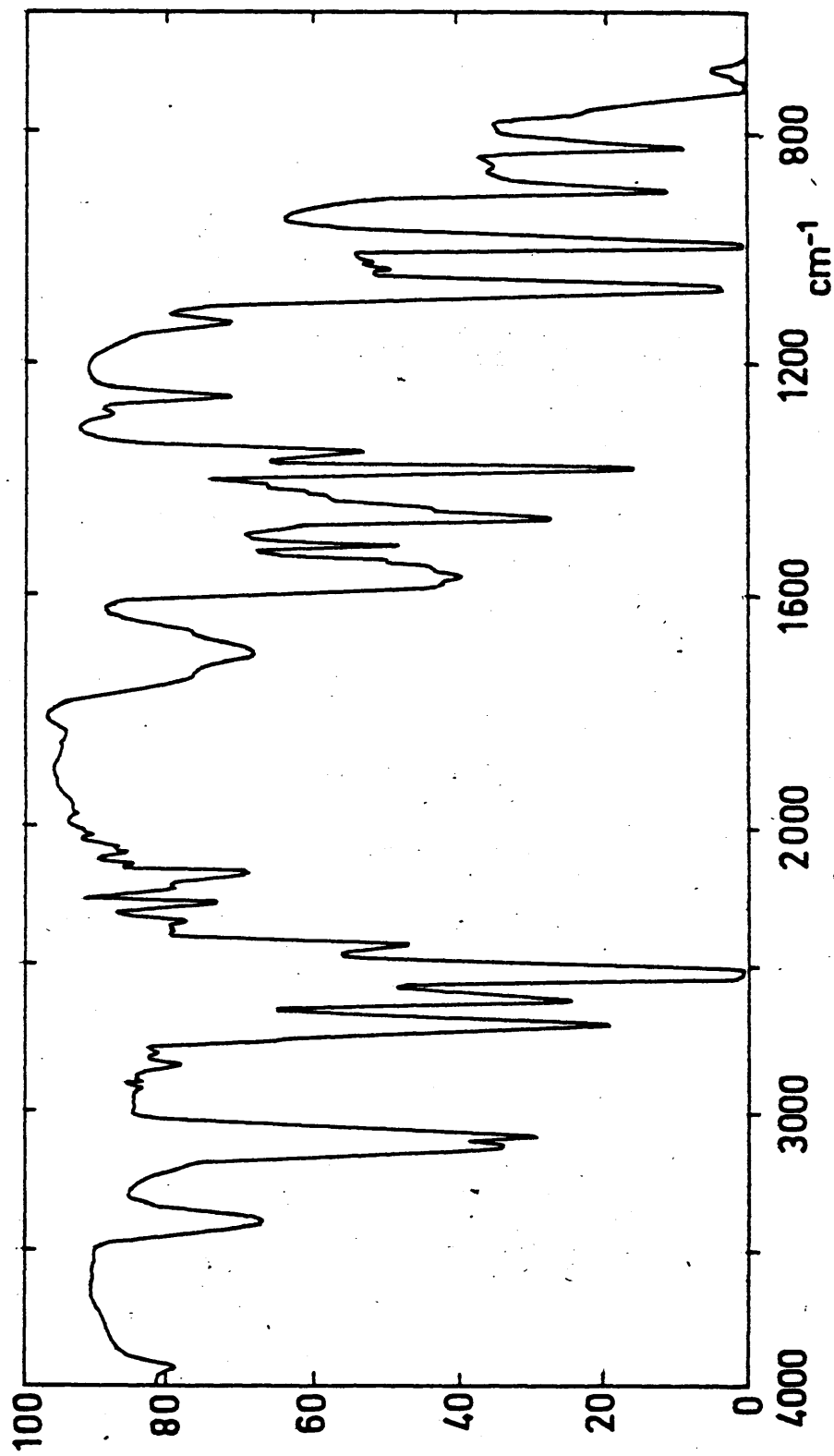


Figura 5. Espectro i.r. de pirrol-ND en estado líquido (tercer intercambio con D₂O)

terar, contenido en la muestra. Otras impurezas se excluyen, por no observarse bandas atribuibles a enlaces C-D.

A una muestra de pirrol-ND, se le agregó distintas cantidades controladas de pirrol, registrándose los respectivos espectros. Las medidas de la absorbancia de la banda N-H, en los distintos casos, nos condujo al cálculo de la proporción de pirrol en la muestra inicial. Este procedimiento se repitió para varias de las muestras de pirrol-ND obtenidas.

El análisis del contenido en pirrol de cada una de las muestras anteriores, se corroboró, mediante el análisis de la banda a 1046 cm^{-1} , que se debe a impureza de pirrol, como puede observarse por su disminución en los sucesivos espectros. En el espectro del pirrol-ND más puro puede dibujarse, con bastante seguridad, el contorno que presentaría el espectro si no apareciese la banda a 1046 cm^{-1} . Este contorno se lleva a los espectros del resto de las muestras, y sobre él, se determina en cada caso la absorbancia de la banda. Puesto que ésta viene dada por la expresión $A = \epsilon \cdot c \cdot l$, y los espectros analizados se obtuvieron todos con la misma célula, la relación entre la absorbancia de la banda a 1046 cm^{-1} , en cada una de las muestras, y la de la misma banda en el pirrol, da directamente la proporción de pirrol en la muestra.

El análisis coincidente de ambas bandas, nos indicó una impureza en pirrol del 8,13 % en la primera agitación, y de sólo el 2,7 % en la segunda, por lo que podemos deducir que la muestra de pirrol-ND obtenido después de la tercera agitación, contiene una pureza de más del 98 %.

Este procedimiento de obtención de pirrol-ND tiene la ventaja, sobre los anteriormente utilizados en este trabajo de:

- conseguir un mayor rendimiento (casi del 100 %).
- ser mucho más rápido (se consigue un producto de más del 98 % de pureza en sólo tres intercambios de 20 minutos).
- más cómodo (no es necesaria la obtención de ningún producto intermedio, ni apenas operaciones manuales, sólo extracciones del agua pesada ya usada, para su sustitución por nuevas proporciones de agua pesada), y sobre todo:
 - se obtiene un producto mucho más puro, como puede deducirse de la simple observación de las figuras 2 y 6, por ejemplo.

Estas mismas ventajas pueden deducirse, si se comparan los resultados obtenidos en este trabajo, con las innovaciones introducidas, anteriormente expuestas, y los obtenidos por los distintos autores antes citados, mediante el método de agitación directa, tal como lo usaban. Señalemos sólo que de 18 horas por término medio, que utilizaban Lord y Miller (6) para cada agitación, a 5 agitaciones de una hora cada una que utilizó Orza (8), hemos reducido el tiempo a 20 minutos, y sólo tres agitaciones como máximo; y sobre todo, hemos obtenido un pirrol-N-Deuterio más puro que cualquiera de los autores anteriores. En el espectro publicado por Lord y Miller, la muestra que ellos creían de pirrol-ND puro, contiene un 50 % de pirrol. Orza consiguió un pirrol-ND del 88 % de pureza, después de la quinta

agitación. Como indicamos en el análisis de las muestras, ya en la primera agitación nuestro pirrol-ND obtenido contenía un 92 % de pureza, y en la tercera agitación más del 98 %, aunque la variación es mucho menos sensible entre la segunda y tercera agitación que entre la primera y segunda agitación.

El estudio del rendimiento en pirrol-ND para diversas composiciones iniciales y temperaturas, así como el cálculo de las constantes de equilibrio para la obtención de este compuesto suponiendo intercambio directo entre el pirrol y el agua pesada, se discute en el epígrafe III.C.2 de esta Memoria. Sus resultados se incluyen en las tablas 58 y 59.

II.A.3. PIRROL-D₅

Antecedentes bibliográficos

La preparación de este compuesto fue descrita por primera vez por Kiozumi y Titani (11). Estos autores realizaron un estudio del intercambio de deuterio entre pirrol y agua pesada, a distintos valores del pH del medio, hallando que:

- el pH 1 es óptimo para el intercambio de los cinco hidrógenos del pirrol.
- a pH < 1, se descomponía considerablemente el pirrol, descomposición inducida por los ácidos.
- a pH > 1,5, la reacción ocurría con demasiada lentitud.

Lord y Miller (6), haciendo uso de los datos anteriores, trataron el pirrol con ClD, en disolución 0,1 N de agua pesada, procedimiento similar al utilizado por estos autores, para la obtención del pirrol-N-Deuterio.

Orza (8), sigue el procedimiento dado por B. Bak y colaboradores (7), y agita 2 cm³ de pirrol, con 10 fracciones de SO₄D₂ preparado previamente, utilizando períodos de agitación de 1 hora para cada fracción.

Método utilizado en el presente trabajo

Teniendo en cuenta los buenos resultados obtenidos por el tercero de los procedimientos empleados por nosotros, para la obtención del pirrol-ND y las ventajas de éste sobre cualquiera de los descritos, se agitó durante 20 minutos, mediante una corriente de N₂ seco, destilando simultáneamente a reflujo total, una proporción de pirrol y agua pesada (previamente acidulada con una gota de SO₄H₂ concentrado), en la proporción molar de 1 a 5, manteniendo la temperatura entre 97°C y 103°C. Extraída el agua pesada usada en este primer intercambio, se repitió el proceso dos veces más.

El producto obtenido por Lord y Miller contenía un 25 % aproximadamente, de compuestos con N-H, según muestra el cálculo analítico realizado por Orza, sobre los espectros de los autores anteriores.

El producto obtenido por Orza era bastante puro. El análisis de sus espectros, muestra un contenido en N-H de sólo el 7 %, pero el rendimiento de la reacción de obtención era muy bajo, sólo un 30 %, y utilizó un tiempo de agitación de unas 10 horas para su obtención.

Al igual que ocurría en el caso del pirrol-ND, siguiendo nuestro procedimiento, se obtiene un producto con un contenido

en N-H de menos del 3 % (véase la fig.17), mientras el rendimiento de la reacción es de casi el 100 %, en un tiempo máximo de una hora.

II.A.4. PIRROL-D₄

Para la obtención de este producto, Orza siguió el método utilizado por Lord Y Miller (6), y por B. Bak y colaboradores (7). El método es semejante al utilizado por estos autores en la preparación del pirrol-ND, partiendo en este caso del pirrol-D₅, en lugar de pirrol, y agitando con agua destilada, en lugar de con agua pesada. Partió de aproximadamente 1 cm³ de pirrol-D₅, que agitó en frío, durante 24 horas con 2 cm³ de agua destilada. Este largo período de agitación fue necesario, debido a la poca miscibilidad del pirrol-D₅ y agua, en frío, miscibilidad que logró aumentar por adición de carbonato sódico, al lograr un medio ligeramente alcalino.

En el presente trabajo se utilizó una vez más la agitación con N₂, y la simultánea destilación a reflujo total, de una proporción 1 a 5 molar de pirrol-D₅, y agua destilada.

No hacemos en esta ocasión una defensa explícita de este método, por no resultar excesivamente reiterativos.

II.B. OBTENCION DE MUESTRAS DE DERIVADOS DEUTERADOS

NO AISLABLES

Actualmente, no se conoce ningún método de síntesis de derivados deuterados del pirrol en posiciones específicas, salvo sustitución total de todos los átomos de hidrógeno, o sustitución del hidrógeno correspondiente al enlace N-H.

Por otra parte, parece que no es fácil la posible obtención del resto de los derivados deuterados del pirrol (no incluidos en II.A.), como compuestos aislables, según hemos podido comprobar tras múltiples intentos experimentales, y deducir tras la consulta a varios profesionales de Química Orgánica.

Tampoco nos sirven de ayuda, en esta ocasión, los estudios realizados sobre compuestos similares, tales como el furano o tiofeno, ya que el pirrol es mucho más reactivo que ellos en estos procesos, y suele dar mezclas de compuestos deuterados. Por otra parte, estos derivados deuterados, sufren procesos secundarios de intercambio una vez obtenidos.

Por ello, tras una serie de experiencias intentando la obtención de estos compuestos deuterados en posiciones específicas, como compuestos aislables, y comprobada la no factible obtención de estos, al menos con los métodos de que disponíamos, y teniendo en cuenta, por otra parte, que aunque llegásemos a obtenerlos, al registrar sus espectros se intercambiarían, se enfocó el trabajo hacia el estudio de mezclas de estos compuestos lo más controladas posibles. La estrategia general seguida fue intentar la consecución de mezclas de compuestos con poco porcentaje de deuterio, es decir, mezclas donde existiesen fundamentalmente compuestos mono- o di-sustituídos, y mezclas muy deuteradas, es decir, mezclas con predominio de tetra- y tri-sustituídos.

Ambos tipos de mezclas podían conseguirse a su vez en dos vertientes: compuestos deuterados, conteniendo deuterio en el

enlace N-D, o bien, cuyo enlace fuera del tipo N-H, ya que como indicamos en II.A., el intercambio $N-H \leftrightarrow N-D$ nos resultaba factible y muy controlable.

Tras los resultados primeros acumulados, llegamos a la conclusión de que existían cuatro factores que influían, de forma notable, en el tipo de mezcla obtenido:

- la temperatura, tanto de obtención, como de posterior conservación de la muestra.
- el tiempo, igualmente de obtención y conservación de la muestra.
- el pH del medio.
- la presencia de algunas sustancias que catalizan el proceso.

A continuación exponemos algunos de los métodos empleados en la consecución de muestras, teniendo en cuenta los factores anteriores, así como aquellas muestras sobre cuyos espectros nos hemos apoyado fundamentalmente, para la asignación de las frecuencias fundamentales de vibración de todos los posibles compuestos deuterados.

II.B.1. MEZCLAS POCO DEUTERADAS

- Se obtuvo una muestra de pirrol-ND para el estudio de su intercambio en distintas condiciones. Se partió de pirrol-ND de un 98 % de pureza, para asegurar poca cantidad global de deuterio (un 20% aproximadamente), con la esperanza de conseguir compuestos poco deuterados, fundamentalmente pirrol-2-D-N-H, pirrol 3-D-N-H, etc.. Como se había comprobado que la temperatura de

conservación de la muestra influya en el intercambio, se cerró la muestra de pirrol-ND en una ampolla de vidrio a vacío para evitar otras posibles influencias, y se sometió a 175°C durante 1 y 3 horas. Se registraron los espectros de las dos muestras así obtenidas.

- Como indicamos anteriormente, otro modo de influencia de la temperatura, es durante la obtención de la muestra inicial. Por ello, a una mezcla de 1 a 5 molar de pirrol y agua pesada, la sometimos a agitación y destilación simultánea a reflujo total, por encima de 100°C (103°C). El análisis de los espectros del producto obtenido nos mostró que, aunque el compuesto predominante era el pirrol-ND, éste se encontraba impurificado por una mezcla de compuestos deuterados, previsiblemente, con poco contenido en deuterio.

Parte de ésta muestra fue tratada con agua destilada, para intercambiar el N-D de todos los posibles compuestos, por N-H.

- Para someter la muestra sólo a la influencia del tiempo de conservación, una nueva muestra de pirrol-ND muy puro, se cerró en una ampolla de vidrio, a vacío, y se conservó a temperatura ambiente durante 48, 138, 300 y 529 días.

Intentando la consecución de los derivados deuterados sólo en posición 2 ó 3, se pensó en un posible tratamiento más suave que el de agitación y destilación simultánea a reflujo total, por lo que se usó como medio de agitación ultrasonidos. Las muestras obtenidas por este método fueron:

- Agitación con ultrasonidos, durante 5, 10 y 30 minutos (in-

fluencia tiempo), de:

- Una mezcla de pirrol y agua pesada, en proporción 1 a 5 molar.
 - Una mezcla de pirrol y agua pesada, saturada al 50%, a temperatura ambiente, de ácido benzoico (influencia del pH del medio).
 - Una mezcla de pirrol y agua pesada, saturada al 100%, a temperatura ambiente, de ácido benzoico (influencia del pH del medio).
- Parte de la mezcla de pirrol y agua pesada, saturada de ácido benzoico:
- Se sonicó durante diez minutos. Extraída el agua usada, se agregó nueva agua pesada saturada de benzoico, con la que se volvió a agitar otros diez minutos. Se repitió el proceso por una vez más.
 - Otra parte, se agitó por ultrasonidos, durante una hora, procurando evitar el calentamiento, por lo que el recipiente de reacción se introdujo en una mezcla frigorífica.
- Habiéndose comprobado que el pH es un factor que influía a la hora de obtener derivados deuterados del pirrol, y que estos se originan tanto más fácilmente cuanto más en contacto se encontraban el pirrol y el agua pesada, poco miscibles entre sí, se pensó en la posibilidad de crear sistemas ternarios de intercambio. Se probaron algunos de ellos. Cabe destacar el formado por imidazol-pirrol-agua pesada. Se procuró el intercambio de proporciones 1 a 5 molares de pirrol

y agua pesada, en imidazol. La muestra obtenida no era muy diferente de las obtenidas por intercambio en presencia de ácido benzoico.

II.B.2. MEZCLAS CON MAYOR PROPORCION EN DEUTERIO

Para conseguir mezclas con mayor proporción en deuterio, se volvió al método de agitación y destilación simultánea a reflujo total, entre 97 y 100°C. Teniendo en cuenta que la acidez del medio influye sobre la composición de la mezcla obtenida, se hicieron una serie controlada de experiencias, usando distintos ácidos, y distintas proporciones de estos. Algunas de las muestras obtenidas se describen a continuación:

- Para conseguir medios de reacción poco ácidos (si son muy ácidos se obtiene pirrol-D₅, como indicamos en el correspondiente apartado) se utilizaron ácidos débiles. El más utilizado fue el ácido benzoico:
 - Se saturó, a temperatura ambiente, agua pesada con ácido benzoico, y se utilizó esta disolución para el intercambio con pirrol, por la técnica ya suficientemente expuesta. En la primera agitación, y antes de continuar el tratamiento, se extrajo una muestra de la que se hizo un espectro infrarrojo de control de la síntesis.
 - Parte de la muestra, se trató con agua destilada, para hacer desaparecer todos los posibles compuestos con N-D, y transformarlos en compuestos con N-H.
- Una nueva muestra de pirrol se agitó con agua pesada saturada a temperatura ambiente de ácido benzoico, en primera agitación. Una vez extraída el agua usada, se sometió a dos nuevas agita-

ciones, esta vez con agua pesada pura. Después de la tercera agitación, parte de la muestra obtenida se trató con agua destilada.

- Se obtuvo una muestra, por un procedimiento similar al anterior, pero agitando en esta ocasión, las tres veces, con agua pesada saturada de ácido benzoico.
- Se utilizó a continuación el ácido clorhídrico. Se intercambió el pirrol con agua pesada a la que se había agregado una gota de ClH . Se realizaron tres agitaciones, en las que se renovó el agua en cada una de ellas.
- Una nueva muestra se obtuvo por intercambio de pirrol con agua pesada a la que se agregó una gota de sulfúrico concentrado. Se agitó una sola vez.

Parte de la muestra se trató con agua destilada, para que desaparecieran los compuestos con N-D.

- Se agitó por tres veces cada vez con agua pesada nueva, pirrol y D_2O , a la que se había agregado una gota de SO_4H_2 concentrado.

II.C. ESPECTROS INFRARROJOS Y RAMAN DE PIRROL Y DERIVADOS DEUTERADOS AISLABLES

II.C.1. INSTRUMENTAL UTILIZADO

Espectrógrafos

Los espectros infrarrojos (en fase líquida y vapor) de los compuestos y mezclas obtenidas, se registraron utilizando los siguientes espectrofotómetros:

- Un espectrofotómetro, modelo Perkin-Elmer 125, de la Sección de Espectroscopía del Instituto "Rocasolano" del C.S.I.C., de registro automático y doble rayo, que cubre el intervalo de frecuencia de 10.000 a 400 cm^{-1} .
- Un espectrofotómetro, modelo Perkin-Elmer 621, de la Cátedra de Estructura Atómico-Molecular de la Universidad Complutense, también de doble rayo y registro automático, que cubre el intervalo de frecuencias de 4.000 a 200 cm^{-1} .

Los espectros Raman han sido obtenidos:

- En un espectrómetro Raman-Laser, Jarrell-Ash mod. 25-300 del C.S.I.C.. Se ha utilizado como fuente excitatriz un laser de Ar^+ Spectra Physics, mod. 165.

Los espectros de R.M.N. se obtuvieron:

- En un espectrómetro Perkin-Elmer R-12 de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Madrid, que opera a 60 MHz.

Células

Para la obtención de los distintos espectros infrarrojos en fase líquida se han utilizado:

- Una célula con ventanas de ICs, de 24,5 micras de espesor, procedente de la casa Perkin-Elmer.
- Una célula con ventanas de ClNa , de 25 micras de espesor.
- Una célula de BrK , de 37 micras de espesor.
- Una célula con ventanas de Irtran-2, de 18 micras de espesor,
según las zonas y bandas a registrar.

Para la obtención de los espectros infrarrojos, en fase gaseosa, se han utilizado:

- Una célula de reflexión múltiple, de 1 metro de recorrido óptico, con ventanas de ICs, y posteriormente de BrK, al comprobar la interacción del ICs con las muestras estudiadas. Utilizamos una célula de largo recorrido, ya que el pirrol y sus derivados a 27 ó 30°C, temperatura a la que suele encontrarse la muestra durante el registro, tiene una presión de vapor muy baja (aproximadamente, sólo unos 7 mm de Hg).
- Una célula calentable para gases de la casa Perkin-Elmer. Al elevar la temperatura, se consiguen mayores presiones de vapor para el pirrol y sus derivados, con lo que los espectros obtenidos en esta célula, son francamente buenos. En realidad, es ésta una célula clásica de gases, recubierta, salvo las ventanas, por una camisa calefactora, que sirve a la vez de termostato, y cuya temperatura se mide por un par termoeléctrico.
- Para la obtención de los espectros Raman se utilizó una célula cilíndrica para líquidos de 0,2 cm³.

II.C.2. PIRROL

Antecedentes bibliográficos

- Espectro infrarrojo del pirrol en estado líquido:

El primer espectro infrarrojo del pirrol, en estado líquido, se debe a Coblentz (12). Posteriormente fue obtenido

por Manzoni-Ansidei y Rolla (13), Lord y Miller (14), Lecomte (15), Mirone (16) y Morcillo y Orza (17).

El de Coblentz, por haber sido realizado con medios muy deficientes, no tiene otro valor que el puramente histórico. El de Lord y Miller, bastante aceptable, sólo cubre la región de 1500 a 700 cm^{-1} . Mirone, coincide en lo esencial con el de Lord y Miller, en la zona común, si bien estudia una zona más amplia que estos, barre la zona de 3600 a 400 cm^{-1} . El más completo, es sin duda, el de Morcillo y Orza. Aunque la zona estudiada por estos autores es prácticamente coincidente con la de Mirone, logran una resolución mucho mejor de sus espectros, por lo que aportan bandas no medidas por los autores anteriores.

- Espectro infrarrojo del pirrol en estado gaseoso:

Fue estudiado por primera vez por Mirone (16), aunque como gráfico aparece dos años antes en un trabajo de Tuomikoski (18). Mirone registra la zona de 3600 a 400 cm^{-1} , e incluso investiga la estructura de las bandas de vibración-rotación. Posteriormente, es estudiado por Morcillo y Orza (17), siendo sin duda, hasta la presentación de este trabajo, el estudio más completo. Morcillo y Orza, amplían algunas zonas del espectro, y resuelven zonas dudosas.

- Espectro Raman del pirrol en estado líquido:

Este espectro ha sido objeto de varias publicaciones. Pueden destacarse las de Hibben (19), Kolhrausch (20), Bonino y Manzoni-Ansidei (21), Reitz (22), Manzoni-Ansidei (23), y

Lord y Miller (14). Chiorboli y Manaressi (24), en sus estudios de asociación del pirrol, miden también el espectro Raman del pirrol líquido. Tanto Lord y Miller como Reitz, registraron la zona de 3400 a unos 400 cm^{-1} . Este último autor, realizó además una cuidadosa determinación, teniendo en cuenta los medios de que disponía, de los factores de despolarización de las líneas Raman, aunque como exponemos en esta Memoria, muchas de estas medidas son rebatidas en este trabajo.

- Estudios en regiones particulares y en disolución:

Al interesar a muchos autores el estado de asociación de las moléculas de pirrol, existen bastantes espectros de este compuesto, en algunas zonas, especialmente en la región de las vibraciones de valencia, (25), (26), (27), (28), (29) y en la de deformación del enlace N-H (30). Zumwalt y Badger (31) calcularon la frecuencia de deformación del enlace N-H, mediante el estudio, en el espectro infrarrojo fotográfico, de una banda de diferencia.

Los estudios del pirrol en disolución, han sido realizados por los distintos autores, en distintos disolventes. Así, Tuomikoski (29), utilizó varios disolventes con objeto de hallar la variación de la frecuencia, con la constante dieléctrica del disolvente. Mirone (25) empleó tetracloruro de carbono y piridina, Morcillo y Orza (17) sulfuro de carbono.

El espectro Raman del pirrol en disolución en piridina, fue medido por Chiorboli y Manaressi (24).

Espectro infrarrojo en estado líquido

Al haber utilizado el pirrol como producto de partida para la consecución del resto de los derivados deuterados, y mezclas obtenidas, su espectro infrarrojo, en condiciones estándar, ha sido registrado numerosas veces durante el desarrollo de este trabajo, si bien, para su mejor estudio y medición más exacta, se ha obtenido por zonas, ampliando éstas y combinando las variables de registro, resolución, relación señal-ruido y velocidad de registro, con la finalidad de conseguir, en cada caso, las condiciones más óptimas posibles.

En la figura 6, se presenta el espectro del pirrol líquido de 4000 a 400 cm^{-1} . Se registraron igualmente, las zonas ampliadas de 5000 a 2000 cm^{-1} , 2000 a 800 cm^{-1} y 1000 a 400 cm^{-1} .

En la tabla I se dan las frecuencias de los máximos de absorción. Se incluyen en dicha tabla, las medidas de Lord y Miller, Mirone y Morcillo y Orza, ya que, además del hecho de resumir en una sola tabla los datos más interesantes de los distintos trabajos publicados hasta ahora, facilita la comparación y discusión de estos, con los resultados obtenidos en el presente trabajo.

Como puede comprobarse, los resultados concuerdan, en líneas generales, con los obtenidos por Morcillo y Orza. Las divergencias surgen más en el valor de las medidas de las frecuencias, que en el descubrimiento de nuevas bandas que pueden considerarse fundamentales. En el caso de espectros de líquidos, no suele ganarse demasiado cuando se aumenta la reso-

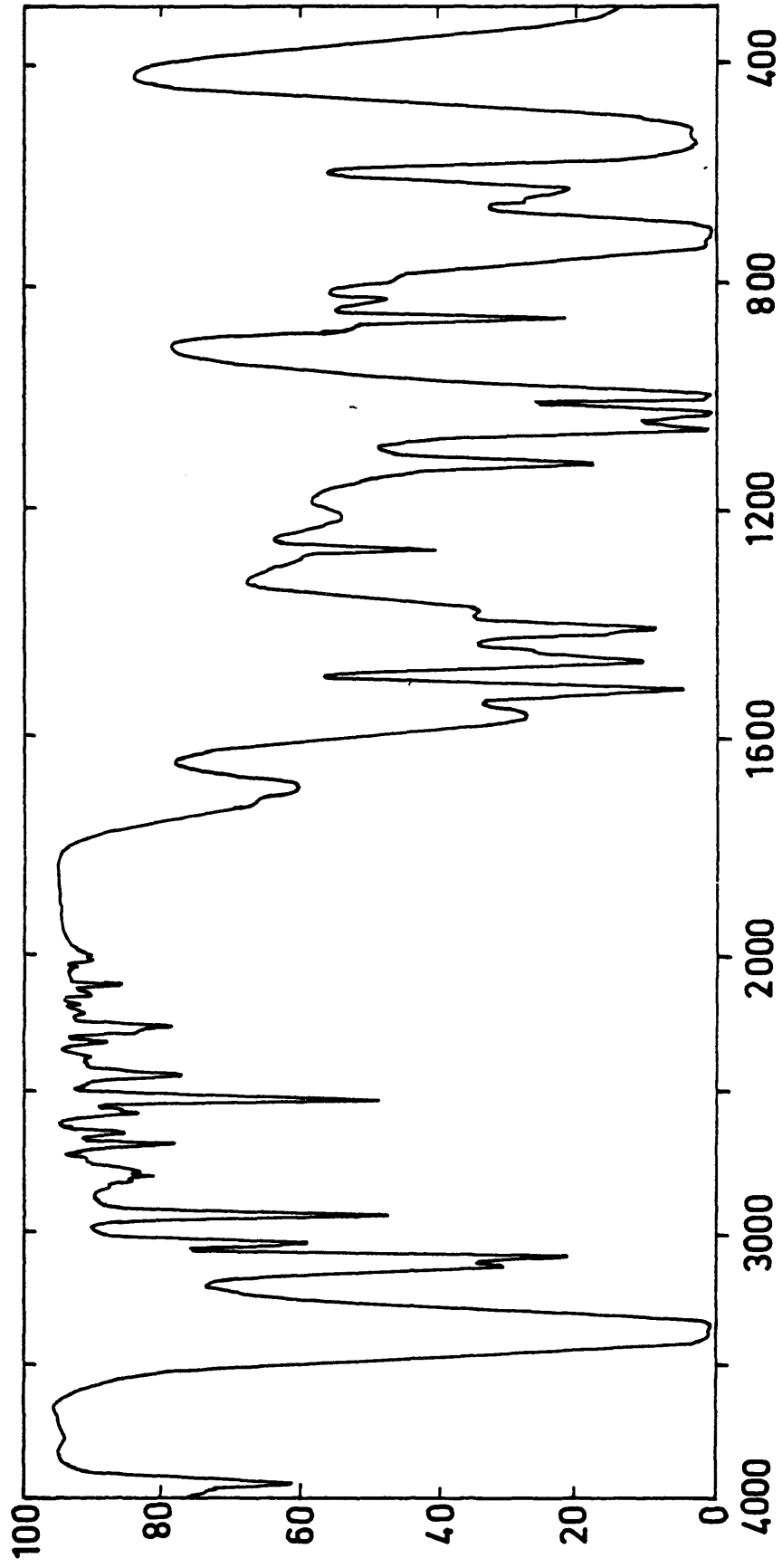


Figura 6 . Espectro infrarrojo de pirrol en estado líquido

TABLA 1 (cont.)

ESPECTROS INFRARROJO Y RAMAN DEL PIRROL

INFRARROJO LIQUIDO				RAMAN LIQUIDO				INFRARROJO VAPOR				
LORD Y MILLER(14)	MIRONE (16)	MORCILLO Y ORZA (17)	PRESENTE TRABAJO	BONINO Y MANZO-NI-ANSIDEI (21)	REITZ (22)	PRESENTE TRABAJO	MIRONE (16)	MORCILLO Y ORZA (17)	PRES TRAB			
v I	v I	v I	v I	v I	v I	v I	v	v	v	I	v	v
	1582	75										
1531 f	1563	1569 f	1568 83(a)	1562 1?		1556? 5?	1553	1545	60		1577	
	1532	1531 f	1528 99			1532 dp	1536	1525?			1548	
			1505 44,h								1521	
1466 f	1471	85	1467 95	1465 5	1469 6	22	1468	7,6	0,09		1498	
			1455 83,h									
			1432 ?									
			1420 } 97	1414 1/2 f?			1415	1,1	0,63?		1488?	
1418 f	1420	92	1415 }				1416				1466?	1470?
			1415 }								1435	
1384 m	1387	67	1383 77,h	1380 6	1379 8b	36	1380	8,0	0,27		1422	70
			≈1320 (a)					1336	13		1409	d
1289 m	1287	67	1284 70					1284	5		1386?	
			1212 60(a)	1235 0	1235 1	33	1236	8	0,4		1294	10
1146 f	1145	80	1140 91	1142 10	1144 12	18	1144	100	0,064		1295	10
			≈1130					1140			1140	10
				1084 1/2			1086	5			1148	
1076 mf	1076		1072 100				1076	1,7	0,6		1134	
1047 mf	1051		1046 100	1046 1 1/2	1048 4	dp	1047	1,7	0,75		1074	40
1015 mf	1016		1010 100				1014	0,7	0,6		1048	75
											1016	75
			965 50,h								1018	75
			≈ 910 50(a)								981	
884 d	882	dif	877 8,h				878	1,0	0,75?		963	90
869 m	869	70	865 m	866 2			868	2,1	0,75		960	
											912	
844 md	841	48	834 (a)	835 1 1/2	835 3	92	838	d	dp		875	880
839 d			795 54,h								827	826
											826	20
											863	830
											826	826
											810	810

TABLA 1 (cont.)

ESPECTROS INFRARROJO Y RAMAN DEL PIRROL

INFRARROJO LIQUIDO			RAMAN LIQUIDO			INFRARROJO VAPOR			
LORD Y MILLER(14)	MIRONE (16)	MORCILLO Y ORZA (17)	PRESENTES	BONINO Y MANZO- NI-ANSIDEI (21)	REITZ (22)	PRESENTES	MIRONE (16)	MORCILLO Y ORZA (17)	PRES TRAB
v	v	v	v	v	v	v	v	v	v
I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
768 f	735	733 mf	733 100(a)	708 2	708 4 0,94	≈735	721,7	721 100	775
	652 74	649 f	648 80	649 1	646 2 0,92	712 d		640?	720
	561	560 mf	≈560 100(a)			646 d		601 20	626?
						618 -		542?	488
							475,1	474	474

Abreviaturas: mf=muy fuerte; f=fuerte; m=media; d=débil; md=muy débil; h=hombro, sobre otra banda más intensa; (a)=banda ancha; ρ=factor de polarización; p=línea polarizada; dp=línea despolarizada.

lución por encima de un cierto límite, ya que las bandas infrarrojas de los líquidos suelen tener anchuras medias del orden, o mayores que unos 10 cm^{-1} , y su resolución puede conseguirse, incluso, con espectrógrafos de no demasiado poder de resolución. En la zona de 4000 a 1500 cm^{-1} , puede apreciarse un desplazamiento medio de nuestras medidas, de unos -6 cm^{-1} , con respecto a los valores dados por Morcillo y Orza. Por debajo de 1500 cm^{-1} estas divergencias son mínimas, coincidiendo prácticamente ambas series de medidas.

A pesar de lo anteriormente expuesto, en el presente trabajo hemos medido varias bandas débiles, no citadas por los autores anteriores, sobre todo en la zona de 2250 a 1300 cm^{-1} , zona difícil de estudiar, debido a la superposición de las bandas de absorción del vapor de agua atmosférica. Son éstas, las medidas a $3051, 2980, 2370, 2340, 2322, 2240, 2210, 2182, 2150, 2118, 2072, 2053, 2024, 2003, 1960, 1930, 1898, 1856, 1736, 1720, 1505, 1455, 1432, 1330, 1130, 965$ y 910 cm^{-1} , bandas todas ellas débiles, y que se justifican como bandas de combinación o sobretonos. No aparece en nuestros espectros, en cambio, la banda medida por estos autores a 1487 cm^{-1} .

Durante el desarrollo de este trabajo, observamos que los espectros obtenidos con la célula de ICs, no eran totalmente semejantes, a los obtenidos en otras células, tales como las de ClNa, BrK, etc.. Con objeto de observar este fenómeno, se obtuvieron espectros del pirrol dejados estar en la célula de ICs una hora, 100 horas y 480 horas, pudiendo comprobar que con el tiempo de permanencia en la célula:

- Aparecían bandas nuevas, a 3300 cm^{-1} (banda que acaba, al ensancharse, por envolver a las de tensión C-H, a 3120 cm^{-1}), 1128 cm^{-1} y 650 cm^{-1} (que se desplaza de frecuencia paulatinamente, con el tiempo de permanencia en la célula).
- Se ensancha la banda correspondiente a la vibración de tensión C-H a 3090 cm^{-1} .
- Se desplazan de frecuencia las bandas: 3400 cm^{-1} a 3300 cm^{-1} ; 1568 cm^{-1} a 1585 cm^{-1} , 733 a 745 cm^{-1} , 648 a 665 cm^{-1} ; 560 a 575 cm^{-1} .
- Parece desdoblarse en dos, la banda a 1072 cm^{-1} .
- Aumentan de intensidad las bandas a 1720 , 1505 y 877 cm^{-1} .
- Disminuyen de intensidad: La banda a 2697 cm^{-1} ; 2600 cm^{-1} , el hombro sobre la banda a 2280 cm^{-1} la 2118 y la 1703 .
Con el tiempo, acaba desapareciendo la ancha banda a 834 cm^{-1} .

Espectro infrarrojo en estado de vapor

Como en el caso del estado líquido, cada zona fue registrada con las variables más óptimas posibles.

Se hicieron espectros con la célula de gases de 1 metro de recorrido óptico y posteriormente, con la célula calentable de la casa Perkin-Elmer, ya mencionada en el correspondiente epígrafe.

En cada muestra, se registró en primer lugar el espectro de la célula vacía, para prevenir cualquier resultado anómalo que pudieran introducir posibles sustancias absorbidas en las

paredes de la célula, y a continuación y manteniendo las mismas condiciones espectroscópicas, el espectro del pirrol, sobre el mismo papel de registro.

Con la célula de 1 metro, se consigue una presión máxima de vapor, de unos 7 mm de Hg, no demasiado alta. Con la célula calentable, en cambio, al poder registrar espectros en un amplio intervalo de temperaturas, pueden alcanzarse mayores presiones de vapor. Así, a 70°C, la presión alcanzada es suficiente, como para detectar, con suficiente intensidad y precisión, las bandas menos intensas del espectro. Por otra parte, ésta célula nos permite, en caso de duda, decidir si una banda corresponde a una vibración fundamental, o es en cambio, una banda de combinación, ya que al comparar dos registros conseguidos a distintas temperaturas, el aumento relativo en la intensidad de la banda, la identificaría inmediatamente como banda de combinación.

En la figura 7 se representa el espectro del pirrol vapor, de 4000 a 400 cm^{-1} .

En la tabla I se dan las frecuencias de los máximos de absorción. La medida de los centros de las bandas se ha hecho teniendo en cuenta las consideraciones sobre el contorno de éstas. Al igual que en el caso del pirrol líquido, en dicha tabla se incluyen los datos anteriormente existentes (en esta ocasión los de Mirone y Morcillo y Orza).

Nuestros resultados concuerdan más con los obtenidos por estos últimos autores. Si se comparan ambas series de medidas

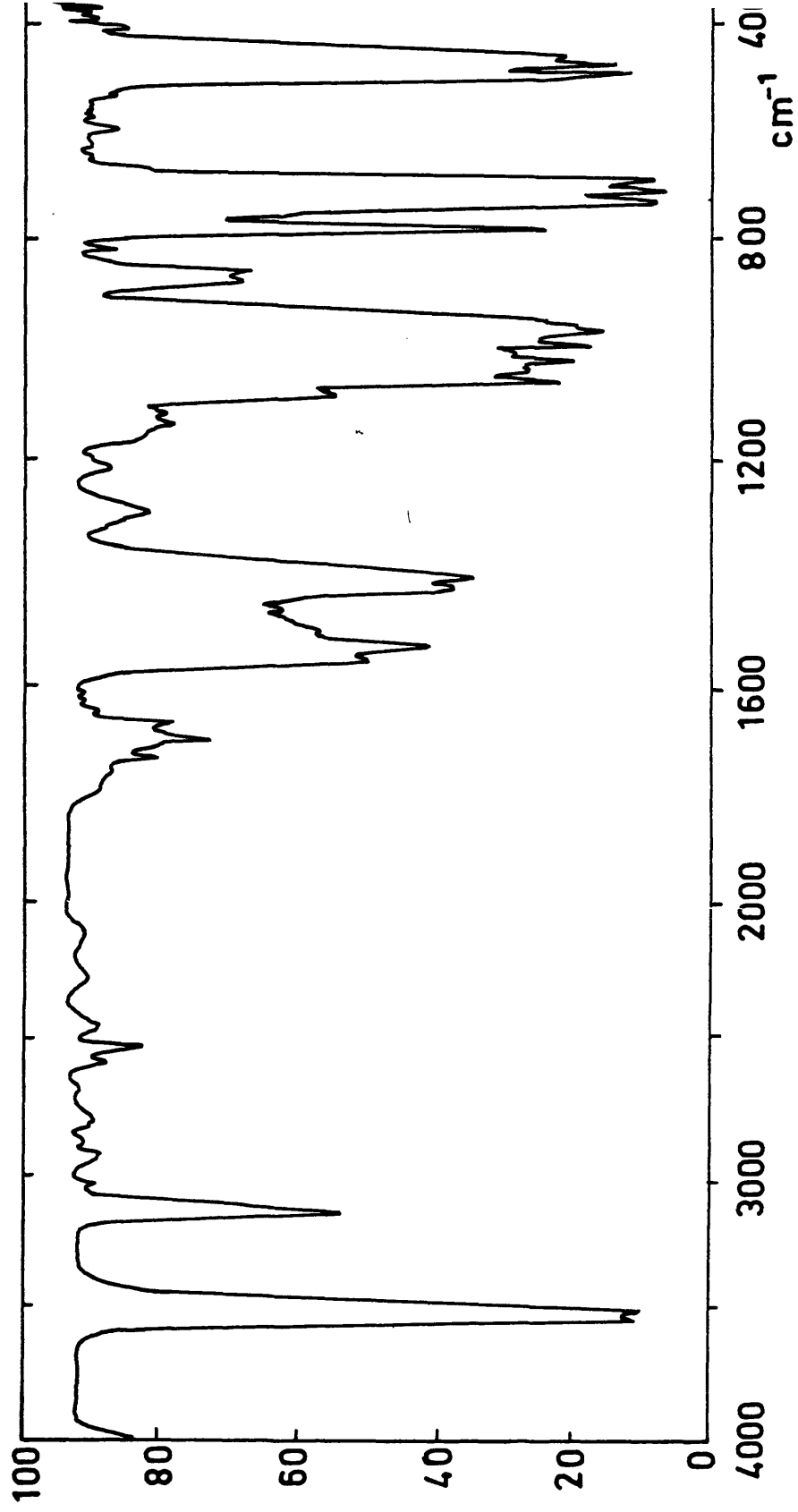


Figura 7 . Espectro general de pirrol en estado de vapor

puede apreciarse un desplazamiento, en líneas generales, de unos -5 cm^{-1} de nuestros valores, con respecto a los dados por Morcillo y Orza. Aparte de esto, debido sin duda al mayor poder de resolución de nuestros espectrógrafos, y a la gran ayuda de la célula calentable, para los casos de bandas de poca intensidad, en nuestros espectros aparecen una serie de bandas no medidas anteriormente. Son estas: 3995, 3505, 3148, 3069, 2945, 2690, 2195, 2122, 1746, 1741, 1715, 1577, 1498, 1470, 1304, 1248, 1134, 981, 912, 830, 810, 775 y 488 cm^{-1} . No aparecen, en cambio, las medidas por Morcillo y Orza a 2962, 2895, 2447, 2232 y 542 cm^{-1} .

Como puede comprobarse por la simple visión del espectro, para poder medir, con cierta exactitud, la banda que aparece a 3527 cm^{-1} , es necesario registrar esta zona, con una menor presión de vapor, ya que en condiciones más óptimas para el registro de otras bandas más débiles, ésta aparece con absorción total y bastante ancha. Se registró esta zona, con menor presión, y ampliando la escala de frecuencias.

Las vibraciones de tensión de los enlaces C-H aparecen alrededor de los 3100 cm^{-1} . En los registros realizados en condiciones más o menos estandar, esta zona aparece no suficientemente resuelta, por lo que los distintos autores, han intentado su mejor registro e interpretación. Lebas y Josien (32), a pesar de sus esfuerzos, no hallaron más que un contorno "continuo", como de una sola banda. Morcillo y Orza resuelven en cambio la zona. En el presente trabajo registramos la zona compren-

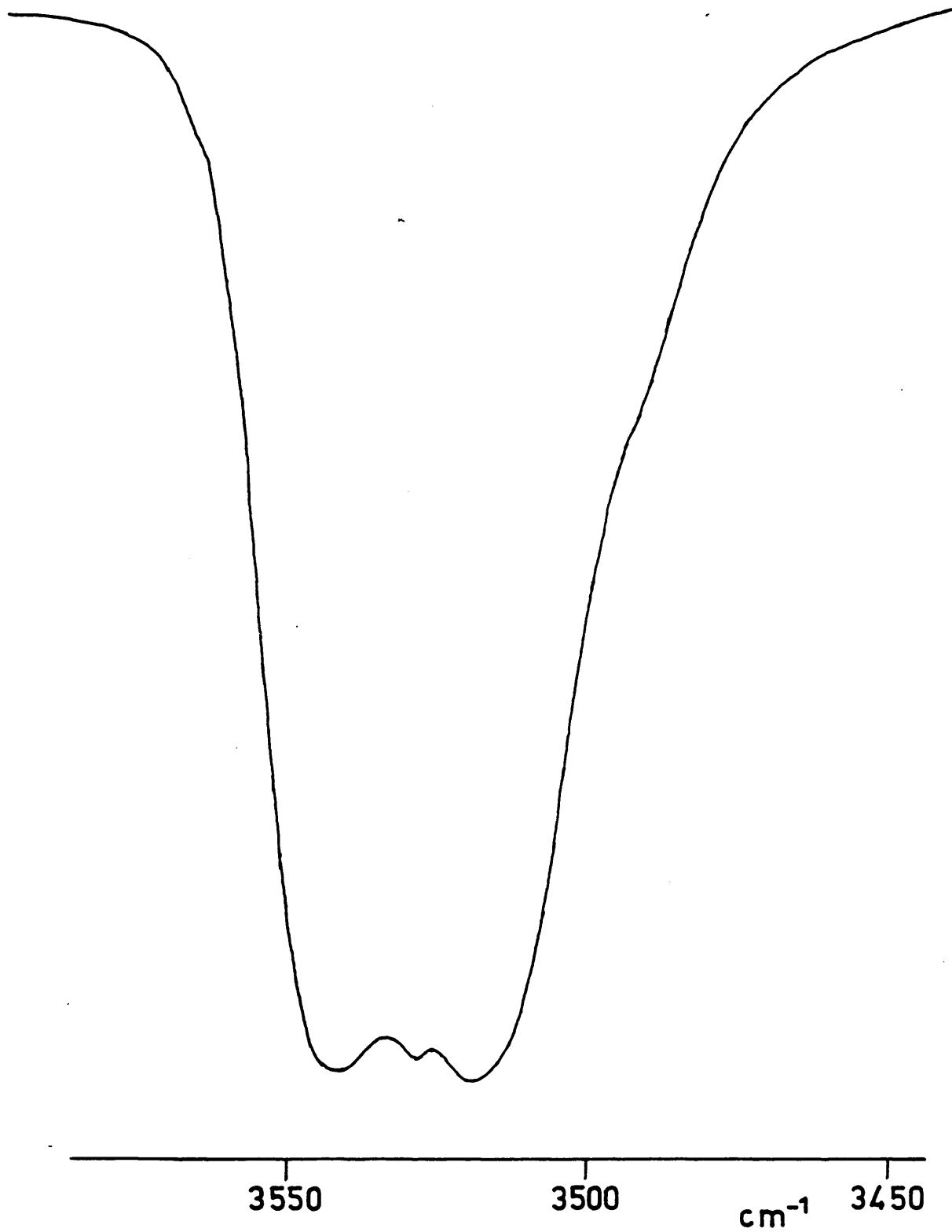


Figura 8 . Vibración de tensión del enlace N-H del pirrol

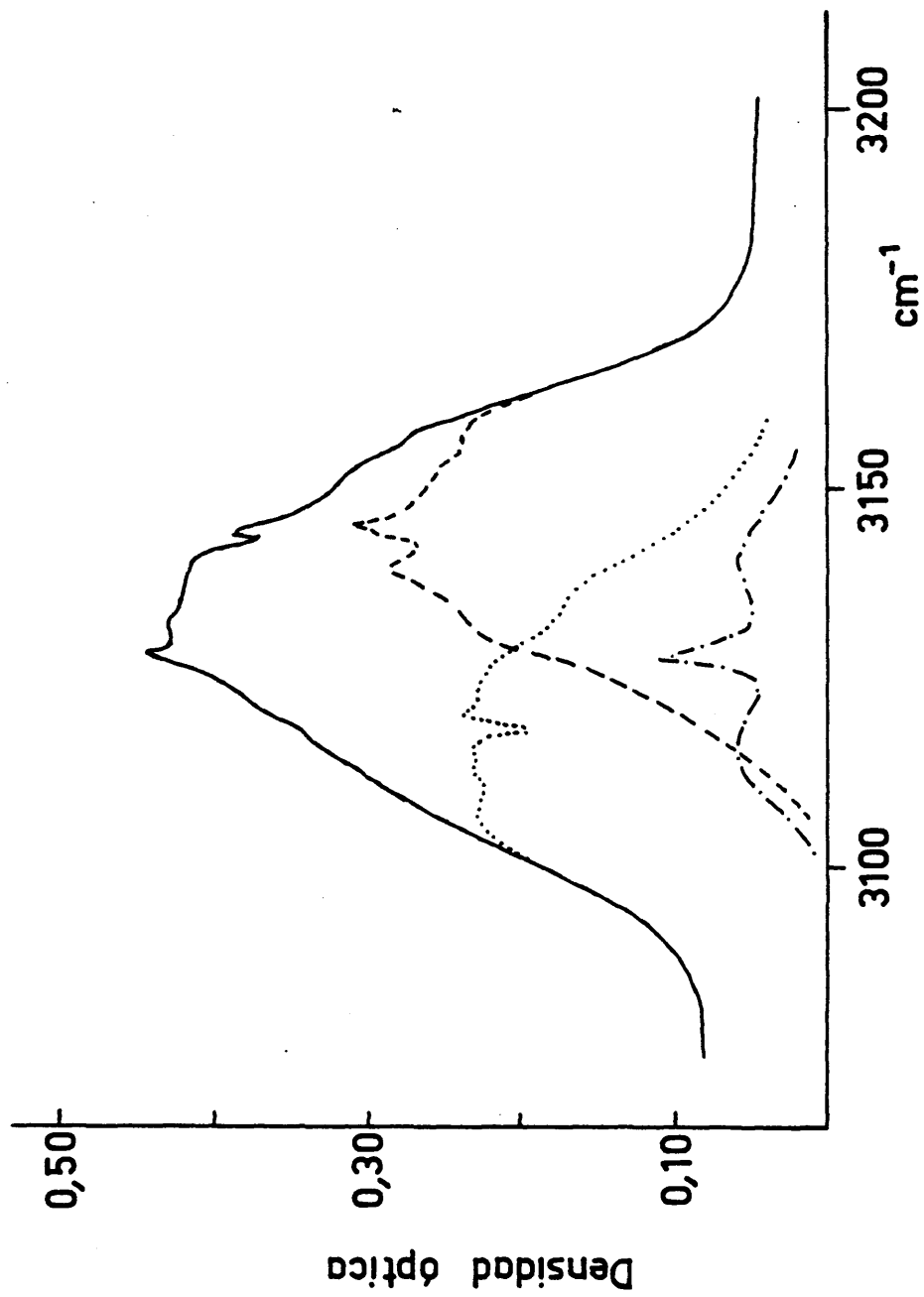


Figura 9 .Vibraciones de tensión de los enlaces C-H del pirrol

dida entre 3200 y 3000 cm^{-1} , con distintas variables y velocidades de registro, para poder distinguir los centros de las distintas bandas superpuestas. Se distingue claramente una primera banda, que parece tener contorno de tipo B, a 3140 cm^{-1} . A 3125 cm^{-1} aparece un pequeño pico, de tipo A. A 3116 puede medirse un neto mínimo central, correspondiente a una banda de tipo B. Debería encontrarse, aún, otra banda de tipo A, pero en los espectros conseguidos no resulta factible decidir si alguno de los pequeños picos que aparecen, corresponde a la rama Q de esta banda, o son más bien detalles del contorno del conjunto de bandas visibles. Comparando nuestros resultados con los obtenidos por Orza, comprobamos que éste autor interpretó la primera de las bandas citadas, en esta zona, como de tipo A, en lugar de B, y que las intensidades relativas que supone para las bandas a 3125 y 3116 están invertidas con respecto a nuestra interpretación.

Para mejor estudiar la zona de 1800 a 1400 cm^{-1} , en la que interfieren las bandas del vapor de agua atmosférico, hemos registrado el espectro del agua, superpuesto al del pirrol. Este procedimiento no puede considerarse óptimo para la resolución de las dificultades de registro de esta zona, ya que al registrar el espectro del pirrol, en rayo doble, la absorción debida al vapor de agua hace que no llegue al receptor suficiente energía, y éste produce, por tanto, una señal con un cierto grado de error, al comparar el rayo de referencia con el que ha pasado a través de la muestra. De todos modos, es la forma de registro más aceptable de la que por ahora dispo-

nemos, por lo que al registrar, junto al espectro de la muestra, en rayo simple el espectro del agua, nos es posible, en muchas ocasiones, estimar qué detalles son debidos al vapor de agua, y cuáles lo son de pirrol. Para subsanar, en lo posible los inconvenientes anteriormente citados, el registro se realizó pasando una corriente de N_2 . Las bandas medidas en esta zona figuran en la tabla I. La banda a 1424 cm^{-1} según nuestro estudio, presenta contorno de tipo B y no A, como parecen deducir Morcillo y Orza. Igualmente, la 1521 cm^{-1} . Del estudio del resto del espectro, podemos hacer las siguientes aportaciones:

- Aparece una banda a 1134 cm^{-1} , no medida hasta ahora y que presenta contorno de tipo B.
- La banda a 1287 cm^{-1} presenta contorno de tipo B.
- El estudio cuidadoso de la banda a 960 cm^{-1} , nos hace considerarla con contorno de tipo A, por lo que no puede ser asignada, como hicieron Morcillo y Orza, como fundamental B_1 .
- No aparece la banda a 640 cm^{-1} , que estos autores citaban en su trabajo como dudosa. Si acaso, podría medirse una banda a 626 cm^{-1} .
- En la zona de 500 a 400 cm^{-1} , los autores anteriores sólo medían una banda a 474 cm^{-1} . Nuestros espectros, con mayor resolución, muestran una serie de picos, que nos hacen admitir, además de la banda a 474 cm^{-1} , otra con centro a 488 cm^{-1} , ambas de tipo C, y con estructuras de rotación medio resueltas. Esta banda, a 488 cm^{-1} , se justifi

fica, por otra parte, como una banda de diferencia
($962-474=488\text{ cm}^{-1}$).

Espectro Raman en estado líquido

Se ha medido la zona correspondiente a desplazamientos de frecuencia inferiores a 3500 cm^{-1} . Las medidas de estos desplazamientos se incluyen en la tabla I. Como puede observarse, salvo en algunos detalles que indicamos a continuación, nuestros resultados coinciden, en general, con los publicados anteriormente:

- Hemos detectado una línea Raman a 878 cm^{-1} , línea no medida hasta ahora, por verse enmascarada por la línea despolarizada a 868 cm^{-1} . Se mide igualmente, por primera vez en nuestros espectros, una débil línea a 735 cm^{-1} .
- La línea a 838 cm^{-1} , aparece en nuestros espectros como débil y despolarizada, al igual que las medidas a 712 , 646 y 508 cm^{-1} . De acuerdo con esto, la banda a 712 cm^{-1} , no puede ser asignada, como hacían los autores anteriores, a un fundamental de la especie A_1 .

II.C.3. PIRROL-ND

Antecedentes bibliográficos

- Espectro infrarrojo en estado líquido

Lord y Miller (14) estudian el espectro, en estado líquido del pirrol-ND, pero circunscribiéndolo, al igual que en el caso del pirrol, a la zona de 1500 a 700 cm^{-1} . Como gráfico, aparece también en el trabajo de Tuomikoski (18). Morcillo y

Orza (17) son sin duda, los que hasta el momento, habían realizado el estudio más completo, estudiando la zona de 3600 a 400 cm^{-1} .

- Espectro infrarrojo en estado gaseoso

Hasta la publicación del trabajo de Morcillo y Orza (17), no había sido estudiado el espectro de esta sustancia en estado gaseoso. Sólo había sido citado, como gráfico, en el trabajo de Tuomikoski (18).

- Espectro Raman en estado líquido

Este espectro había sido obtenido anteriormente por Redlich y Stricks (4), Bonino y Manzoni-Ansidei (5), y por Lord y Miller (14).

Espectro infrarrojo en estado líquido

En el presente trabajo se han registrado espectros de las distintas muestras conseguidas (II.A.2.), en células de distinto espesor, de ICs, ClNa, BrK e Irtran-2. Los mejores espectros conseguidos, son sin duda, los correspondientes a la muestra que se obtuvo por agitación directa del pirrol y el agua pesada, muestra de más de un 98 % de pureza, como ya discutimos en la preparación de los compuestos. Esta muestra, es considerablemente más pura que la obtenida por Lord y Miller, por lo que nuestro espectro difiere, en bastantes aspectos del de estos autores, e igualmente más pura que la obtenida por Orza, con cuyo espectro también existen algunas diferencias, si bien en este caso las diferencias parecen más atribuibles a la mecánica de obtención del espectro que a la diferencia de

pureza, ya que este autor, consciente de la presencia de un 8% de pirrol en su compuesto, lo tuvo en cuenta al intentar interpretar el espectro del pirrol-ND.

En la figura 10 se da el espectro general. Para mayor exactitud en la medida de la frecuencia de las distintas bandas, se ampliaron las zonas, acoplado en la forma adecuada la terna de variables: resolución-amplificación-tiempo de registro. En las figuras 11 y 12, se muestran las zonas de 1800 a 1100 cm^{-1} y 1100 a 400 cm^{-1} , respectivamente. La posición de las bandas se da en la tabla II, junto a las medidas de Lord y Miller, y Morcillo y Orza.

Al igual que ocurría para el caso del pirrol, en la zona de 4000 a 1500 cm^{-1} , se aprecia un desplazamiento de unos -6 cm^{-1} , de nuestras medidas, con respecto a las de los últimos autores citados. Por debajo de 1500 cm^{-1} , coinciden prácticamente los valores de las bandas comunes a ambos espectros.

Debido, sin duda, a la mejor resolución de nuestros espectros, en el presente trabajo, hemos medido bandas no citadas por los autores anteriores. Son estas, las que aparecen a 3998, 3963, 3945, 3110, 2920, 2880, 2848, 2184, 2144, 2094, 2074, 2020, 1760, 1734, 1537,5, 1520, 1507, 1074 y 458 cm^{-1} . Sin duda muchas de las bandas citadas no fueron detectadas anteriormente, por caer en la zona donde aparecen las bandas de absorción del vapor de agua atmosférica. Son de destacar la 3110, que aparece como un débil hombro, sobre la banda a 3101, y que consideramos corresponde a una vibración de tensión de

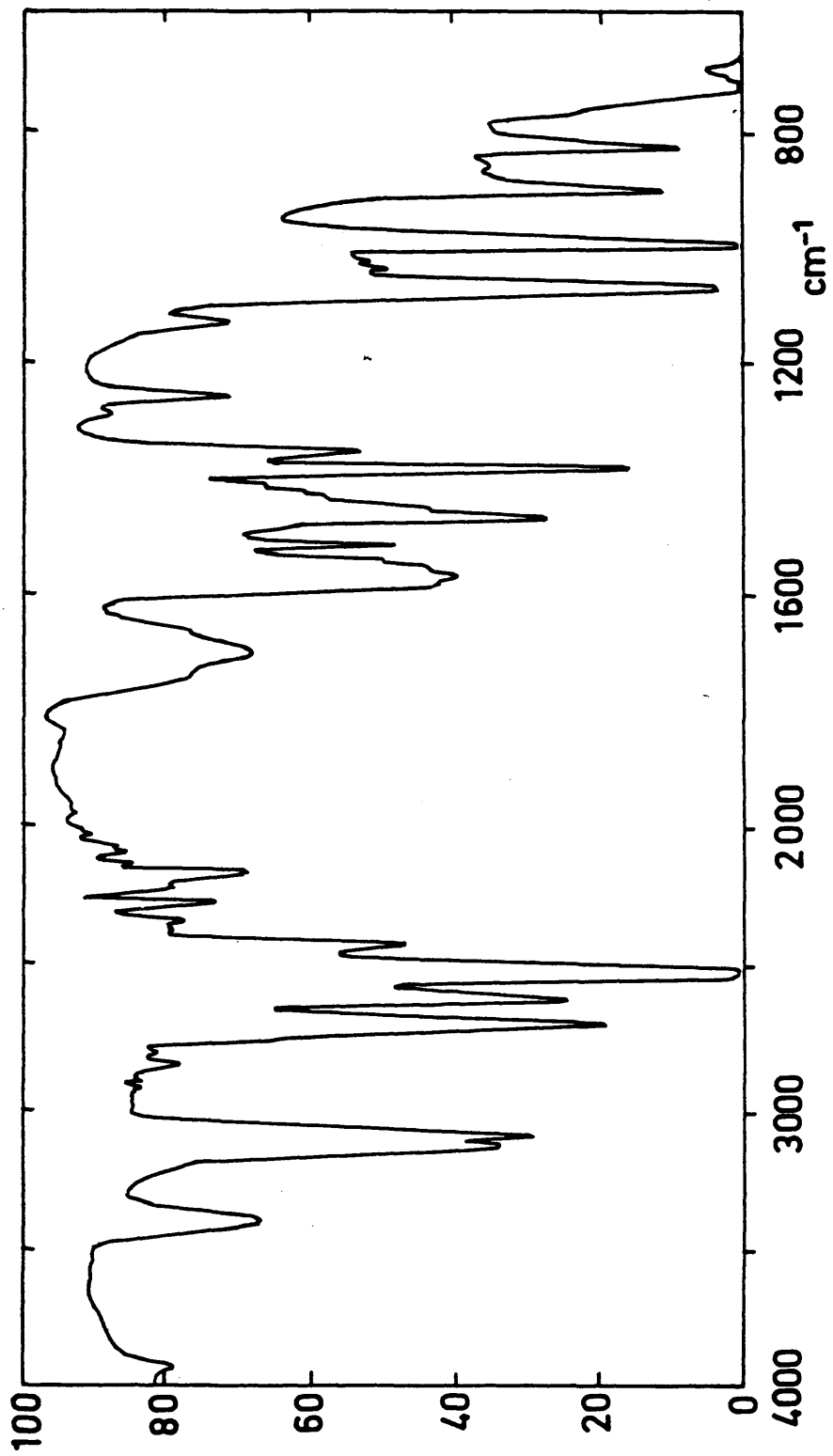


Figura 10. Espectro i.r. de pirrol-ND en estado líquido (tercer intercambio con D₂O)

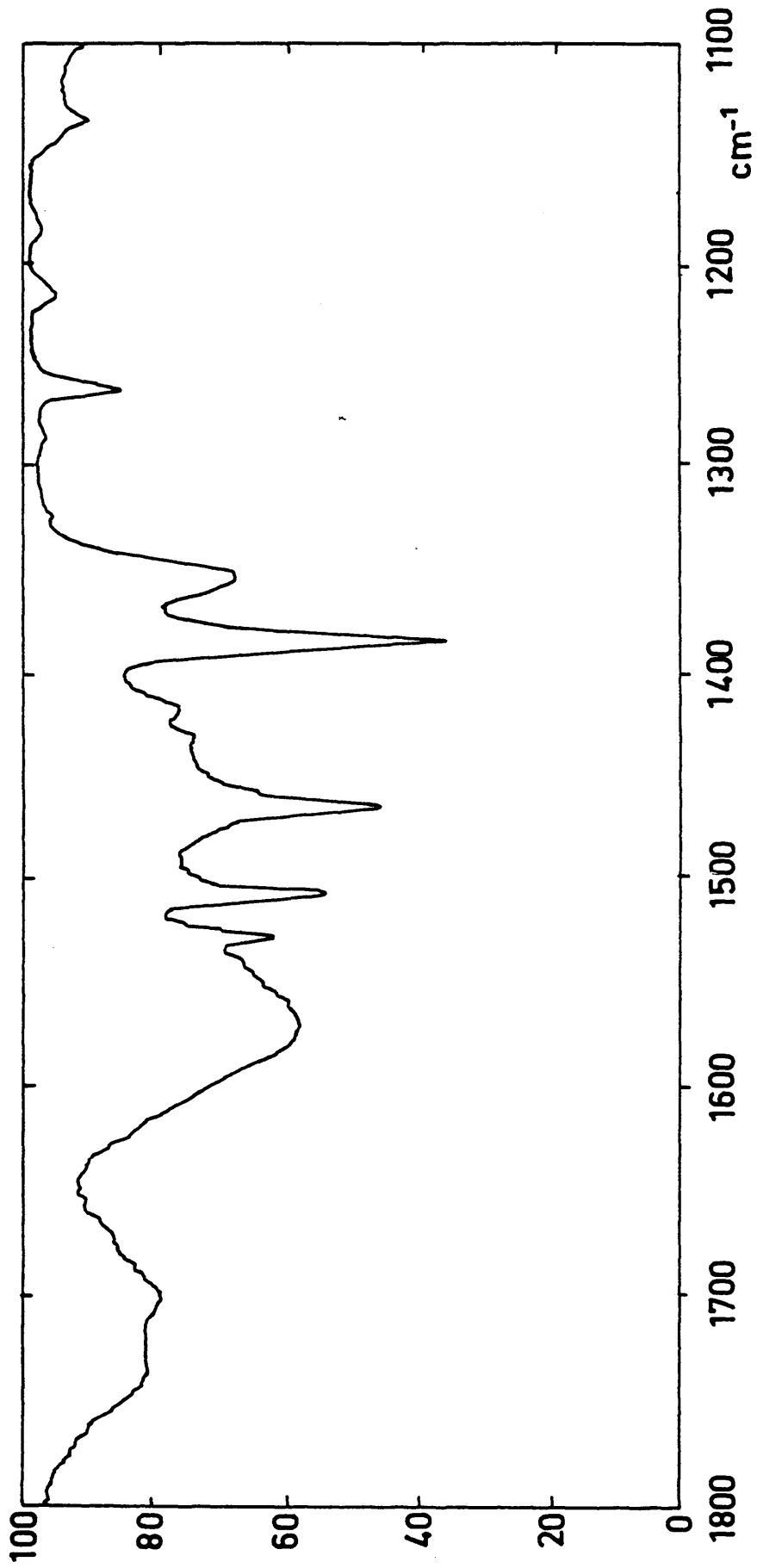


Figura 11. Espectro i.r. de pirrol-ND en estado líquido (zona 1800-1100 cm^{-1})

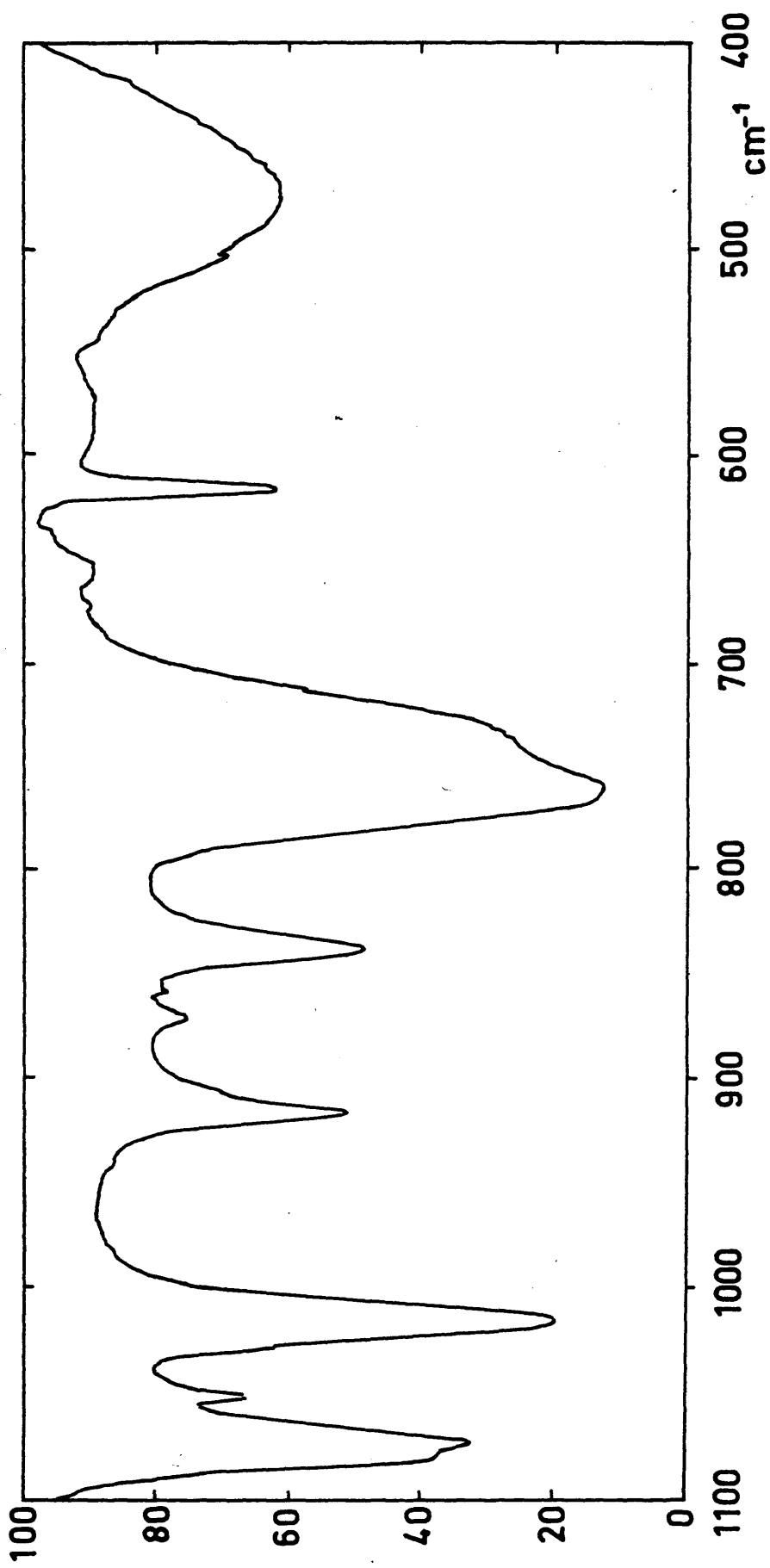


Figura 12. Espectro i.r. de pirrol-ND en estado líquido (zona 1100-400 cm^{-1})

los C-H, no detectada hasta ahora por ninguno de los anteriores autores. La 1537,5, claramente visible en nuestros espectros (véase la figura 11), y que quizá no haya sido medida por los autores anteriores, por quedar enmascarada en sus espectros por la 1528 del pirrol, banda que apenas se detecta como un pequeño hombro en los nuestros. (Recuérdese que las muestras de los autores anteriores, contenían un porcentaje más elevado de pirrol que la nuestra, que puede considerarse prácticamente pura). Destaquemos también, la banda a 1507 cm^{-1} , de intensidad media, claramente visible en nuestros espectros (véase figura 11), y que, en cambio, no aparece en los espectros ni de Lord y Miller, ni de Morcillo y Orza. La muy fuerte banda medida en los anteriores trabajos a 1074 y 1070 cm^{-1} , respectivamente, se resuelve en éste, como un doblete bien diferenciado, con máximos a 1074 y 1068 cm^{-1} (véase figura 12). Por último, indiquemos que la fuerte y ancha banda a 458 cm^{-1} , aunque prevista su existencia, no había sido medida hasta ahora, ya que la zona de 600 cm^{-1} hacia abajo, no había sido registrada hasta el presente trabajo.

Para la obtención de algunos de los espectros en estado líquido, utilizamos una célula de ICs. Durante la obtención de éstos, observamos al intentar repetir un espectro, que en algunas bandas aparecían hombros (véase, por ejemplo, el hombro sobre la banda a 756 cm^{-1} , en la fig. 12). La sustancia llevaba en la célula unas dos horas. Un fenómeno semejante se había detectado en el pirrol. Al no poderse atribuir estas nuevas bandas ni al pirrol, ni al pirrol-N-Deuterio, pensamos podía

deberse a alguna interacción con el ICs de las ventanas de la célula. Con objeto de verificar esta posibilidad, dejamos estar la sustancia en la célula durante 24 horas más, comprobando que "las bandas de interacción", se hacían mucho más intensas, y que las ventanas de la célula se habían vuelto completamente opacas.

Espectro infrarrojo en estado de vapor

Se registraron espectros, en estado gaseoso, de todas las muestras conseguidas, aunque la discusión y las medidas definitivas se hicieron sobre los correspondientes a la muestra del 98% de pureza. En cada muestra, se registró en primer lugar el espectro de la célula vacía, para evitar cualquier resultado anómalo que pudieran introducir sustancias extrañas a nuestro trabajo, absorbidas en las paredes de la célula. La mayor parte de los registros fueron hechos con la célula calentable para gases, ya descrita.

Se obtuvieron, en primer lugar, los espectros generales de 4000 a 200 cm^{-1} . Uno de ellos se representa en la fig. 13. A continuación, se amplió por zonas, para obtener una mayor exactitud en las medidas. En la fig. 14 se representa la zona de 1800 a 1100 cm^{-1} . En la fig. 15) la correspondiente a la zona de 1350 a 650 cm^{-1} . En la fig.16 , de 650 a 300 cm^{-1} .

Las posiciones de las bandas se han leído en el máximo de la rama Q, o en el mínimo correspondiente, cuando ésta es prohibida. Estas medidas se dan en la tabla II, junto a los valores de Morcillo y Orza.

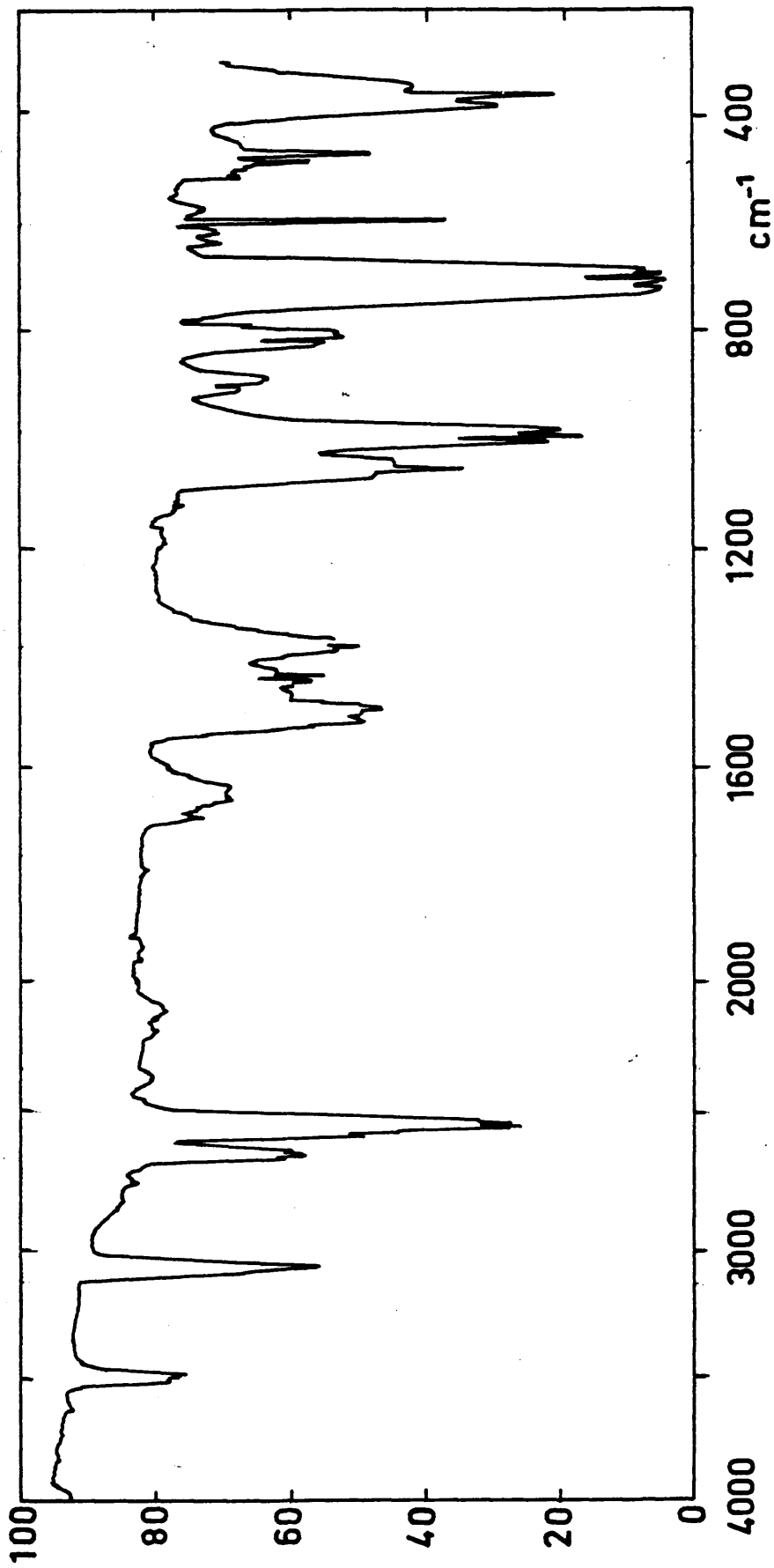


Figura 13. Espectro i.r. general de pirrol-ND en estado vapor

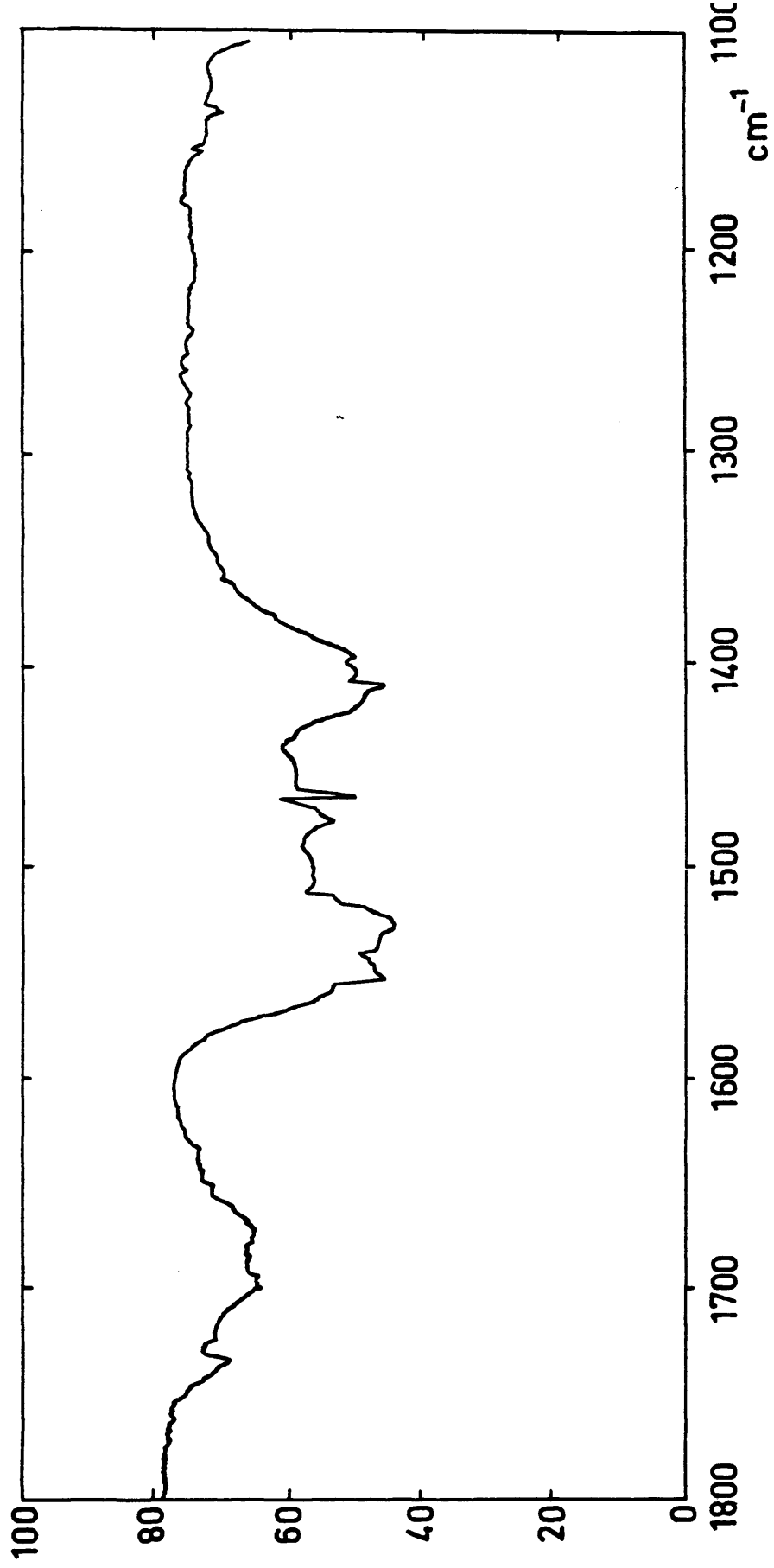


Figura 14. Espectro i.r. de pirrol-ND en estado de vapor (zona 1800-1100 cm^{-1})

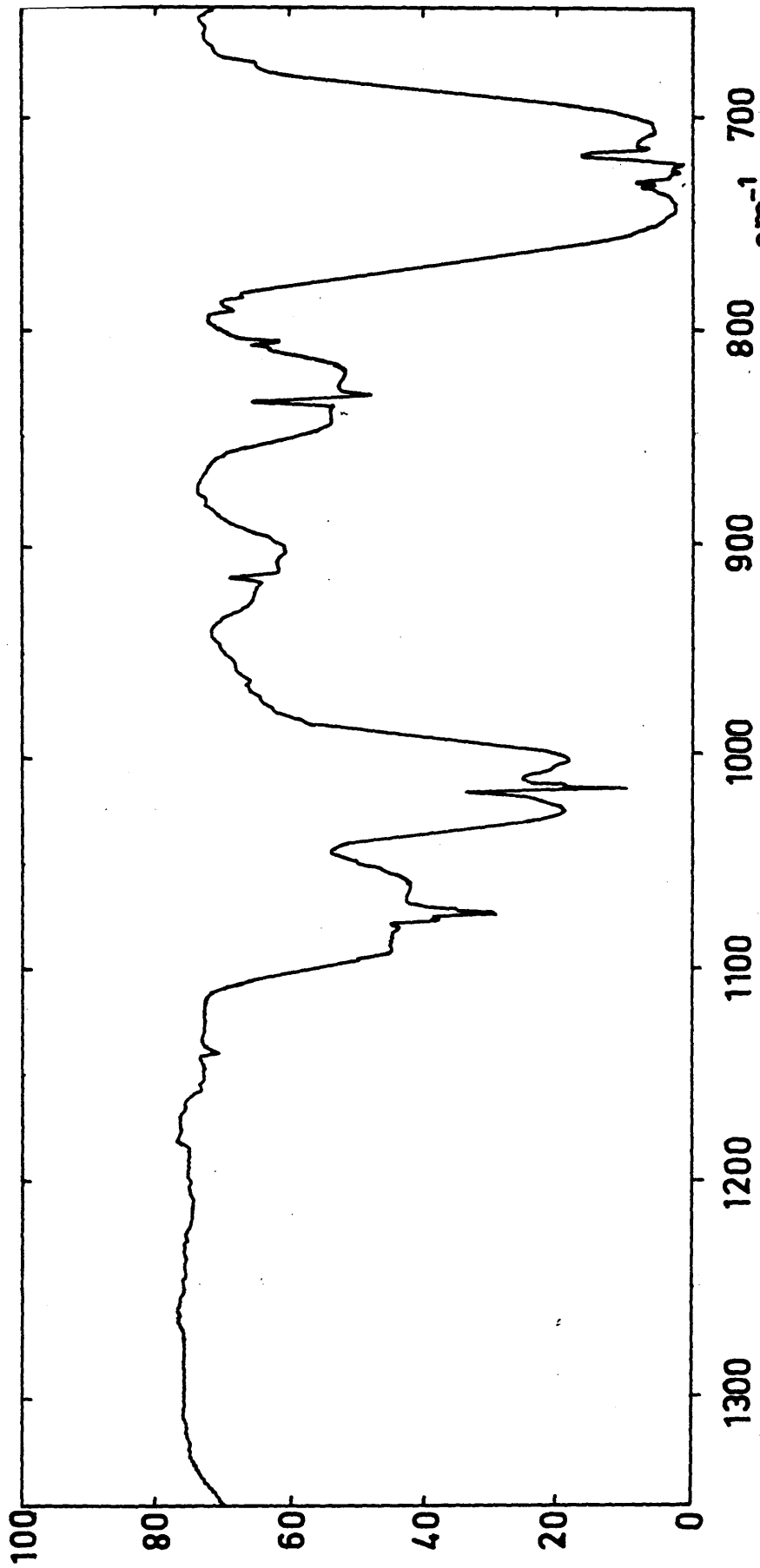


Figura 15. Espectro i.r. de pirrol-ND en estado de vapor (zona 1350 650 cm^{-1})

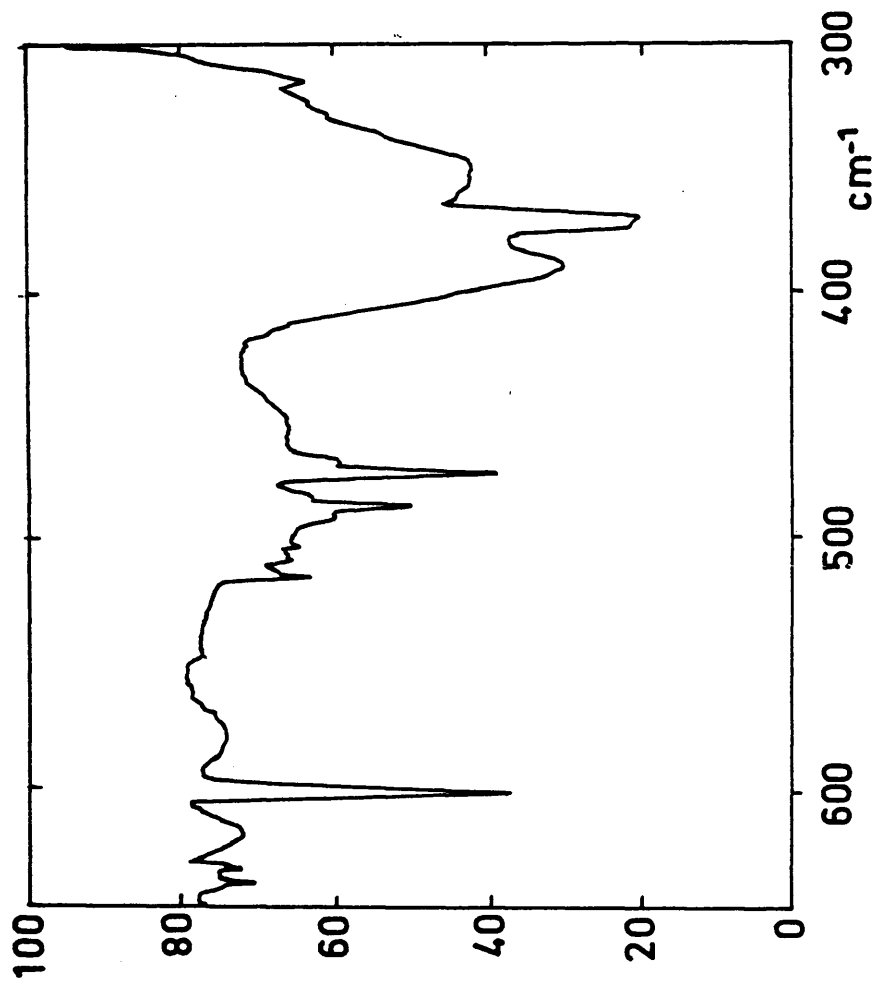


Figura 16. Espectro i.r. de pirrol-ND en estado de vapor (zona 650 300 cm^{-1})

Debido al menor grado de resolución de sus espectros, estos autores, se vieron obligados a dar conjuntamente, bajo el epígrafe de "bandas perpendiculares", las bandas de tipo A y B, bandas cuyos contornos son perfectamente distinguibles en nuestros espectros, dado el alto poder de resolución de éstos (véanse, por ejemplo, las figuras 14, 15 y 16).

Para poder medir con cierta exactitud la banda a 2606 cm^{-1} , se registró esta zona, con menor presión, y ampliando la escala de frecuencias.

Al registrar, con distintas variables y velocidades, la zona de 3200 a 3000 cm^{-1} , parece distinguirse, como era de esperar, una estructura semejante a la del pirrol, pudiendo distinguirse una primera banda, con contorno probablemente de tipo B a 3142 cm^{-1} , una banda de tipo A a 3126 cm^{-1} , y un neto mínimo central, sin duda correspondiente a una banda de tipo B a 3115 cm^{-1} . Como puede comprobarse, existe una diferencia de 1 cm^{-1} con respecto a las medidas del pirrol, diferencia que está dentro de los posibles errores experimentales.

Una de las zonas más difícil de estudiar es la de 1800 a 1300 cm^{-1} , debido a las interferencias del vapor de agua atmosférica. Nuestro registro, obtenido en las condiciones de resolución más idóneas, y realizado en un ambiente de nitrógeno seco, parece ser bastante bueno, como puede comprobarse examinando la fig. 14. En esta zona, Morcillo y Orza medían una banda, que consideraban de tipo A, a 1503 cm^{-1} . Nuestro registro, muy distinto al de éstos autores, nos llevan a medir

una banda de tipo B, con mínimo a 1508 cm^{-1} , no apareciendo, en cambio, el claro pico a 1503 de Morcillo y Orza. En el resto de la zona, los anteriores autores no observaban detalles suficientes, como para señalar claramente los centros de las bandas, aunque intuían que deberían hallarse, probablemente, hacia 1550 , 1538 , 1460 y 1410 cm^{-1} . Sus predicciones fueron verdaderamente acertadas, ya que en nuestros espectros se mide una banda de tipo A a 1550 cm^{-1} , una banda de tipo B a 1538 cm^{-1} , y dos claros picos correspondientes a bandas de tipo A a 1461 cm^{-1} y 1406 cm^{-1} . Además de estas bandas, se miden en esta zona unas débiles bandas a 1700 , 1672 , 1397 y 1359 cm^{-1} , y probablemente, aunque con menor seguridad, a 1735 cm^{-1} .

La perfecta resolución de la zona de 1350 a 300 cm^{-1} (véanse las figuras 15 y 16), nos hace interpretar la hasta ahora única banda a 1071 cm^{-1} , como una banda de tipo B a 1072 cm^{-1} , superpuesta a una banda tipo A a 1067 cm^{-1} . Tanto el mínimo de la banda de tipo B como la rama Q de la A, son claramente visibles en nuestros espectros. Por otra parte, este mismo desdoblamiento, ha sido detectado tanto en el espectro infrarrojo del líquido, como en el espectro Raman.

La banda a 1010 cm^{-1} era interpretada por Morcillo y Orza como de tipo B. En la fig. 15 puede verse su indiscutible contorno de tipo A. Es igualmente indiscutible el claro contorno B de la banda a 906 cm^{-1} , y la superposición de una banda de tipo B a 827 cm^{-1} , junto a una banda C a 823 cm^{-1} .

Se ha registrado, por primera vez, la zona de más bajas

frecuencias, midiendo la banda a 372 cm^{-1} , banda que parece resolverse también como doblete a 375 y 372 cm^{-1} .

Espectro Raman en estado líquido

Sólo detallaremos, al igual que hicimos para la molécula de pirrol, aquellos detalles de nuestro espectro, no coincidentes con los de los autores anteriores.

La línea a 1385 cm^{-1} , se mide claramente en nuestros espectros como polarizada, no pareciendo sea doble. Por tanto, sólo puede ser asignada a una vibración de la especie A_1 , y no como A_1 y B_1 a un tiempo.

La línea a 835 cm^{-1} , que Lord y Miller daban como polarizada, aparece en nuestros espectros como claramente despolarizada.

No habían sido detectadas, hasta ahora, la débil línea a 1507 cm^{-1} , ni la línea Raman, despolarizada a 1075 cm^{-1} . Esta última no fue medida por los autores anteriores, sin duda, debido a su proximidad con la 1071 , lo que hace que sea difícil su distinción.

Las medidas del espectro Raman de este compuesto se incluyen en la tabla II.

II.C.4. PIRROL- D_5

Antecedentes bibliográficos

- Espectro infrarrojo en estado líquido

Ha sido estudiado por Lord y Miller (14), en la zona de 1600 a 700 cm^{-1} . Morcillo y Orza estudian también este compues-

to, extendiendo el intervalo estudiado; registran y analizan la zona de 3600 a 400 cm^{-1} .

- Espectro infrarrojo en estado gaseoso

Hasta la publicación del trabajo de Morcillo y Orza (17), no había sido estudiado el espectro de esta sustancia en estado gaseoso. Estos autores estudian la zona de 3600 a 400 cm^{-1} .

- Espectro Raman en estado líquido

Fue estudiado por Lord y Miller (14), en la zona de 1600 a 700 cm^{-1} .

Espectro infrarrojo en estado líquido

En la figura 17 se da el espectro general, en estado líquido, de la muestra de pirrol-D₅, obtenida en el presente trabajo. La posición de las bandas, en la tabla III, junto a las medidas de Lord y Miller, y Morcillo y Orza, para una mejor comparación.

En el presente trabajo, hemos medido 37 bandas no medidas por los autores anteriores (véase tabla III). Todas ellas, excepto la 435 cm^{-1} , son muy débiles, y muchas de ellas aparecen como hombros sobre otras más fuertes, por lo que no es de extrañar que no fueran detectadas por los autores anteriores, debido al menor poder de resolución de sus espectrógrafos. No aparecen, en cambio, en nuestro espectro las bandas medidas por Orza a 2860, 2840, 2707, 2325, 2110, 2072, 1625 y 1181 cm^{-1} . Todas ellas son también citadas como muy débiles, y puede que muchas de ellas coincidan con algunas de las que aparecen como

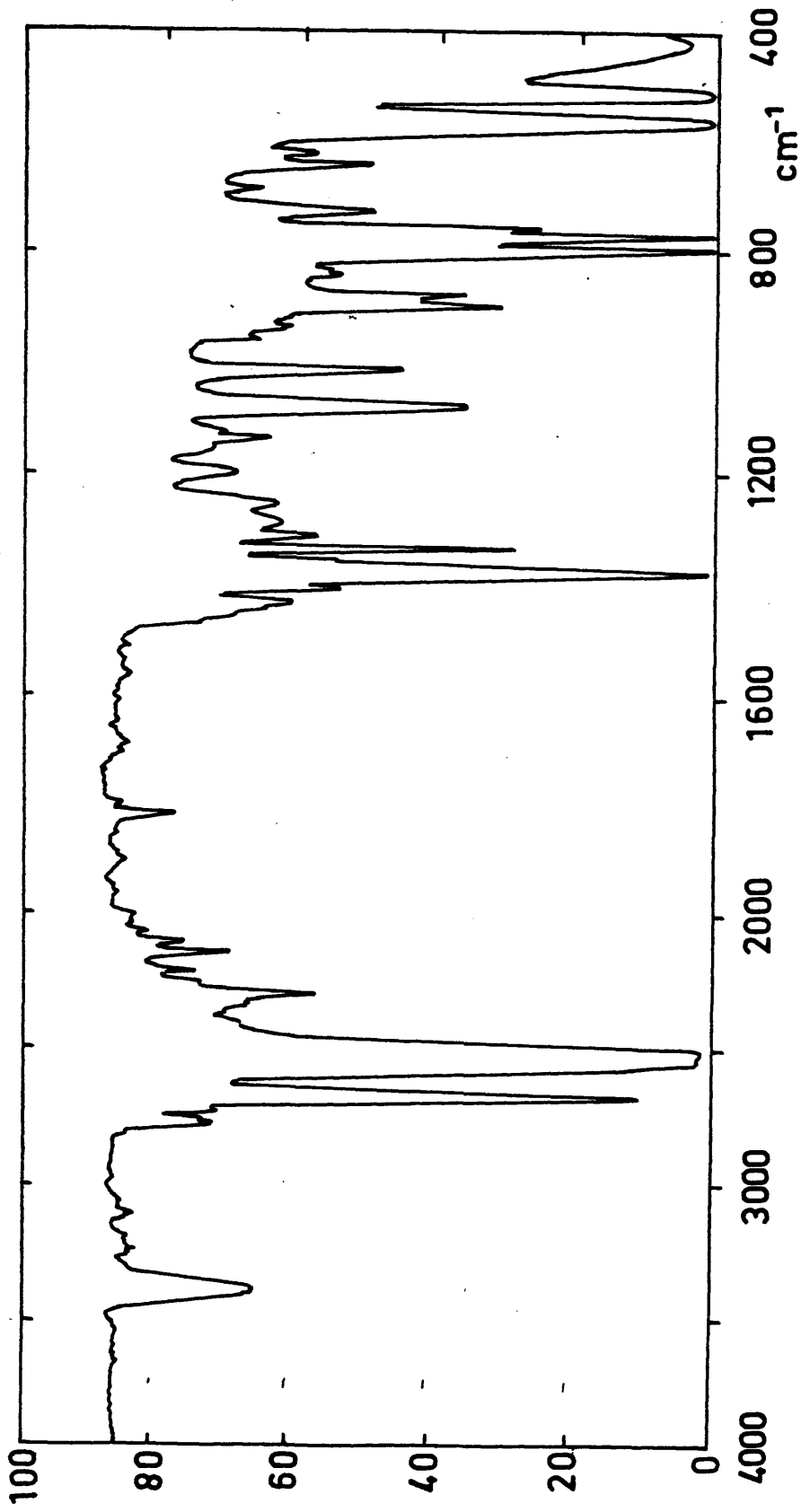


Figura 17. Espectro i.r. general de pirrol-D₅ en estado líquido

TABLA 3 (cont.)

INFRARROJO LIQUIDO				RAMAN LIQUIDO				INFRARROJO VAPOR							
LORD Y MILLER (14)		MORCILLO Y ORZA (17)		LORD Y MILLER (14)		MORCILLO Y ORZA (17)		LORD Y MILLER (14)		MORCILLO Y ORZA (17)		LORD Y MILLER (14)		MORCILLO Y ORZA (17)	
v	I	v	I	v	I	v	I	v	I	v	I	v	I	v	I
TRABAJO		TRABAJO		TRABAJO		TRABAJO		TRABAJO		TRABAJO		TRABAJO		TRABAJO	
1210	m	1208	d	1204	d	1204	d	1178	d	1178	d	1204?	md	1204?	md
1147	f	1144?	imp?	1145?	h?	1145?	h?					1257?	md	1257?	md
1131	md	1139	17	1139	17							1178?	md	1178?	md
1085	f	1083	f	1080	50	1080	50	1084	10	1085	100	1068	m	1068	m
1058	d														
1039	md														
1025	f	1022	f	1021	43	1021	43					1024	m	1024	m
961	m	950-40	imp?d	958	8(a)	958	8(a)					930	d	930	d(a)
943	d			941	10(a)	941	10(a)								
910	f	906	f	907	45	907	45	909	5	910	7,1	891	md	891	md
893	f	890	imp?d	890	30	890	30	892	5	894	6,0	883?	md	883?	md
852	f	848	imp	848	md	848	md					848	imp	847,5	md
				845	md,h	845	md,h								
813	f	810	mf	809	mf	809	mf	808	1	809	1,1	804	m	804	m
				796	md,h	796	md,h								
		783	mf	782	mf	782	mf	766	1	784	0,7	784	mf	784	f
		768	f	767	f	767	f			769	1,1	778	f	778	f
										~746					
		731	m	729	30	729	30	728	2	731	3,3	740	f,b	740	m
		690	d	690	12	690	12	693	3	740?	f,b	684	d	684	d
		655	m	653imp?30		653imp?30				730?		644	imp d	644	imp d
				633imp?20		633imp?20				642?	d	623	imp d	623	imp d
										642?	d	612	imp d	612	imp d

TABLA 3 (cont.)

INFRARROJO LIQUIDO				RAMAN LIQUIDO				INFRARROJO VAPOR			
LORD Y MILLER (14) ORZA (17)		MORCILLO Y PRESENTE TRABAJO		LORD Y MILLER (14)		PRESENTE TRABAJO		MORCILLO Y ORZA (17)		PRESENTE TRABAJO	
v	I	v	I	v	I	v	I	v	I	v	I
575	mf	576	100			577		570	mf	598,7	imp d
				565		562				591	" d
										579,5	" md
										574,5	" md
										572,6	" d
										569	mf
										540	imp md
										515	" md
										506	" md
										501	mf
										475	imp md
										465	" md
										460	" md
										454	" md
										371	mf
										369	mf

"nuevas" en nuestro espectro, y sólo se diferencien en la medida de la frecuencia, ya que como hemos indicado anteriormente, en la zona más alta de frecuencias, se aprecia, en general, un desplazamiento de nuestras medidas, con respecto a las de Morcillo y Orza.

Cabe destacar, como diferencia más pronunciada, con respecto a los autores anteriores, que la banda a 890 cm^{-1} , que consideraban como impureza isotópica en sus espectros, es considerada en este trabajo como perteneciente al pirrol-D₅, y no sólo esto, sino asignada como fundamental B₁, como ya se discutirá más extensamente en el correspondiente epígrafe de asignaciones. Esta banda aparecía también en los espectros de Lord y Miller.

La zona de absorción que los autores Morcillo y Orza citan de 940 a 900 cm^{-1} , no se registra en nuestros espectros, apareciendo en cambio, bien diferenciadas, dos bandas anchas con centros a 958 y 941 cm^{-1} , respectivamente.

Hasta ahora, aunque se había previsto una banda hacia 400 cm^{-1} , no se había registrado esta zona, zona medida en el presente trabajo en el que aparece una ancha banda, cuyo centro puede considerarse a 435 cm^{-1} .

Espectro infrarrojo en estado de vapor

Para la consecución de los espectros en estado de vapor de la muestra de pirrol-D₅ conseguida, se utilizó la célula calentable para gases ya descrita. Se obtuvo, en primer lugar,

el espectro general, de 4000 a 400 cm^{-1} , espectro que se representa en la figura 18. A continuación y buscando en cada caso las mejores condiciones de resolución posibles, se registró por zonas, para una mayor exactitud en las medidas, así como para decidir con mayor seguridad, igual que se hizo con los compuestos anteriores, el tipo de contorno de las bandas. La posición y tipo de éstas, se dan en la tabla III.

Orza indicaba en su trabajo sobre este compuesto que el espectro en estado de vapor resultaba "notablemente complicado, se observan pocas bandas de absorción claras, y las que aparecen intensas se hallan muy agrupadas, dando un conjunto muy difícil de analizar". Nosotros, aseveramos lo expuesto por este autor, ya que aunque nuestros espectros están más resueltos que los de aquel, no es fácil, muchas veces, detectar el centro de la banda en algunas zonas de absorción. A esta dificultad hay que sumarle el hecho de que la muestra se intercambia, como ya predecía también Orza, durante el registro. El intercambio es claramente manifiesto, con el tiempo de permanencia en la célula calentable para gases, apareciendo, por tanto, bandas debidas a otros compuestos deuterados que hay que detectar y asignar como "impurezas" del pirrol- D_5 . Esta última dificultad, la hemos procurado subsanar, en primer lugar, introduciendo una cantidad de muestra nueva, para el registro de cada zona, con la finalidad de que no diese tiempo a que la muestra se intercambiase de forma apreciable, y en segundo lugar, registrando varias veces cada una de las zonas, para comparar distintos espectros. Con todas estas cautelas, pensamos que tanto las medidas que se indican, como la interpretación de éstas, son bastante fiables.

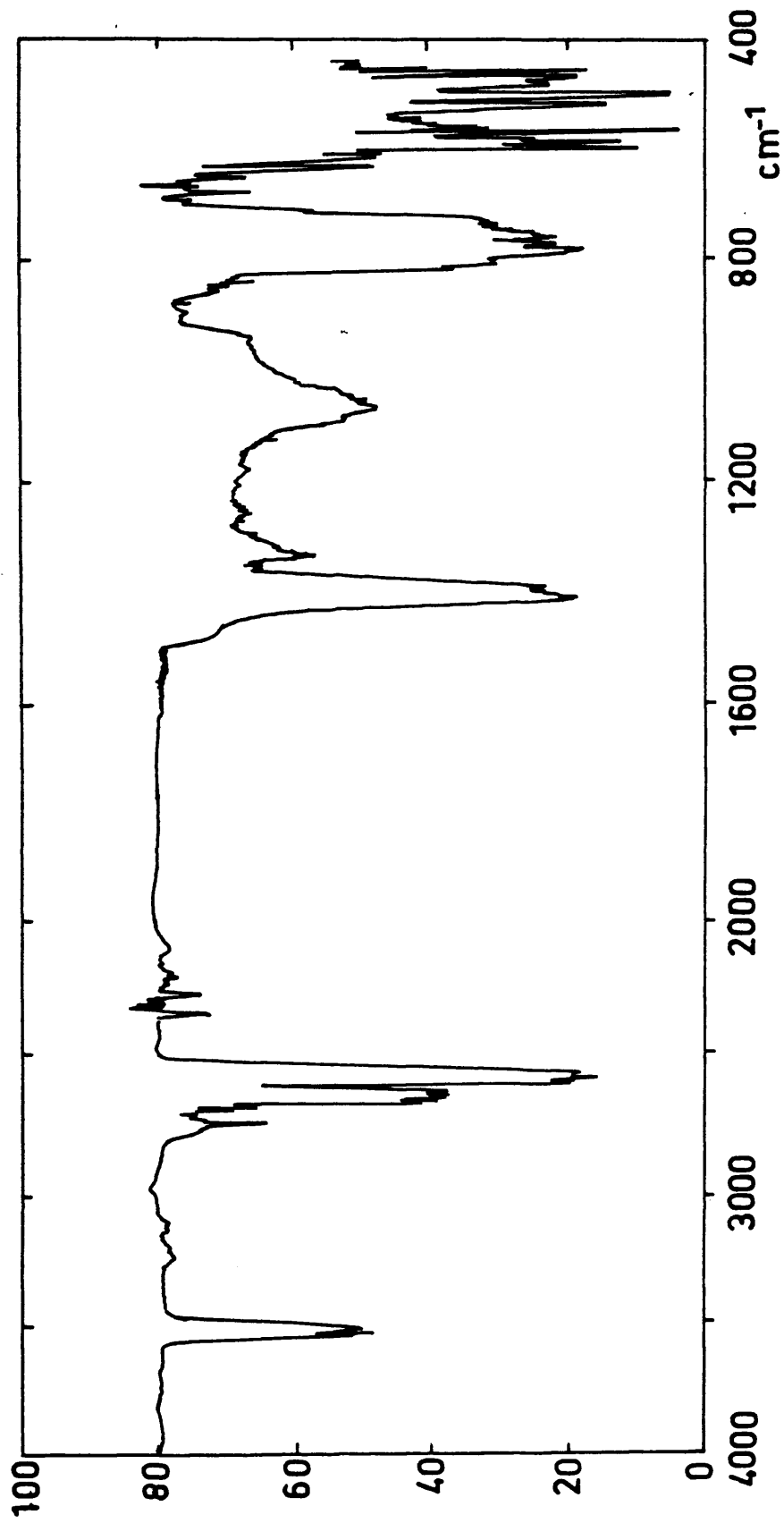


Figura 18. Espectro i.r. general de pirrol-D₅ en estado de vapor

Las vibraciones de tensión de los enlaces C-D así como la del N-D, se encuentran dentro del intervalo de 3000 a 2200 cm^{-1} . En los registros realizados en condiciones "estandar", esta zona aparece no suficientemente resuelta. Para su mejor registro y posterior interpretación, sobre todo en lo que respecta a los C-D (el N-D es fácilmente detectable, incluso en condiciones estandar), registramos esta zona con distintas variables y velocidades de registro, para poder distinguir los centros de las distintas bandas superpuestas. Se distingue una primera banda, que parece tener contorno de tipo A, (lo que por otra parte está en buena concordancia con la medida de Lord y Miller como polarizada en el espectro Raman), a 2376 cm^{-1} . A 2325 parece hallarse el mínimo central de una banda de tipo B, no detectada hasta ahora por los anteriores autores. Una nueva banda, probablemente de tipo A, se mide a 2305 cm^{-1} . La cuarta banda, que aparece claramente en los espectros del infrarrojo líquido, y en el espectro Raman, y que es más difícil de localizar con exactitud en el espectro del vapor, la fijamos a 2347 cm^{-1} , considerándola con contorno de tipo B. Comparando nuestros resultados con los obtenidos por Orza, comprobamos que este autor englobó como bandas de tipo perpendicular, tanto a las de tipo A como B, al no poder distinguir su estructura; interpretó la primera de las bandas citadas, como de tipo B, en lugar de A, aunque en el análisis de la zona, la supone con contorno A, e indica que Lord y Miller la miden como polarizada, y al no deducir de sus espectros la banda a 2325 cm^{-1} , hace coincidir en la 2347 dos bandas, una A y otra B.

No se detecta en nuestros espectros, al menos con claridad, la banda débil medida por Orza a 1534 cm^{-1} .

Parece claro, en cambio, el contorno tipo B, de la banda con mínimo central a 1456 cm^{-1} , con ramas P y R a 1467 y 1448 cm^{-1} respectivamente, así como el contorno de tipo A de la banda a 1392 cm^{-1} , con ramas P y R a 1402 y 1382 cm^{-1} , respectivamente. El resto de las bandas de esta zona no muestran un contorno demasiado claro, aunque no es difícil intuir los contornos de tipo A de la banda a 1068 cm^{-1} y de la débil banda a 1320 cm^{-1} . Parece probable, el contorno de tipo B, de la banda a 1024 cm^{-1} , banda que solapa con la anteriormente citada a 1068 cm^{-1} . Con mayor dificultad, debido a su pequeña intensidad y mayor grado de solapamiento con la banda A a 1320 cm^{-1} , se predice el contorno de tipo B de la muy débil banda a 1336 cm^{-1} .

En la fuerte zona de absorción de 840 a 700 cm^{-1} , Orza suponía dos bandas que se superponen parcialmente, con centros a 806 (aunque no la registra, en cambio en su tabla de frecuencias), y 784 cm^{-1} . Para explicar la curva de absorción total de la zona, y basándose en el espectro del líquido, deduce la posible existencia de bandas a unos 768 , 745 y 730 cm^{-1} , aunque los espectros obtenidos por este autor no muestran, en esta zona, ninguna estructura especial que permita seleccionar los centros de las bandas. En nuestros espectros, a pesar de que la zona sigue mostrándose compleja, puede medirse un mínimo central, correspondiente a una banda de tipo B, a 804 cm^{-1} , un pico fuerte a 784 cm^{-1} , correspondiente a la rama Q de una banda de tipo A, y un pico, también bien definido, centro de

otra banda A a 740 cm^{-1} . La interpretación total de la zona, junto al detenido estudio de su estructura, nos hacen fijar una banda de tipo B, con mínimo central a 778 cm^{-1} . Es decir, que nuestros espectros confirman la existencia de las bandas propuestas por Orza a 806 , 784 y 745 cm^{-1} , (aunque con frecuencia la 1ª y 3ª, ligeramente modificadas), nos hacen fijar la propuesta por Orza a 766 , a 778 cm^{-1} , y parecen indicarnos la no existencia en el pirrol-D₅, de la banda a 730 cm^{-1} , si bien al impurificarse el producto, aparece una pequeñísima banda a 734 cm^{-1} , debida, sin duda a impurezas, al igual que otras muchas pequeñas bandas que aparecen en esta zona, y que se han recogido en la tabla III, aunque indicando su no pertenencia a este compuesto. Estas pequeñas bandas, que se deben como ya dijimos antes, al intercambio sufrido por la muestra en la célula, serán discutidas y asignadas más adelante, al tratar los compuestos deuterados "no aislables".

Una vez advertida la presencia de impurezas de pirrol-D₄, y de 2,3,5-ND y 2,3,4-ND, fundamentalmente, el espectro del pirrol-D₅ vapor, en la zona de 700 a 200 cm^{-1} es fácil de medir. Las bandas detectadas se dan en la tabla III. De esta zona, sólo resaltaremos dos hechos:

- Que la banda débil a 644 cm^{-1} , no es atribuible al pirrol D₅, como suponía Orza, quien la asignaba como perteneciente a la especie B₂, sino que según el estudio del resto de los compuestos deuterados "no aislables", realizado por primera vez en este trabajo, es asignable al pirrol-2-3-5-ND.

- La banda a 371 cm^{-1} , que aparece como doblete, es medida por primera vez en nuestros espectros, ya que los autores anteriores, no habían registrado esta zona.

Espectro Raman en estado líquido

Como en los casos anteriores, se midió la zona correspondiente a desplazamientos de frecuencia inferiores a 3500 cm^{-1} . Estas medidas se dan en la tabla III.

Es de reseñar:

- Que la línea a 1389 cm^{-1} es claramente polarizada, no resultando claro que a esta frecuencia coincidan dos vibraciones (una A_1 y una B_1), por lo que en este trabajo se asigna sólo a una vibración de la especie A_1 .
- Se mide por primera vez en nuestros espectros una línea Raman a 1338 cm^{-1} . La línea a 784 cm^{-1} , tampoco fue detectada por Lord y Miller. Aparece en nuestros espectros siendo probablemente polarizada, por lo que no puede atribuirse a una vibración B_1 como hacían Morcillo y Orza (17).
- No coinciden tampoco nuestras medidas de polarización con las de Lord y Miller, en las líneas a 894 (que aparece en nuestro espectro Raman como despolarizada), 769 (despolarizada, y por tanto, no atribuible a una vibración de la especie A_1), y 731, medida por nosotros como polarizada, y no atribuible, por tanto, a una vibración de la especie B_1 .

Antecedentes bibliográficos

Como en el caso ya citado del pirrol-D₅, el espectro infrarrojo en estado líquido, de este compuesto, ha sido anteriormente estudiado por Lord y Miller, aunque sólo en la zona de 1600 a 700 cm⁻¹, y de forma más amplia y con resultados mucho más elogiables, por Morcillo y Orza.

El estudio del espectro infrarrojo en estado de vapor, sólo cuenta, en cambio, hasta este momento, con la aportación del trabajo de los últimos autores citados, quienes registraron y estudiaron la zona de 3600 a 400 cm⁻¹.

Del espectro Raman en estado líquido, hasta la aparición del presente trabajo, sólo se conoce el de Lord y Miller, en la zona de 1600 a 700 cm⁻¹.

Espectro infrarrojo en estado líquido

Se registró el espectro de la muestra obtenida, en las mejores condiciones de resolución posibles. Algunas zonas conflictivas, como las de absorción de agua, etc., se registraron y estudiaron con las precauciones ya explicitadas para el caso del pirrol y del resto de los compuestos estudiados hasta aquí. Las frecuencias de las distintas bandas se dan en la tabla IV.

Nuestro espectro es prácticamente semejante al de Morcillo y Orza, como puede comprobarse revisando la tabla IV, presentando sólo ligeras diferencias con respecto al de estos

TABLA 4

ESPECTROS INFRARROJO Y RAMAN DEL PIRROL-D₄

INFRARROJO LIQUIDO				RAMAN LIQUIDO				INFRARROJO VAPOR						
LORD Y MILLER (14)	MORCILLO Y ORZA (17)	PRESENTE TRABAJO	LORD Y MILLER (14)	PRESENTE TRABAJO	MORCILLO Y ORZA (17)	PRESENTE TRABAJO	LORD Y MILLER (14)	PRESENTE TRABAJO	MORCILLO Y ORZA (17)	PRESENTE TRABAJO	LORD Y MILLER (14)	PRESENTE TRABAJO		
v	I	v	I	v	I	v	I	v	I	v	I	v	I	t
3400	f	3400	f	3455-3365		3401	d	3527	f	3531	f			
		2348	m	2358	7 p	2357	mf	2375		2375	d			
		2339	m			2339?	md	2342		2340	d			
		2316?	d			2315	d,h							
		2307	m	2309	7 p	2308	m	2305		2305	d			
		1614	m											
		1568	md											1561? md
		1557	md											
		1547	md											
		1486	md											
1468	f	1468	m	1463	1	1464	md	1466	14	1468	md			
		1420	d			1422	m,h			1435?	md			
1415	mf	1415	f			1410	h	1413	75	1409	f			
1401	mf	1400	f	1401	9 p	1399	mf	1399	69	1399?	d			
		1358	d											
		1343	d											
		1331	d											
1318	md	1319	d	1319	7 p	1318	f	1330?		1320	d			
		1256	d							1286	md			
		1210	d											
1163	f	1163	f											
1147	md													
		1163	f											
		1145?	md											
		1135?	md											
		1120	d											
		1106	m											
		1089	m											
1111	m													
1093	f	1089	m	1094	10 p	1106	f	1084?		1085?	md			
1058	m	1057	d			1090	mf	1059		1052	m			
1027	m									1023	md			

TABLA 4 (cont.)

INFRARROJO LIQUIDO				RAMAN LIQUIDO				INFRARROJO VAPOR			
LORD Y MILLER(14)		MORCILLO Y ORZA (17)		LORD Y MILLER (14)		PRESENTES TRABAJO		MORCILLO Y ORZA (17)		PRESENTES TRABAJO	
v	I	v	I	v	I	v	I	v	I	v	I
956	f	954	m	953	1	952	d	979	B	979?	m
931	m	916	m	917	4	916	d	955	A	955	m
920	f	895	d	848	4	848	d	934	A	938	d
910	d	870?	imp?	848	4	848	d			897	md
899	m	848	f	848	4	848	d			870?	md
872	mf	808	imp	769	1	746		848	A	848	m
849	mf	786	f	730	2	729	d	824?	A	824?	imp?
830	d	770	f	730	2	729	d				
812	f	732	m	730	2	729	d				
793	f	685	d,h	692	4	689	d	785	f	786	f
		685	d,h	692	4	689	d	771?		775	f
		650	imp?d,h	692	4	689	d			738?	d
		632	f	692	4	689	d			730?	imp?
				692	4	689	d			722	md
				692	4	689	d			718	md
				692	4	689	d			712	md
				692	4	689	d			699	md
				692	4	689	d			686	d
				692	4	689	d			682	md
				692	4	689	d			664	md
				692	4	689	d			654	md
				692	4	689	d			644	md
				692	4	689	d			630	md
				692	4	689	d			612	md
				692	4	689	d			600	md
				692	4	689	d			597	mf

autores, en cuanto a la aparición de nuevas bandas de intensidad muy débil en nuestro espectro, o la no aparición de otras débiles bandas medidas por los citados autores, y que ya preveían ellos que correspondían a impurezas de otros derivados isotópicos.

Espectro infrarrojo en estado de vapor

Los espectros de la muestra se registraron utilizando la célula calentable para gases. Como en los compuestos anteriores, una vez registrado el espectro general, figura 19, se amplió por zonas. Es de destacar que estos espectros corresponden a una muestra intercambiada ya, por su estancia en la célula de gases, por lo que deben ser manejados con precaución.

Si comparamos la zona de 2400 a 2300 cm^{-1} del pirrol- D_5 y pirrol- D_4 , véanse los espectros, o si resulta más cómodo, las tablas III y IV, comprobaremos que las vibraciones de tensión de los enlaces C-D coinciden prácticamente, en ambos compuestos, lo que era de esperar. (Téngase en cuenta, si se comparan los espectros, que las bandas de contorno A en el pirrol D_5 , presentan en el pirrol- D_4 , contorno de tipo B, y viceversa).

En la tabla IV se indican los centros de las distintas bandas, así como el tipo de contorno de la mayoría de ellas. Aunque no pertenecen a este compuesto, en la referida tabla se dan también, las medidas de todas las bandas que aparecen debidas a impurezas, de otros compuestos deuterados, que son fácilmente visibles en la figura 20 que se muestra, y que serán más ampliamente discutidas en el apartado dedicado a los compuestos no aislables.

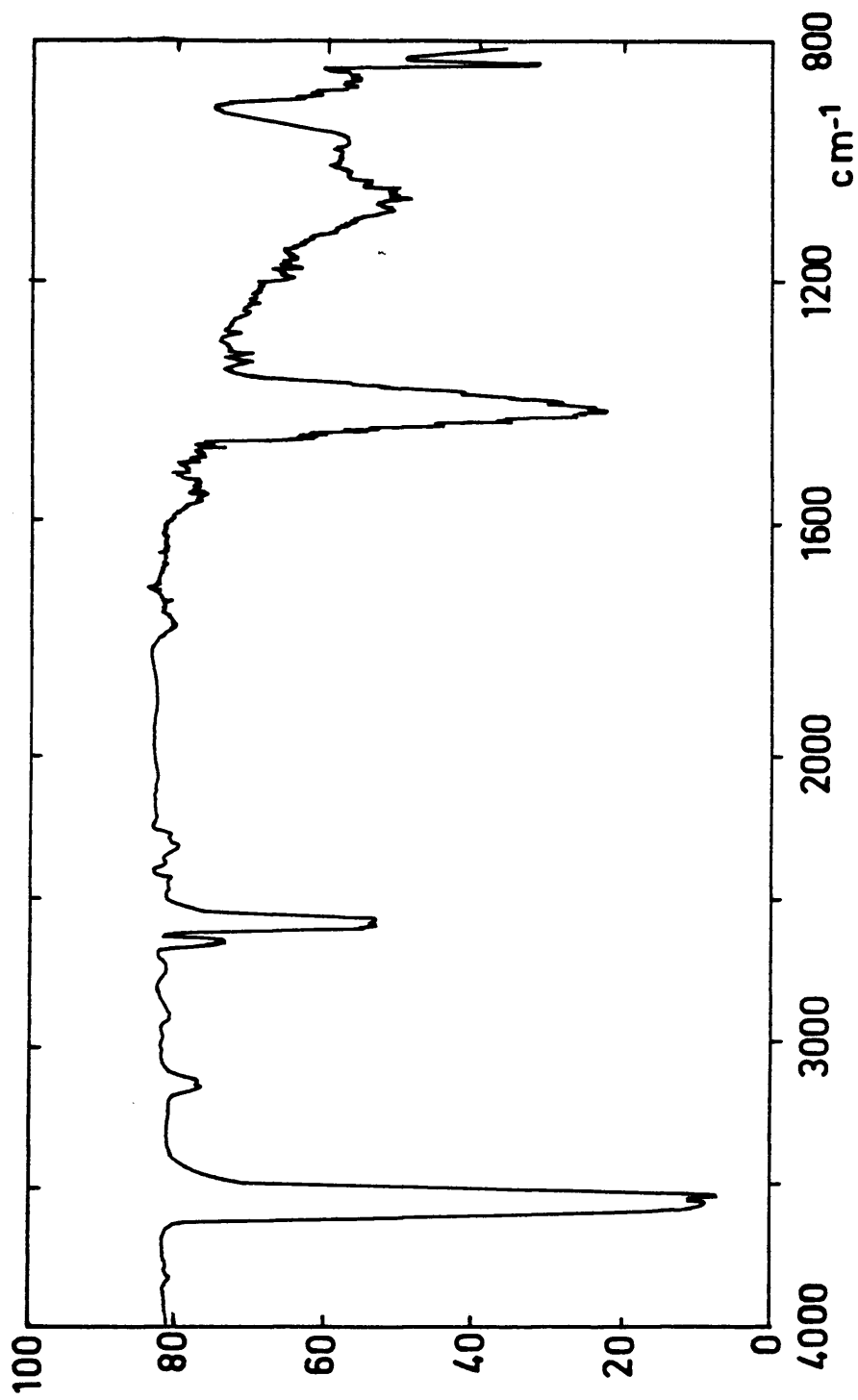


Figura 19. Espectro i.r. de pirrol-D₄ en estado de vapor (zona 4000-800 cm⁻¹)

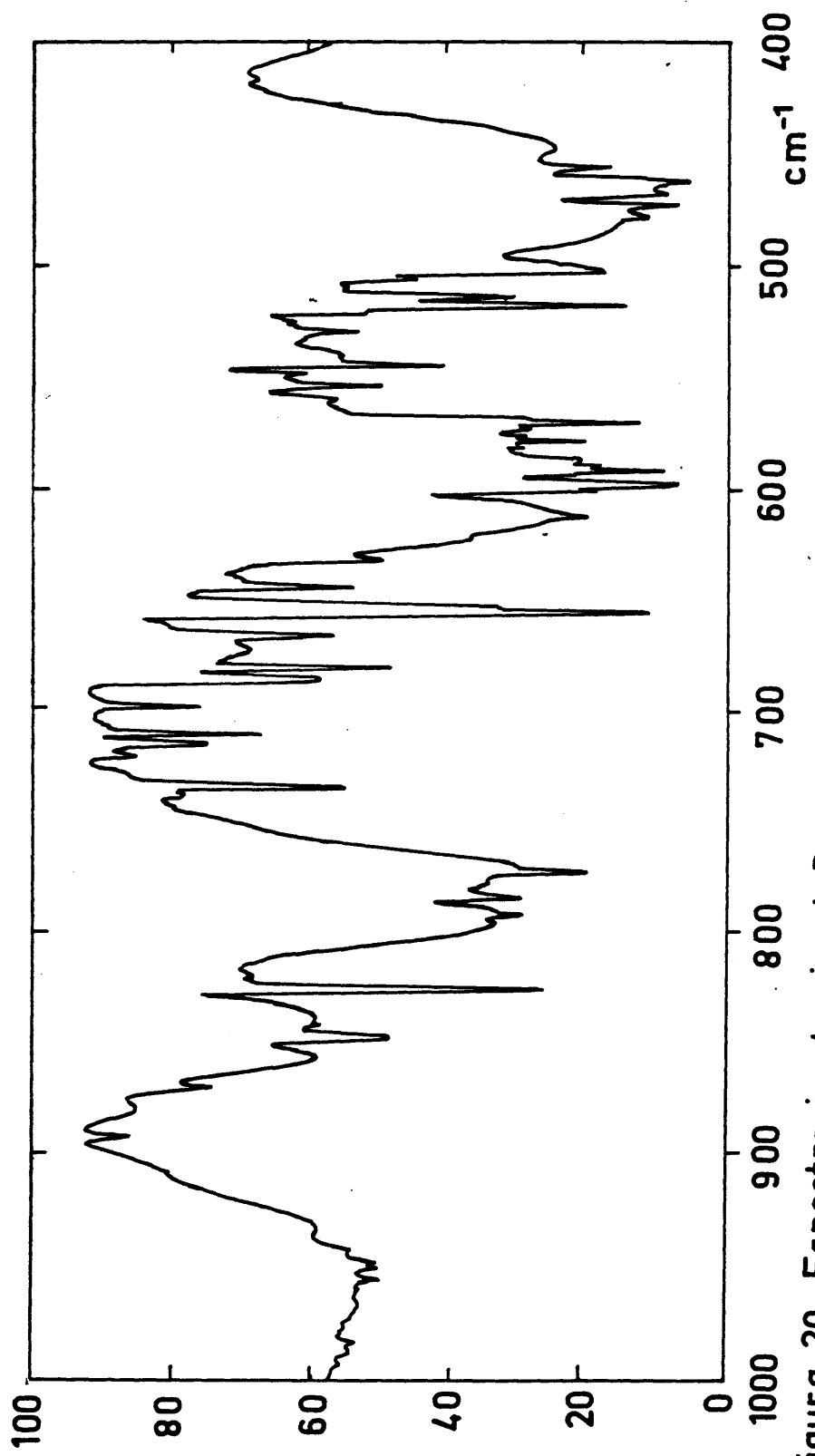


Figura 20. Espectro i.r. de pirrol- D_4 en estado de vapor (zona 1000-400 cm^{-1})

Espectro Raman en estado líquido

En la tabla IV se incluyen las medidas de este espectro. En general coincide con el de Lord y Miller, excepto en las medidas del grado de polarización de las líneas. Los autores anteriores, no indicaban el grado de polarización de las líneas a 952, 769 y 730 cm^{-1} . Al medirse en nuestros espectros, las dos citadas en primer lugar, como despolarizadas, no pueden atribuirse a una vibración de la especie A_1 . Consideraban polarizadas, las líneas a 916 y 690 cm^{-1} , líneas que nosotros medimos como despolarizadas. Esta última había sido asignada por Morcillo y Orza (17) a una vibración de la especie A_1 . Dada su despolarización no es atribuible a esta especie de simetría. Se mide por primera vez en nuestros espectros una línea, probablemente polarizada, a 786 cm^{-1} , lo que hace que rechacemos, como en los casos anteriormente expuestos, su atribución, por Morcillo y Orza, a una vibración de la especie B_1 .

II.D.- ESPECTROS INFRARROJOS Y DE R.M.N. DE LAS MUESTRAS DE DERIVADOS DEUTERADOS NO AISLABLES

II.D.1.-ESPECTROS INFRARROJOS.

Se registraron espectros en estado líquido y de vapor , de todas las mezclas obtenidas. Muchos de ellos, debido a la gran cantidad de bandas que mostraban, se ampliaron por zonas, mediante la adecuación de las variables del espectrómetro, para su mejor estudio y medición.

Como ya indicamos en II.B, existen cuatro factores que influyen de forma notable , en la consecución de uno u otro tipo de mezcla de derivados deuterados. Además de éstos, una vez

obtenida una mezcla dada, ésta se modifica con el tiempo de forma natural, aunque éste tipo de intercambio no es excesivamente rápido. Existe, sin embargo, otro factor de transformación rápida: la permanencia en la célula de gases, quizá por la naturaleza de su revestimiento, y pensamos que sobre todo, por la elevación de la temperatura. Como ya indicamos en otro apartado de ésta Memoria, a la temperatura ordinaria, la presión de vapor del pirrol es tan pequeña, que los espectros obtenidos en éstas circunstancias son poco intensos y resueltos, por lo que es necesario registrarlos a mayor temperatura, para lograr así una mayor presión de vapor, pero la temperatura es uno de los factores de intercambio.

Por ello, para el registro de las muestras tal y como se obtenían en el laboratorio, se cuidó de que no estuviesen apenas tiempo en la célula, sólo el imprescindible para realizar un registro general, o el de una zona concreta. La muestra fué reemplazada por una nueva cantidad de origen, para cada zona.

Una vez realizados éstos espectros, se aprovecharon los factores de intercambio antes citados, para conseguir porcentajes de derivados deuterados distintos de los existentes en la muestra origen. Piensese, por ejemplo, que si un pirrol-ND muy puro se intercambia, es decir, si el deuterio emigra a otro lugar de la molécula, o a otra molécula, la muestra se empobrecerá en éste compuesto (facilmente predecible, despues del estudio realizado en II.C.3), y se enriquecerá en compuestos monodeuterados, tales como el pirrol-2D ó pirrol-3D, y quizá en menor porcentaje, en pirrol-2D-ND, y pirrol-3D-ND).

De éste modo, se obtuvieron de cada una de las muestras origen, una serie de espectros distintos. Indicar aquí como se realizaron todos y cada uno de los 181 registros infrarrojos en estado líquido, o los 106, en estado de vapor, que se llevaron a cabo durante el desarrollo de éste trabajo, sería además de árduo, pensamos que innecesario. Por otra parte, ésta Memoria se convertiría en una densa relación de datos y condiciones de registro.

Sirva como ejemplo, el relato del tratamiento espectroscópico, de una de las muestras descritas en II.B, la obtenida en la primera agitación del pirrol con agua pesada saturada a temperatura ambiente, de ácido benzoico:

- Se registró un espectro general de ésta muestra, y se amplió por zonas.
- Se hizo un tratamiento semejante, de la muestra conseguida, tras agitar con agua destilada, la mezcla anterior.
- Se registró un nuevo espectro de la muestra primera, al cabo de unos cuantos días de obtenida.
- Se registró la muestra agitada con agua destilada, al cabo de igual número de días.
- Se registraron los espectros superpuestos (sobre un mismo papel) de ambas muestras, para su mejor estudio comparativo.
- Se registraron espectros superpuestos de la muestra primitiva, junto a los del pirrol y pirrol-ND, para su estudio comparativo.
- Se registraron series de espectros de ambas muestras, a distintas temperaturas, en la célula de gases.

-Para el análisis cuantitativo de la mezcla anterior, se registró el espectro infrarrojo, en estado líquido, de la muestra agitada con agua destilada, a la que se había agregado una cantidad conocida de pirrol.

Es prácticamente imposible, mostrar aquí los 287 espectros con que se cuenta. Espectros, que están a disposición, para su consulta de todo el que lo necesite. Nos ha resultado difícil, seleccionar de entre ellos, sólo ocho, para su publicación en ésta Memoria (figuras 21 a 26). Como puede comprobarse, estos espectros corresponden a muestras en estado de vapor, en las zonas de 1000 a 400 cm^{-1} , aproximadamente, por ser estos espectros más significativos que los registrados en estado líquido, a la hora de asignar las vibraciones fuera del plano de la molécula, que llevaremos a cabo en el apartado III.B.3. Estas muestras corresponden a mezclas con distintas proporciones globales de deuterio. Desde muestras muy poco deuteradas, como es el caso de la mezcla de la fig. 21, pasando por mezclas de aproximadamente un 48% de deuterio, fig. 22, ó de gran proporción en deuterio, fig. 26. Hemos procurado mostrar, junto a éstas, en los casos en que disponíamos de ellos, los espectros "paralelos", de esas mismas mezclas después de agitadas con agua destilada.

Una nueva y drástica restricción se nos impone, a la hora de intentar dar noticia de los valores de las frecuencias de las bandas que aparecen en cada uno de los espectros registrados. Como en el apartado III.B.3, sólo se discute la asignación de las vibraciones fuera del plano de la molécula, de todos los posibles derivados deuterados no aislables, se dan en la tabla V,

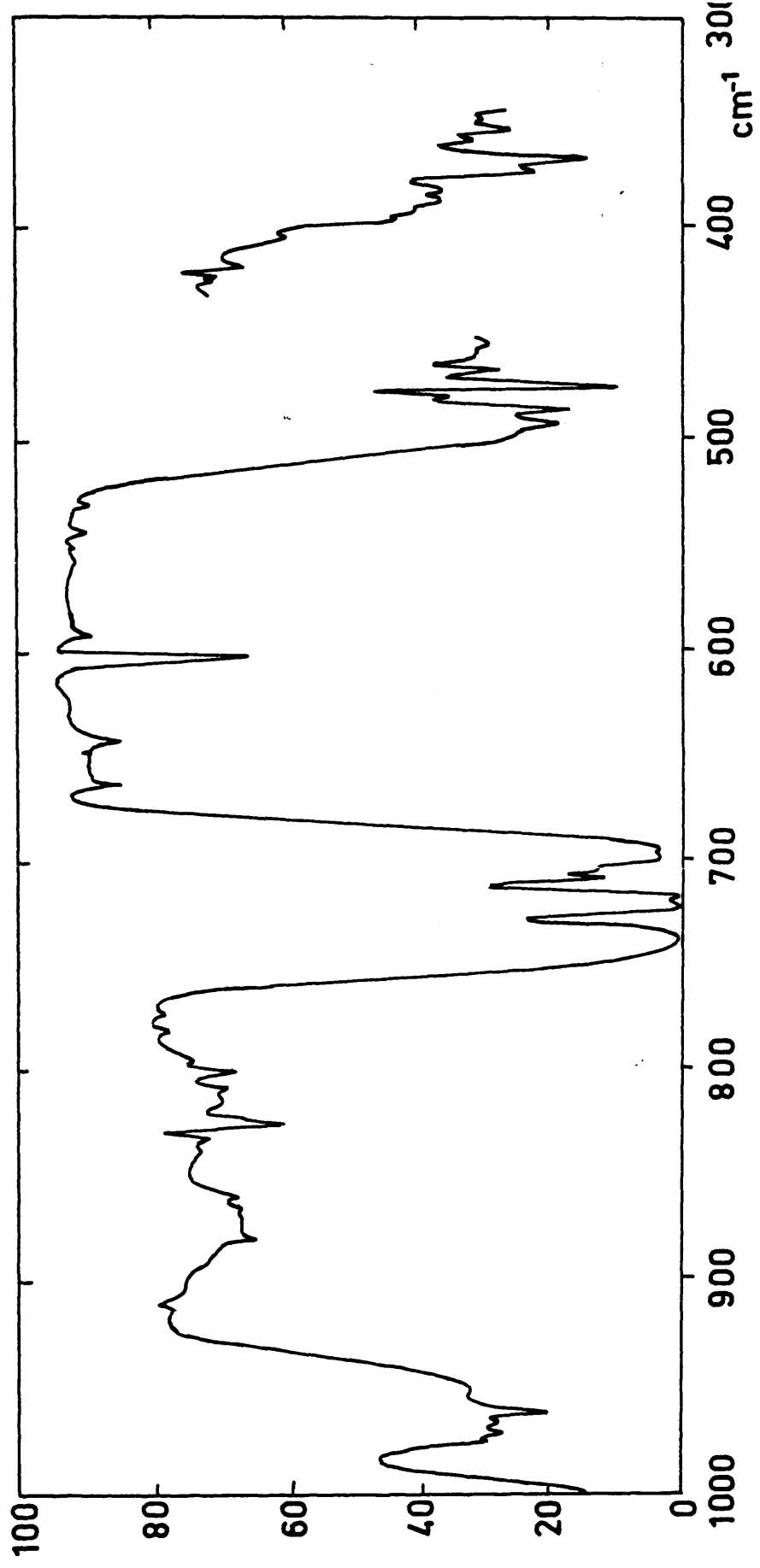


Figura 21. Espectro i.r. en estado de vapor (zona 1000 300 cm^{-1}) de la mezcla de pirroles deuterados, designada en la Tabla 5 con el n° 26

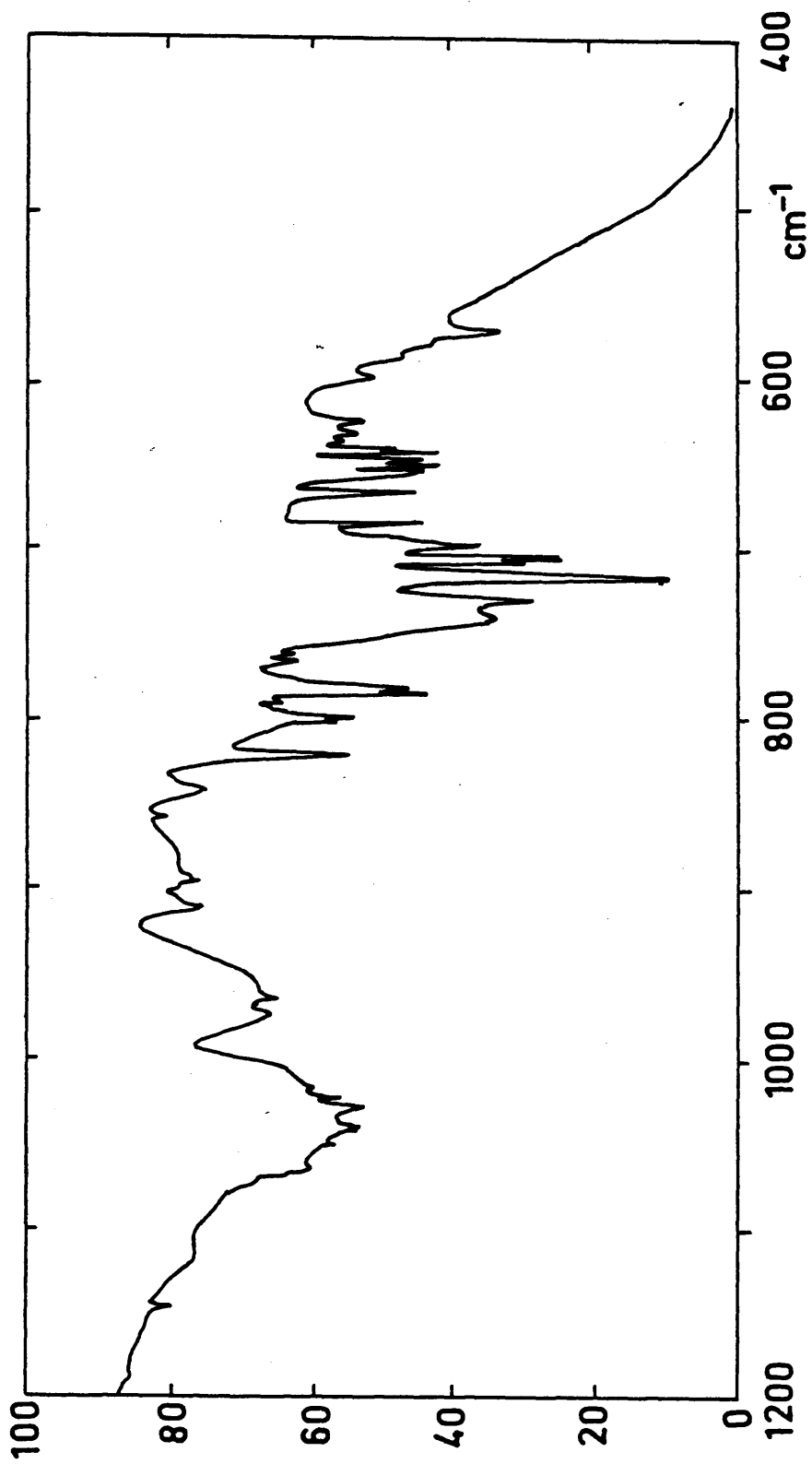


Figura 22. Espectro i.r. en estado de vapor (zona 1200-400 cm⁻¹) de la mezcla de pirroles deuterados, designada en la Tabla 5 con el n^o 23

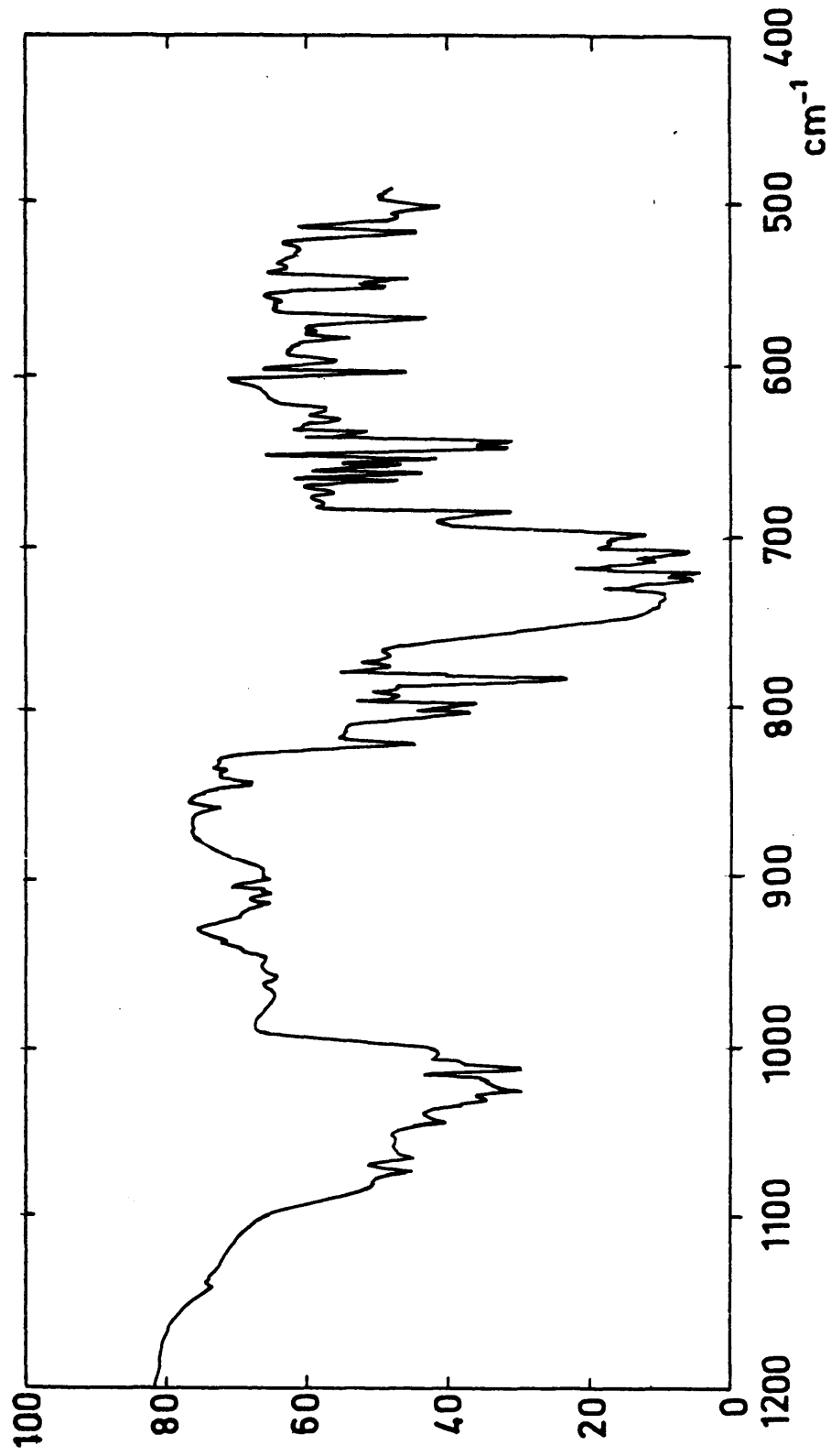


Figura 23. Espectro i.r. en estado de vapor (zona 1200-400 cm^{-1}) de la mezcla de pirroles deuterados designada en la Tabla 5 con el n^o 20

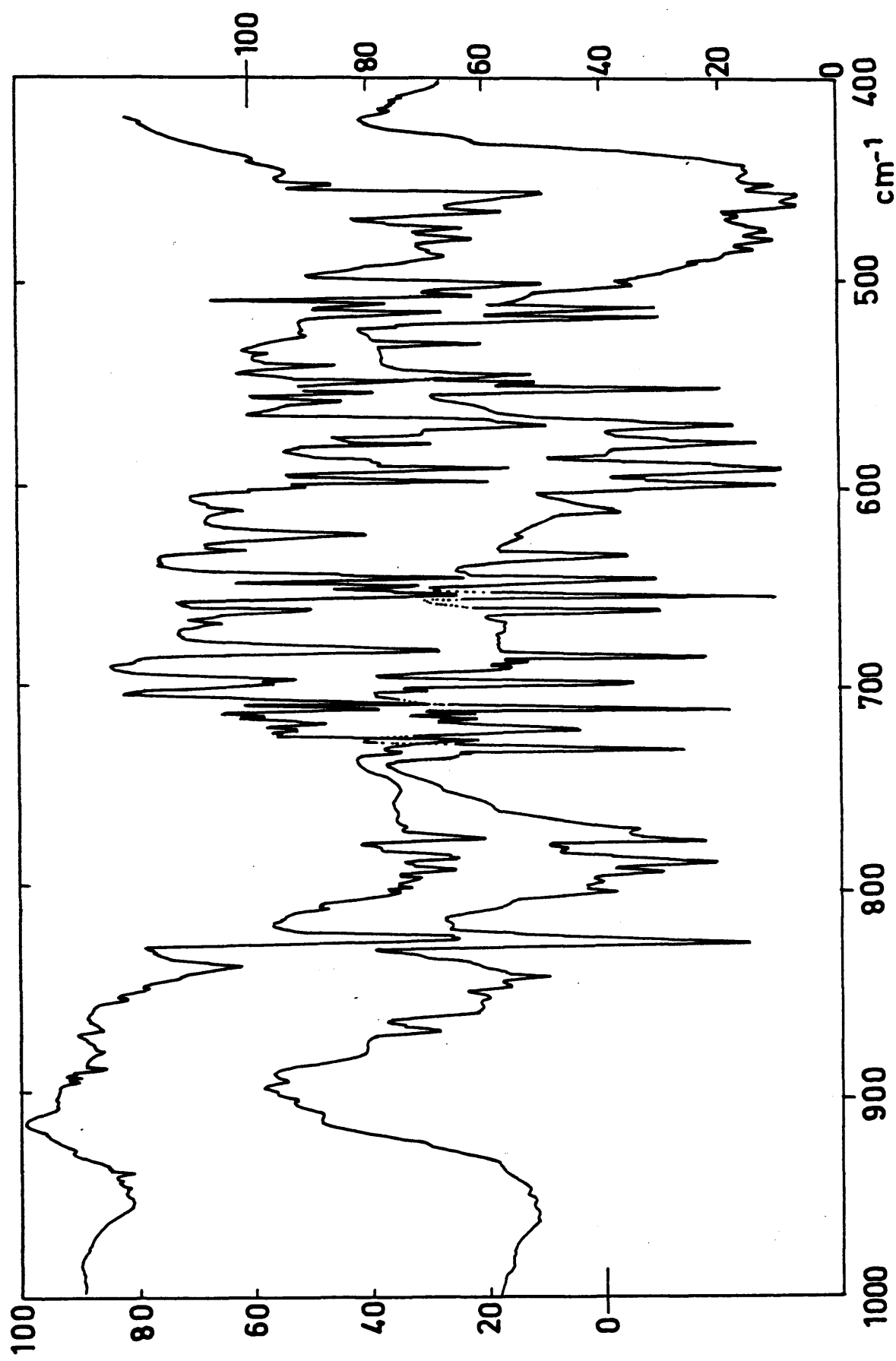


Figura 24. Espectros i.r. en estado de vapor (zona 1000-400 cm^{-1}) de las mezclas designadas en la Tabla 5 con los n^{os} 10 y 11

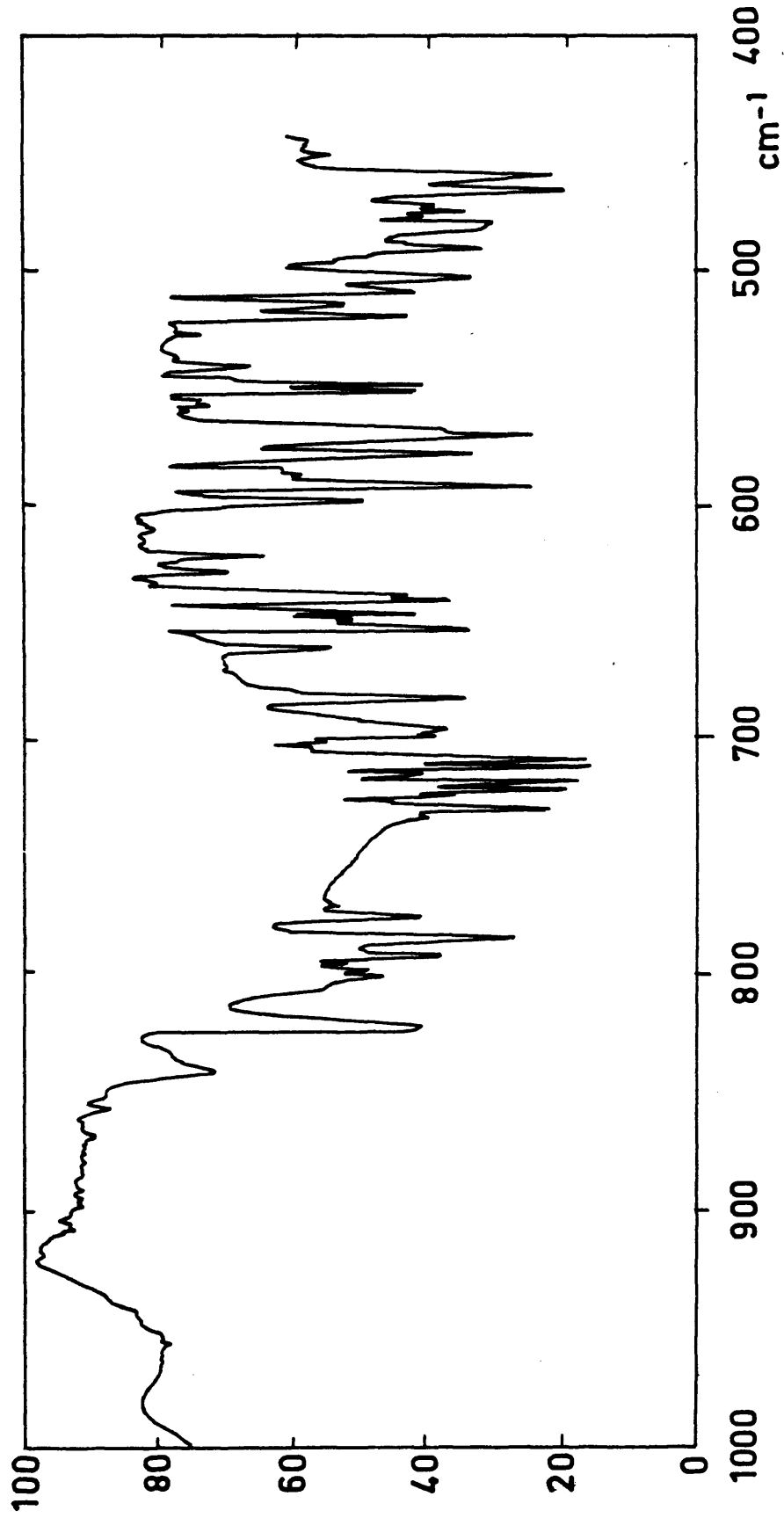


Figura 25. Espectro i.r. en estado de vapor (zona 1000-400 cm^{-1}) de la mezcla de pirroles deuterados designada en la Tabla 5 con el nº 15

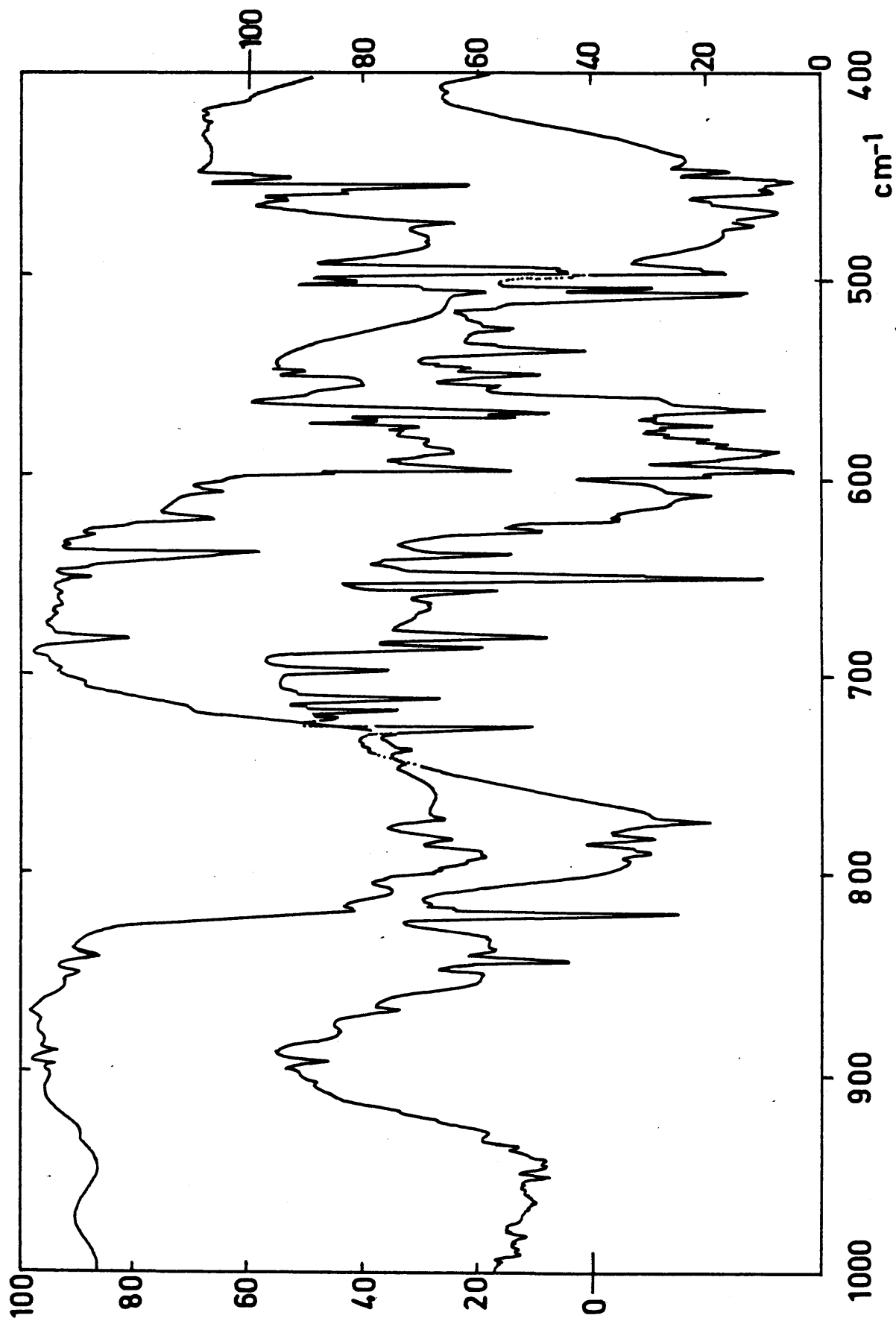


Figura 26. Espectros i.r. en estado de vapor (zona 1000-400 cm^{-1}) de las mezclas designadas en la Tabla 5 con los n^{os} 1 y 2

las frecuencias de las bandas que aparecen por debajo de 1000 cm^{-1} . Esta tabla se ha construido, de forma que organice y agrupe, del modo más coherente posible, parte de la gran profusión de datos disponibles en la zona de frecuencias mostrada. Cada una de las columnas verticales corresponde a un espectro de una muestra dada. Cada línea horizontal, indica la aparición o no, a través del grado de intensidad con que se mide, de una determinada banda, en cada uno de los 26 espectros que se muestran sus datos, en éste trabajo. Estos, se designan en la tabla V con los números 1,2,3....., 26, que indican:

Espectro nº1: Espectro de una muestra compuesta fundamentalmente por pirrol- D_5 .

Espectro nº2: Muestra anterior agitada con agua.

Espectro nº3: Muestra primera al cabo de cinco días.

Espectro nº4: Muestra anterior, a la hora de estancia en la célula de gases, a 70°C .

Espectro nº5: Mezcla de $40 \mu\text{l}$ de la muestra nº3, durante cuatro horas en la célula calentable, a 70°C , y $10 \mu\text{l}$ de agua destilada.

Espectro nº6: Muestra anterior dejada estar en la célula a 70°C , durante cuatro horas, para su mejor intercambio.

Espectro nº7: Muestra anterior a la que se agregó $15 \mu\text{l}$ más de agua destilada.

Espectro nº8: Muestra anterior, dejada estar en la célula, a 70°C , durante dos horas.

- Espectro n°9: Muestra anterior, dejada estar en la célula a 70°C, durante doce horas más.
- Espectro n°10: Mezcla de derivados deuterados, con una proporción global de deuterio en los CH del 67% según puede deducirse del análisis por R.M.N. fig. 27, obtenida agitando, por el método de destilación a reflujo 8 cm³ de pirrol con 13 cm³ de D₂O, durante media hora, a 97°C.
- Espectro n°11: Mezcla anterior después de agitada con agua destilada.
- Espectro n°12: Muestra correspondiente al espectro n°10, a las tres horas de estancia en la célula calentable, a 70°C.
- Espectro n°13: Muestra correspondiente al espectro n°11, a las tres horas de estancia en la célula calentable, a 70°C.
- Espectro n°14: Muestra correspondiente al espectro n°10, a la que se agregó 10 µl de pirrol puro.
- Espectro n°15: Muestra anterior, después de estar en la célula calentable durante tres horas, a 70°C.
- Espectro n°16: Mezcla de derivados deuterados, obtenida por agitación a reflujo total de 8 cm³ de pirrol y 13 cm³ de D₂O, a la que se agregó una gota de ácido clorhídrico.
- Espectro n°17: Muestra anterior a la hora de estancia en la célula.
- Espectro n°18: Mezcla obtenida, en una primera agitación

a reflujo total de pirrol y agua pesada saturada , a temperatura ambiente, de ácido benzoico, y en un segundo intercambio, con agua pesada pura.

Espectro n°19: Muestra anterior a la hora de estancia en la célula.

Espectro n°20: Muestra anterior a las 24 horas de estancia en la célula.

Espectro n°21: Mezcla obtenida sonicando, por tres veces, pirrol y agua pesada saturada de ácido benzoico, con una intensidad de 1,5 amp. durante dos horas.

Espectro n°22: Mezcla obtenida sonicando, una sola vez, pirrol y agua pesada saturada de ácido benzoico en frío, con una intensidad de 1,5 amp., durante dos horas. Esta mezcla contiene un porcentaje global , en los CH, de deuterio, del 68%, según indica su espectro de R.M.N.

Espectro n°23: Mezcla de derivados deuterados obtenida por agitación a reflujo total de pirrol y agua pesada, que contiene un porcentaje global de deuterio, en los CH, del 48%, según muestra su espectro de R.M.N., fig. 28

Espectro n°24: Pirrol-ND, dejado intercambiar durante tres horas en la célula calentable, a 75°C.

Espectro n°25: Muestra anterior , a las seis horas de es-

tancia en la célula.

Espectro n°26: Pirrol-ND, obtenido por hidrólisis del pirrolato potásico, dejado intercambiar de forma natural con el tiempo.

II.D.2. ESPECTROS DE R.M.N.

Para lograr un mayor conocimiento de las mezclas de derivados deuterados obtenidas, en algunos casos que consideramos de interés, se registraron sus espectros de R.M.N. Con ello intentamos fundamentalmente, conocer la proporción global de deuterio en los enlaces CH, y si este deuterio está repartido equitativamente entre las posiciones 2 ó 3, o por el contrario, una de las posiciones es preferente. El primero de los datos nos indicará si la mezcla contiene compuestos muy deuterados (tetras; tris, etc.), o si por el contrario abundan en ella los mono- o dideuterados. El segundo de los datos, caso de ser preferente alguna de las posiciones, nos ayudaría a predecir, de entre los compuestos esperados, los mas probables.

En la figura 28 se muestra el espectro de R.M.N. de la muestra designada en II.D.1, con el número 23, (cuyo espectro infrarrojo se da en la figura 22). Si lo comparamos con el obtenido para el pirrol puro, en iguales condiciones, podemos deducir que la muestra 23, tiene una proporción global de deuterio en los CH del 48%. Como puede comprobarse en la figura 28, en la posición 2 (banda de la izquierda), existe menos cantidad de hidrógeno, es decir, que esta posición está más deuterada que la 3. El análisis cuantitativo de esta muestra, a través de su espectro, nos dió los siguientes datos: De ese 48%, el 63% correspondía a la posición 2, y el 37% restante a la 3, es decir,

que en la muestra problema debían esperarse un 30,24% de moléculas con deuterio en la posición 2 , y un 17,76% de moléculas con deuterio en la posición 3.

Este no fué el caso más frecuente, sino que por el contrario, en la mayor cantidad de espectros de R.M.N., las posiciones 2 y 3 están sustituidas en igual proporción, es decir, parece que el deuterio se reparte al azar, en la casi totalidad de las muestras obtenidas. Como ejemplo de esta aseveración, en la figura 27 mostramos el espectro de R.M.N., de la muestra n°10, cuyo espectro infrarrojo se dá en la figura 24. El estudio comparativo de este espectro y el del pirrol puro, nos indicó una proporción global de deuterio en los CH del 67%. El examen de la figura 27 nos conduce a afirmar que existe igual proporción de deuterio en la posición 2 que en la 3, es decir, que en esta muestra se ha de esperar un 33,5% de moléculas con deuterio en las posiciones 2 y 3 respectivamente.

Como indicamos al principio de este epígrafe, además de los espectros de R.M.N. mostrados aquí, disponemos de espectros de las muestras que consideramos más significativas, y que nos han ayudado muy eficazmente a la hora de resolver el difícil problema de asignar las vibraciones de estos compuestos no aislables, asignación que se discute en III.B.3.

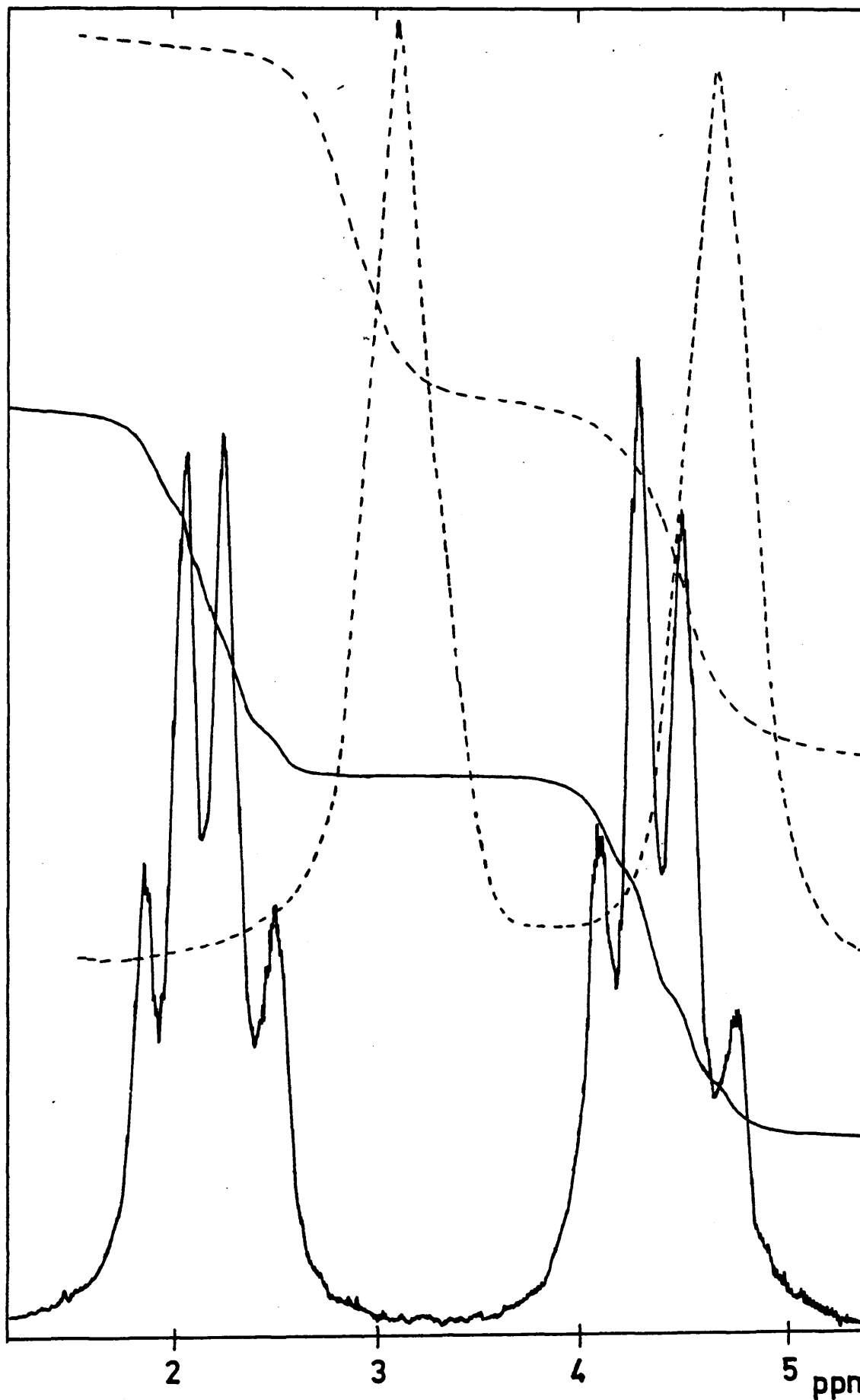


Figura 27. Espectros de RMN de pirrol (—) y de la mezcla de pirroles deuterados (.....) designada en la Tabla 5 con el nº 10

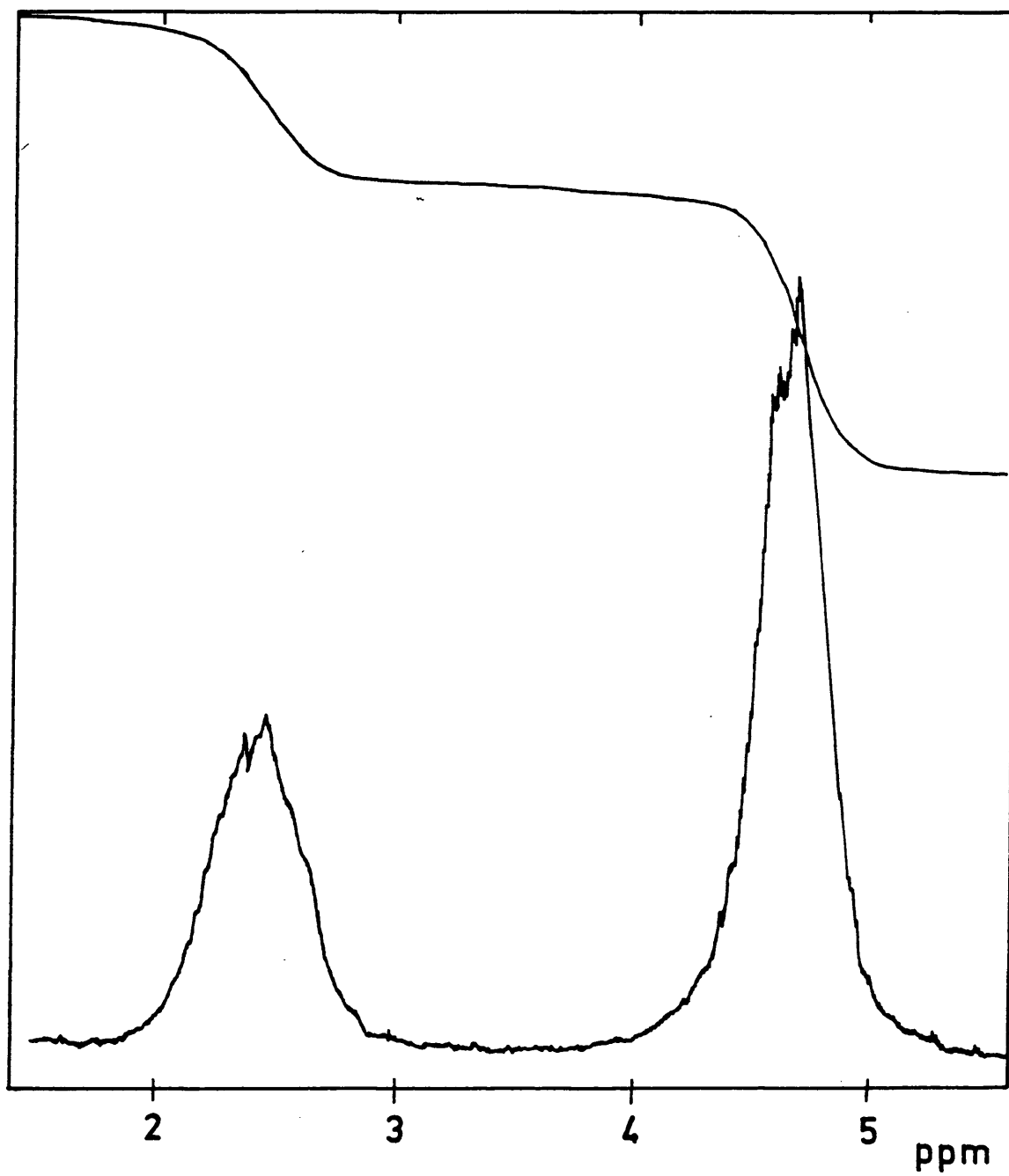


Figura 28. Espectro de RMN de la mezcla de pirroles deuterados designada en la Tabla 5 con el n^o 23

TABLA 5

ESPECTROS INFRARROJOS, EN ESTADO DE VAPOR, DE 26 DE LAS MUES-
 TRAS DE DERIVADOS DEUTERADOS NO AISLABLES ZONA (1000-200 cm^{-1})

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	
896,5	?	md					h?			md	md	nr	nr								?			nr	nr		
895,5										md	h	nr	nr										md				
891,5	md		md	md	md	md	md	?		d	?	nr	md	?							md		h?				
883	md																										
880		d			?	?	d	d	d	?	d	d	d	md	md	md	?				md		?				md
869																											md
863																											
858			?		md				?	?	?	d	md	md	md			d	md	md	?	md	?				
854	md		md	md	d	d	d	d	d	d	?	d	d	md	md	md	?				md						
851														md													md
848	d	f	d	d	d-m	d	d	d	d	h	d	md	h	h	h	md					md						
843							md	md	?	md	md	d	d(a)d(a)	d	d	d	d	d	d	d	md	?	d				d
835																		?	?	?							
831																		?	md				?				d
827										md																	d
825											h	md	?														d
824	?	f	?	?	h?	h	d	d	m	f	f	f	f									m	?	?			
823	d	h?	md	md	d	d	h	h	m	h?	h?	m	?	d	d						?	?	m	?			
820										h?	?	?	md														
818		h																									
815																											
808,5																											
804	?		h?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	h	h				?	h?					
802			?	?		md		md	md	md	d	d	d	md	d	h	h	d-m	m	m	h?	d	d				md
798										md	md	md	md	md	md	?	?				?	?	d	d			
794						h	h	h	d	md	md	md	md	md	md	?	?	h?	h?	f	h	h	h				
790,5		md			?	m	m	m	m	md	d	d	m	m	m	?	md	d	d	d	h	h	h?				
788												h	h	md	md	h	h	h	h	?	?	h?					
784	mf	f	d?	d?	d?	d?	d	d	d	d	m	m	m	m	m	d	d	m	m	m	d	d	m	m			md

TABLA 5 (cont.)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
486	?	?	?	?	md	md	md	md	d	d	d	d	f-m	m	m	d	h	m	m	nr	md	m	nr	m	m	m
484	md	?	?	?	md	md	md	md	?	?	?	h	h	md	h									md	md	md
481		?	md	md	md	md	d-m	d-m	m	m	m	d	f-m	d	d	md	md	md	md	nr	md	h	nr	md	md	md
479		?	h?	?	?	h	h	h					?	h	d	md	md	md	md	nr	md	h	nr	md	md	md
476		?	h	h	h	h	h	h					d	h	d	md	md	md	md	nr	md	h	nr	md	md	md
474,5	d	f	d	d	m	m	m	m	d	m	m	d	?	h,m	m	d-m	d-m	m	m	nr	m	nr	nr	md	md	md
472,5					?	?	?	?	?	?	?	?	?	h	d-m	d-m	d-m	m	m	nr	m	nr	nr	md	md	md
470	md	md	h	h	?	?	md	md	d	h	md	d	d	md	md					nr		nr	nr	md	md	md
469	md		h	h	?	?	md	md	?	?	?	?	?	md	md					nr		nr	nr	md	md	md
468			h	h	?	?	md	md	?	?	?	?	?	md	md					nr		nr	nr	md	md	md
464,5	d	?	md	md	md	d-m	d-m	m	m	f	(a)	m	f	m	h	d	d	m	m	nr	d	nr	nr	md	md	md
462	h	?	h	h	?	?	?	h	m	f		m	h	m	h	d	d	m	m	nr	d	nr	nr	md	md	md
460	f	mf	f	f	f	f	f	f	m	f	f	m	f	m	f	m	m	d	d'	nr	m	nr	nr	md	md	md
457		?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	nr	m	nr	nr	md	md	md
453	d	d	d	d	d	d	d	d	?	d	d	d	md	d	d	md	md	md	md	nr	md	nr	nr	md	md	md
441,5																				nr	?	nr	nr	md	md	md
430																				nr		nr	nr	md	md	md
424,5																				nr		nr	nr	md	md	md
422																				nr		nr	nr	md	md	md
417,5																				nr		nr	nr	md	md	md
406,5																				nr		nr	nr	md	md	md
396	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr
393	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr
382	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr
371	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr
369	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr
365	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr
356	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr
303,8	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr

ABREVIATURAS: 1,2,3,...,26 = muestras que corresponden a las mezclas indicadas en la página;
 mf=muy fuerte; f=fuerte; m=media; d=débil; nr=zona no registrada en el espectro
 indicado. h=hombro sobre una banda más fuerte. ?=banda posible, aunque no suficientemente clara.

III. INTERPRETACION DE RESULTADOS

III.A. TRATAMIENTO GENERAL

Como ya indicamos en la introducción a esta Memoria, el problema de la asignación de frecuencias es siempre arduo y dificultoso, pero especialmente, en el caso que nos ocupa, sobre todo en la asignación de los que hasta ahora hemos llamado compuestos deuterados "no aislables". Si los métodos de ayuda, tales como las consideraciones de simetría, las reglas isotópicas, etc., son apreciables para cualquier espectroscopista que se enfrente con problemas de asignación de frecuencias, estos métodos, son especialmente útiles para nosotros. Por ello, introducimos este capítulo, con la exposición de estas consideraciones de simetría puras, y el cálculo, para nuestro caso concreto, de las razones de las reglas isotópicas, y frecuencias de vibración.

III.A.1. CONSIDERACIONES DE SIMETRIA

La consideración de la geometría y simetría de un modelo molecular, permite determinar, por sí sola, el número de frecuencias fundamentales, su degeneración, la actividad de las bandas de vibración correspondientes en el espectro infrarrojo y Raman, su estado de polarización en Raman, detalles del contorno de las bandas en el espectro en fase gaseosa, etc., lo cual ayuda considerablemente, más bien diríamos que es imprescindible a la hora de la asignación de frecuencias. Pero es que además, permite simplificar enormemente el cálculo de los modos normales y frecuencias de vibración, que exponemos en los epígrafes III.A.3; III.B. y III.D., de este trabajo.

Por todo ello, a continuación se hacen algunas consideraciones acerca de la geometría y simetría de la molécula de pirrol y de sus derivados deuterados. Estas consideraciones son de tipo muy general, y especialmente aplicadas a la molécula que nos ocupa, ya que el tema en sí, está suficientemente expuesto en muchos tratados. Entre los textos en que se trata merecen citarse (33) y (34). Una descripción interesante y breve se puede encontrar en (35), y con referencia concreta al problema que nos ocupa en (36) y (8). Sobre la molécula de pirrol, cuya estructura plana está bien establecida experimentalmente, ya que junto a las ideas químicas tradicionales, ha sido estudiada mediante los métodos de difracción de electrones (37), y de espectroscopía de microondas (7), pueden realizarse cuatro operaciones de simetría, que definen otros tantos elementos de simetría, precisamente, un eje C_2 , y dos planos perpendiculares entre sí (σ_v y σ'_v).

Todo cuanto se dice del pirrol, desde el punto de vista de la simetría, es aplicable al pirrol-ND; pirrol-2-5- D_2 , pirrol-2-5- D_2 -ND, pirrol-3-4- D_2 ; pirrol-3-4- D_2 -ND, pirrol- D_4 y pirrol- D_5 . El resto de los derivados deuterados (12 en total), tienen un solo elemento de simetría, el plano molecular σ , al que le corresponde, como operación de simetría, la reflexión sobre dicho plano. A estos derivados, les llamaremos en lo sucesivo "derivados asimétricos", si bien es claro que con ello no queremos indicar que carezcan de elementos de simetría, sino que es una forma de denominación global, para diferenciarlos de los derivados que como el pirrol, pirrol-ND, etc., tienen un eje C_2 .

Como veremos, en el apartado B de este capítulo, en la asignación de frecuencias, nos ha ayudado en gran medida, la comparación de la molécula de pirrol (C_4H_5N) con la de C_5H_5 , aunque salvando las diferencias reales existentes entre ambas moléculas. Por ello, exponemos aquí también algunas reflexiones sobre su simetría.

La molécula C_5H_5 , a la que corresponde una configuración pentagonal, regular, plana, además del plano de la molécula, σ_h , tiene cinco planos de simetría perpendiculares a éste ($5\sigma_v$) que pasan por los vértices y los puntos medios de los lados opuestos. Tiene también un eje de simetría de quinto orden, y un eje alternante de rotación S_5 . Las intersecciones de cada uno de los planos σ_v , con el de la molécula, determinan cinco rectas, que son ejes de simetría binarios. En resumen, que puede realizar las siguientes operaciones de simetría: E , $2C_5$, $2C_5^2$, $5C_2$, σ_h , $2S_5$, $2S_5^3$, $5\sigma_v$. Todas las consideraciones de simetría expuestas hasta aquí, se esquematizan en la figura 29.

El conjunto de todas las operaciones de simetría que pueden realizarse sobre una molécula cumplen todos los requisitos necesarios para formar un grupo en el sentido matemático, una vez que se han definido las reglas de composición de operaciones (como la suma o producto).

La teoría de grupos, permite clasificar a todas las posibles moléculas en alguno de unos pocos grupos puntuales de simetría, según las operaciones o elementos de simetría de cada molécula. Así, el pirrol pertenece al grupo C_{2v} , los derivados

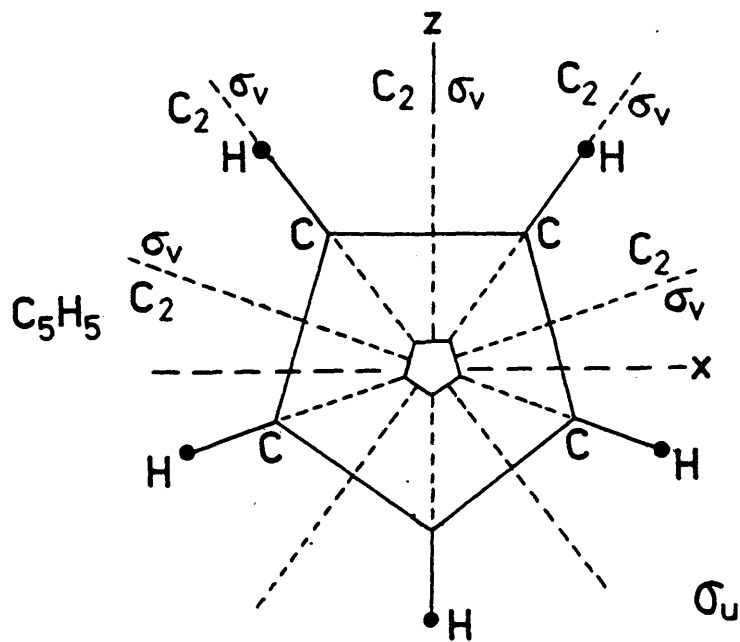
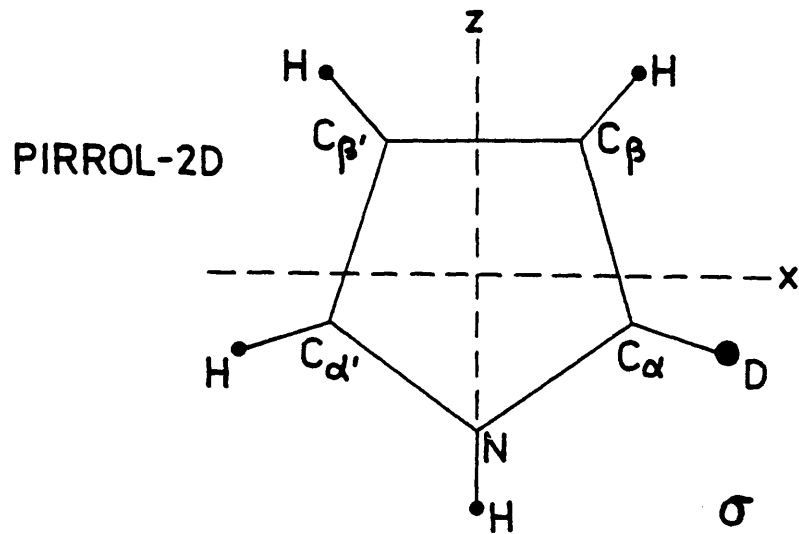
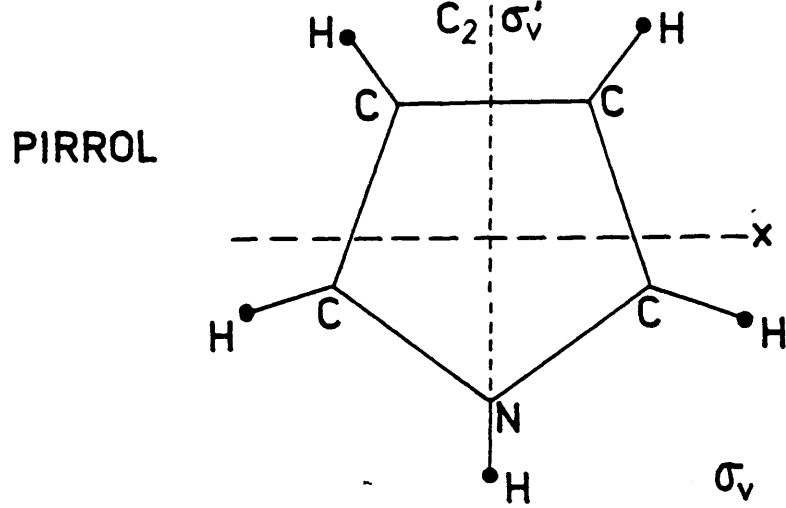


Figura 29 . Elementos de simetría de las moléculas Pirrol , Pirrol-2D y C_5H_5

asimétricos al grupo C_5 , y la molécula C_5H_5 al grupo D_{5h} .

Cuando aplicamos una operación de simetría a una molécula, el efecto de la operación sobre las coordenadas que describen la configuración de la molécula, puede ser descrito mediante una transformación de coordenadas. El conjunto de transformaciones que se obtendrían para todas las operaciones de simetría de esa molécula, constituyen a su vez un grupo, que es una representación del de operaciones de simetría. Estos dos grupos, que se corresponden elemento a elemento, se llaman isomorfos. Las coordenadas que describen las transformaciones forman la base de la representación.

Para describir la transformación de la molécula, pueden escogerse arbitrariamente, distintos conjuntos de coordenadas (cartesianas, internas, etc.), con lo que se obtendrían grupos isomorfos distintos, para las distintas bases posibles, si bien, todas estas representaciones han de cumplir la invarianza del carácter de la representación, es decir, que la suma de los elementos diagonales de las transformaciones, escritas en forma matricial, debe ser constante.

Cuando la base empleada es la formada por las coordenadas normales, la representación es totalmente reducida, es decir, que no es posible encontrar una transformación de semejanza que reduzca todas las matrices de la transformación a otras de menor orden, como puede demostrarse en (2) y (38), entre otros. Con esta base de representación, una transformación de simetría aplicada a la molécula, no mezcla coordenadas que

correspondan a frecuencias distintas. La matriz que resulta al escribir una transformación, aparece partida en bloques, que corresponden a coordenadas con la misma frecuencia. El orden o dimensión de estos bloques es igual al carácter de la matriz que representa la transformación identidad para la misma representación irreducible. El carácter de una transformación es independiente de la orientación de las coordenadas elegidas, de modo que podemos escoger el conjunto de coordenadas más apropiado para cada operación que se considere. Este carácter, puede evaluarse sin necesidad de escribir las distintas matrices de transformación. En general, si llamamos χ_R^C al factor característico de cada operación R, en la representación cartesiana, y α al número de átomos que no varían al aplicar dicha operación, el carácter de la transformación χ_R será:

$$\chi_R = \alpha \chi_R^C \quad |37|$$

En un problema molecular, como el presente, a las representaciones irreducibles se les suele llamar especies de simetría. Es fácil y posible calcular el número de veces que el bloque correspondiente a una representación irreducible, γ , aparece al reducir la representación original, es decir, que es posible calcular el número de coordenadas normales que pertenecen a cada especie de simetría, mediante la fórmula de la teoría de grupos:

$$n^{(\gamma)} = \frac{1}{g} \sum_j g_j \chi_j^{(\gamma)} \chi_j \quad |38|$$

en donde g es el número de operaciones del grupo; g_j el número de operaciones de la clase j ; $\chi_j^{(\gamma)}$ el carácter de la clase j en la representación irreducible γ , y χ_j el mismo carácter en la representación reducible. La suma se extiende sobre todas las clases del grupo, en lugar de sobre todas las operaciones, ya que todas las operaciones de una clase tienen siempre el mismo carácter. En este contexto se entiende que el χ_j de la fórmula |38|, es el mismo χ_R para todas las R de una misma clase, de la fórmula |37|. En lo sucesivo, las clases se simbolizan por una operación de la clase, y si van precedidas por un número, éste indica el número de operaciones de la clase.

Los caracteres $\chi_j^{(\gamma)}$ de cada especie de simetría γ , respecto de las clases j , vienen tabulados para las representaciones irreducibles, en las llamadas tablas de caracteres, que pueden encontrarse en diversos textos, entre ellos en (33), (34), (36), (2), (39) y (40). En las tablas 6, 7 y 8 se dan estos caracteres para los grupos C_{2v} , C_s y D_{5h} , a los que corresponden la molécula de pirrol y sus derivados simétricos, los derivados asimétricos y la molécula C_5H_5 , respectivamente, junto con el número de vibraciones normales para cada especie de simetría, y su actividad o no, en infrarrojo y Raman.

Según vimos anteriormente, las representaciones irreducibles, es decir, las especies de simetría, vienen determinadas por sus caracteres o comportamiento, respecto de cada operación del grupo. Se llaman especies A, a las especies no degeneradas cuyas coordenadas son simétricas respecto a rotaciones sobre el eje principal de la molécula, designándose como especies B

a las antisimétricas respecto de dicho eje. Dentro de la nomenclatura A ó B, se distinguen a las distintas especies integradas en estas dos designaciones globales, por subíndices, según que sean o no simétricas respecto de un eje no principal, o bien, cuando éstos no existen, como en el caso del pirrol, según su comportamiento frente a un plano de simetría. Se utiliza la nomenclatura A₁ para la especie totalmente simétrica.

TABLA 6

ESPECIES DE SIMETRIA Y CARACTERES DE LAS COORDENADAS NORMALES DEL PIRROL Y DERIVADOS SIMETRICOS

C _{2v}	E	C ₂ ^(z)	σ _v ^(xz)	σ _v ^(yz)	n _Q ^(γ)	n _T ^(γ)	n _R ^(γ)	Actividad
A ₁	1	1	1	1	9	T _z		Ir , R
B ₁	1	-1	1	-1	8	T _x , R _y		Ir , R
A ₂	1	1	-1	-1	3		R _z	R
B ₂	1	-1	-1	1	4	T _y , R _x		Ir , R

TABLA 7

DERIVADOS ASIMETRICOS

C _s	E	σ	n _Q ^(γ)	n _T ^(γ)	n _R ^(γ)	Actividad
A'	1	1	17	T _x , T _y	R _z	Ir , R
A''	1	-1	7	T _z	R _x , R _y	Ir , R

D _{5h}	E	2C ₅	2C ₅ ²	5C ₂	σ _h	2S ₅	2S ₅ ³	5σ _v	n _T	n _R	n _Q	Actividad
A' ₁	1	1	1	1	1	1	1	1			2	R
A' ₂	1	1	1	-1	1	1	1	-1		R _y	1	Inactivas
E' ₁	2	φ	ψ	0	2	φ	ψ	0	T _x , T _z		3	Ir
E' ₂	2	ψ	φ	0	2	ψ	φ	0			4	R
A'' ₁	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1			0	Inactivas
A'' ₂	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	T _y		1	Ir
E'' ₁	2	φ	ψ	0	-2	-φ	-ψ	0		R _x , R _z	1	R
E'' ₂	2	ψ	φ	0	-2	-ψ	-φ	0			2	Inactivas

$$\phi = 2\cos 72^\circ$$

$$\psi = 2\cos 144^\circ$$

Cuando sólo existe un plano de simetría, como en el caso de los derivados asimétricos, las especies simétricas respecto de este plano se designan como "primas" (A', en nuestro caso), y las antisimétricas como "dobles primas" (A'', en nuestro caso). Las representaciones bidimensionales, se designan por E. 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.

Por todo lo anteriormente expuesto, y teniendo en cuenta la tabla 6, la estructura de la representación del pirrol y de sus derivados deuterados simétricos es: $9A_1 + 8B_1 + 3A_2 + 4B_2$. La de los derivados asimétricos (tabla 7): $17A' + 7A''$.

Las bandas de combinaciones y sobretonos del grupo C_{2v},

pertenecen a las especies de simetría que se dan en las tablas 9 y 10.

TABLA 9

ESPECIES DE SIMETRIA DE LAS COMBINACIONES BINARIAS DEL GRUPO C_{2v}

	A_1	B_1	A_2	B_2
A_1	A_1	B_1	A_2	B_2
B_1		A_1	B_2	A_2
A_2			A_1	B_1
B_2				A_1

TABLA 10

ESPECIES DE SIMETRIA PARA SOBRETONOS EN EL GRUPO C_{2v}

$(A_1)^{2p} = A_1$	$(A_1)^{2p+1} = A_1$
$(B_1)^{2p} = A_1$	$(B_1)^{2p+1} = B_1$
$(A_2)^{2p} = A_1$	$(A_2)^{2p+1} = A_2$
$(B_2)^{2p} = A_1$	$(B_2)^{2p+1} = B_2$

Para el grupo C_s se cumple que las condiciones de la misma especie son A' , y las de especies distintas son A'' .

Las consideraciones de simetría, permiten además conocer (como ya hemos resumido en las tablas 6, 7 y 8), qué espe-

cies están permitidas y cuáles prohibidas, en el espectro infrarrojo o Raman.

En las fórmulas |34| y |35| de I.B., vimos que las intensidades de las líneas espectrales, dependían de las integrales:

$$R^{ml} = \int \psi_m^* \hat{R} \psi_l d\tau$$

en donde hemos representado por \hat{R} , el operador momento dipolar, para los espectros de dipolo eléctrico, o el de la polarizabilidad, en el caso Raman. Cuando esta integral es igual a cero, la transición correspondiente entre los niveles m y l , se dice que es prohibida, y la línea que originaría dicha transición no aparece en el espectro.

Las reglas de selección, expresan las condiciones bajo las cuales estas integrales pueden ser distintas de cero, y estas condiciones, como hemos dicho anteriormente, pueden deducirse a partir de las consideraciones de simetría.

Las propiedades de simetría de las funciones de onda, y de las componentes del momento eléctrico, y de la polarizabilidad, son ampliamente debatidas en (8). El comportamiento de las funciones de onda, frente a las operaciones de simetría, es idéntico al de las coordenadas normales correspondientes. En cuanto al momento eléctrico, sus propiedades de simetría son inmediatas, de la misma definición, y puede deducirse que las propiedades de transformación del momento eléctrico, por las operaciones de simetría de la molécula, son las mismas que las de las traslaciones, propiedades que se incluyen normalmente en las tablas de caracteres de los

grupos. En cuanto a las propiedades de transformación de las componentes del tensor de polarizabilidad, α , se deduce igualmente (véase, por ejemplo, (2), pág. 359), que se transforman como los productos de las coordenadas correspondientes.

Resumiendo: En el grupo C_{2v} , serán activas en infrarrojo las vibraciones normales pertenecientes a las especies A_1 , B_1 y B_2 (pues a estas especies pertenecen, respectivamente, las traslaciones T_z , T_x y T_y), siendo prohibidas las vibraciones normales de la especie A_2 . Todas las vibraciones son activas en Raman, siendo polarizadas, en cambio, sólo las vibraciones de la especie totalmente simétrica, es decir, las de la especie A_1 .

En el grupo C_s , como puede deducirse de la tabla 7, son activas, en ambos tipos de espectros, todas las vibraciones normales.

En el grupo D_{5h} , sólo serán activas en infrarrojo, las vibraciones que pertenezcan a las especies E'_1 y A''_2 , y en el espectro Raman, las de las especies A'_1 , E'_2 y E''_1 . Las vibraciones pertenecientes a las especies A'_2 , A''_1 y E''_2 , son inactivas en ambos espectros.

Aunque estas reglas de selección son de carácter riguroso, sin embargo, en el caso de líquidos, sólidos y a veces, también en gases, el efecto del campo intermolecular, puede originar modificaciones de simetría, que dan lugar a que aparezcan en el espectro vibraciones que teóricamente suponíamos prohibidas. Por otra parte, muchas veces, la intensidad de las

bandas de absorción correspondientes a vibraciones permitidas teóricamente, es tan débil, que las bandas resultan prácticamente indetectables, por lo que a pesar de la gran ayuda que significa la consideración de la simetría de una molécula, a la hora de la asignación de frecuencias, ésta sigue siendo un problema complicado.

Estas consideraciones, sobre la simetría de las vibraciones normales, permiten también predecir, el tipo de contorno de las bandas de vibración-rotación, en moléculas en las que no es posible resolver la estructura fina de estas bandas. El cambio simultáneo en los estados de vibración y rotación, origina una banda, cuya estructura está determinada, en principio, por los momentos de inercia de la molécula, las propiedades de simetría de la misma, y la dirección del cambio del momento eléctrico con relación a los elementos de simetría de la molécula. El tratamiento cuántico de esta cuestión, puede verse en (41), (42) y (39).

En nuestro problema concreto, las bandas en fase de vapor del pirrol y de sus derivados deuterados simétricos, han sido clasificadas, de acuerdo con su contorno de vibración-rotación, en bandas de tipo A, B y C, según la terminología comúnmente aceptada de Badger y Zumwalt (43). Las bandas de tipo A se originan, cuando la molécula vibra de modo que el cambio del momento dipolar es paralelo al momento de inercia principal-menor de la misma. Las bandas de tipo B y C corresponden a vibraciones de la molécula, en las cuales el cambio del momento dipolar es paralelo al momento de inercia principal-medio, I_B ,

o mayor, I_c , respectivamente.

En la tabla 11 se dan los momentos principales de inercia del pirrol y derivados deuterados, que se han calculado mediante el programa VIBANC, que se menciona más detalladamente en III.A.3.

Obsérvese, en la citada tabla, que por ser casi iguales los momentos principales de inercia menor y medio del pirrol, la simple deuteración en alguna de las posiciones de la molécula, conduce a un cambio de 90° en la posición de los mismos, lo que equivale a que bandas de la misma especie, en dos derivados distintos, tengan contornos de vibración-rotación de distinto tipo, como ocurre, por poner un ejemplo concreto, en el pirrol- D_4 con respecto al pirrol, pirrol-ND, pirrol- D_5 , etc.

Las bandas de tipo A, es decir, las de la especie A_1 en el pirrol, pirrol-ND y pirrol- D_5 , y B_1 , en pirrol- D_4 , presentan dos ramas P y R, y una débil rama Q, un poco más intensa que las P y R, con una separación entre los submáximos P y R, de 22,1, 24,6, 20 y 23,1 cm^{-1} respectivamente, según Orza (8).

Las bandas de tipo B, es decir, las de la especie B_1 en el pirrol, pirrol-ND y pirrol- D_5 , y A_1 en el pirrol- D_4 , carecen de rama Q, por ser inactiva, existiendo dos máximos alrededor del centro de la banda, separados unos 5,8-5,5 cm^{-1} , y superpuestos a un fondo semejante a las ramas P y R del tipo A, que tendrán sus máximos separados 22,1, 23, 20 y 21,5 cm^{-1} , respectivamente.

MOMENTOS PRINCIPALES DE INERCIA DEL PIRROL Y DERIVADOS DEUTERADOS

	I_A	I_B	I_C
Pirrol	54.8888302	56.1485348	111.0373650
Pirrol-ND	54.8888288	60.5925474	115.4813776
Pirrol-D ₄	67.5499678	64.0932131	131.6431808
Pirrol-D ₅	67.5499668	68.6709604	136.2209282
Pirrol-2-5-D ₂ -ND	63.8395815	57.2771077	121.1166897
Pirrol-2-5-D ₂	63.8395805	61.6305003	125.4700823
Pirrol-3-4-D ₂	58.5992155	62.7982111	121.3974276
Pirrol-3-4-D ₂ -ND	58.5992174	67.4728136	126.0720301
Pirrol-2D	55.9638915	60.0552945	116.0191898
Pirrol-2D-ND	58.4341264	61.9839482	120.4180746
Pirrol-3D	55.2673321	60.9717913	116.2391253
Pirrol-3D-ND	55.9339595	64.8658333	120.7997971
Pirrol-2-3-D ₂	59.6246638	61.5556550	121.1803207
Pirrol-2-3-D ₂ -ND	60.8061757	64.8892441	125.6954212
Pirrol-2-4-D ₂	56.4941368	64.8541384	121.3482761
Pirrol-2-4-D ₂ -ND	58.4641190	67.3968420	125.8609638
Pirrol-2-3-4-D ₃	61.5160785	64.9492388	126.4653215
Pirrol-2-3-4-D ₃ -ND	62.5284100	68.5631762	131.0915890
Pirrol-2-3-5-D ₃	59.6786985	66.7235365	126.4022369
Pirrol-2-3-5-D ₃ -ND	62.8685784	68.0004940	130.8690777

Por último, el contorno de las bandas de tipo C, es decir, las de la especie B_2 en todos los derivados simétricos, es semejante al de las de tipo A, si bien, la rama Q es mucho más prominente, y la separación entre los submáximos mayor, unos $33,6 \text{ cm}^{-1}$ para el pirrol, $33,2 \text{ cm}^{-1}$ para el pirrol-ND, $30,3 \text{ cm}^{-1}$ para el pirrol- D_5 , y $31,3 \text{ cm}^{-1}$ para el pirrol- D_4 . La figura 30 ilustra la forma aproximada que se puede esperar para las bandas A, B y C, de acuerdo con lo anteriormente expuesto.

Como última consideración de este apartado diremos que si bien los desplazamientos relativos de los átomos, en un modo normal de vibración, dependen, en general, de las masas atómicas y de la función potencial de la molécula, y por tanto, su conocimiento detallado requiere la resolución de la ecuación secular expuesta en el capítulo I, y la determinación de los coeficientes l_{ik} que determinan las amplitudes relativas de vibración de los átomos, en un modo normal dado, las consideraciones de simetría permiten prever, y en algunos casos, incluso, proponer formas de vibración aproximadas. Las consideraciones de simetría permiten establecer algunas restricciones con respecto a la forma de vibración. Es posible distinguir entre vibraciones en el plano y fuera del plano. Por otra parte, dentro de cada especie de simetría, las diversas vibraciones han de ser simétricas o antisimétricas con respecto a los elementos de simetría de la molécula en reposo, en forma distinta para las distintas especies. La molécula, en conjunto no ha de trasladarse, ni ha de girar, etc.. Todas estas reflexiones, conducen, como indicamos anteriormente, a proponer

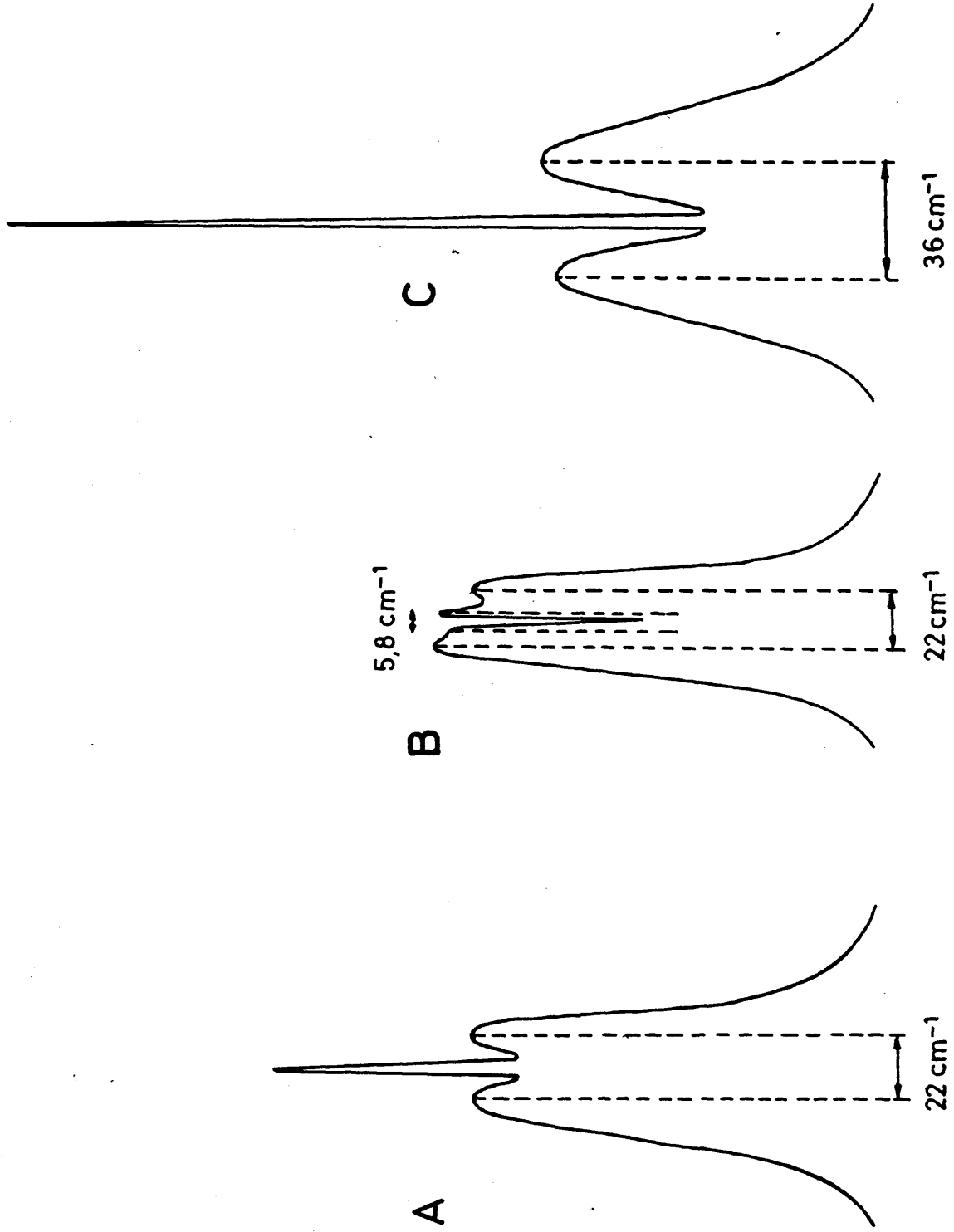


Figura 30. Tipos de contornos de las bandas infrarrojas del pirrol vapor

formas de vibración aproximadas. Estas formas, como se podrá comprobar al tratar la discusión de la asignación, en este mismo capítulo, a veces deciden la asignación o no de una frecuencia de vibración a un modo dado. Por todo esto, incluimos aquí el esquema de formas de vibración aproximadas, propuestas para el pirrol por Lord y Miller (14), figura 31, y el deducido por Orza (8), partiendo de las formas de vibración correspondientes a la "molécula" C_5H_5 , fig. 32, junto a tab. 45.

III.A.2. REGLAS ISOTOPICAS

La sustitución isotópica, en una molécula, de uno o varios de sus átomos, altera todas las propiedades físicas que dependen de la masa, tales como los momentos de inercia, las frecuencias de vibración y rotación, etc., mientras que no modifica, en cambio, las que dependen de la estructura electrónica, tales como las distancias interatómicas, las constantes de fuerza, etc., ya que ésta, es prácticamente la misma en ambos casos.

El cambio de las propiedades másicas, será tanto más acusado, cuanto mayor sea la diferencia relativa, entre la masa del isótopo, y del átomo sustituido.

La sustitución isotópica más habitual consiste en el cambio de un hidrógeno por un deuterio. Este efecto isotópico se traduce, para una vibración fundamental constituida exclusivamente por tensiones C-H ó N-H, como en nuestro caso, en una reducción de la frecuencia de vibración, en un factor de $2^{\frac{1}{2}}$. Si la vibración, en cambio, no es una vibración de

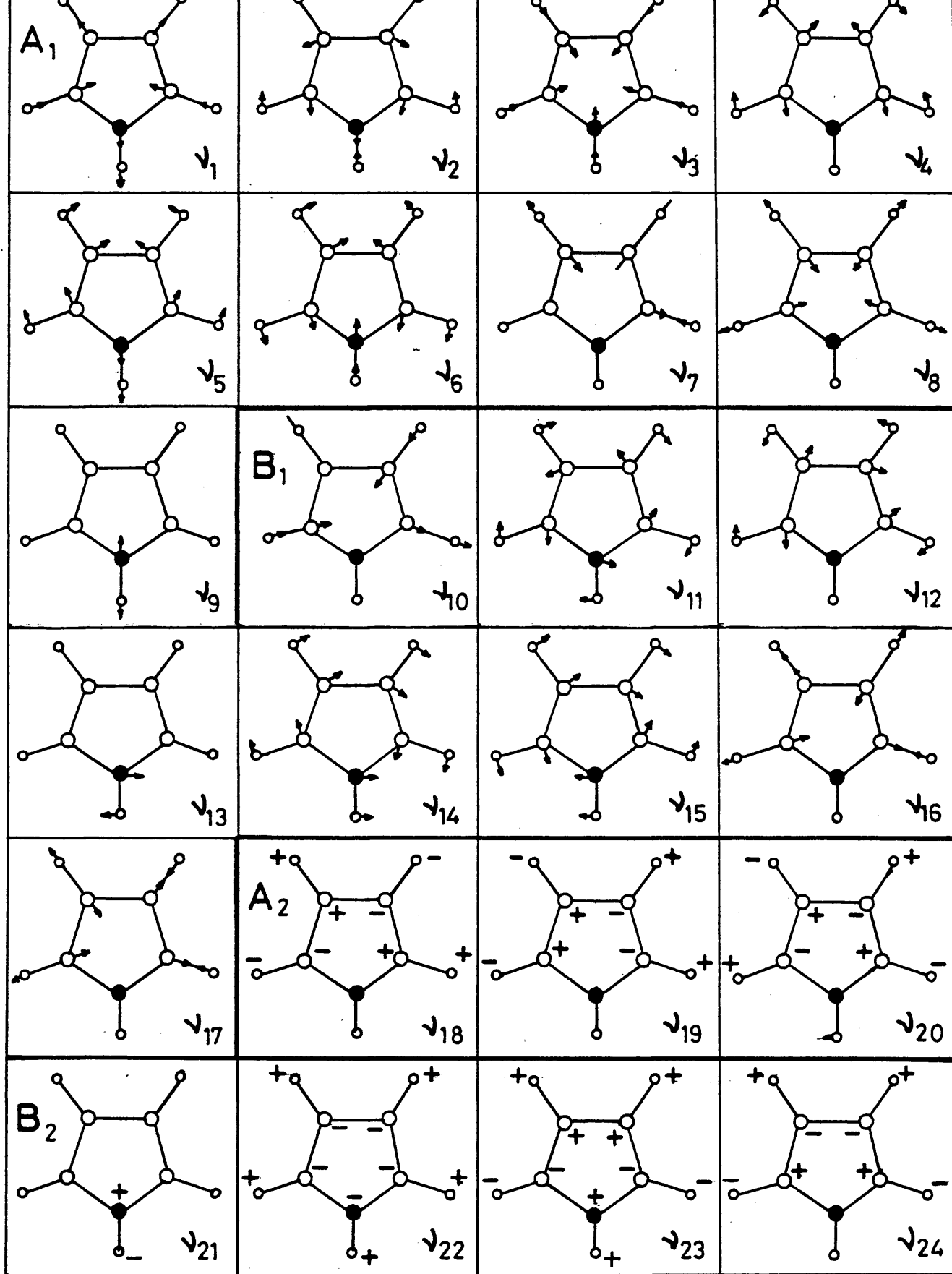


Figura 31. Modos de vibración aproximados del pirrol, según Lord y Miller

tensión "pura", C-H ó N-H, sino que incluye otros elementos de distorsión, tales como tensiones, flexiones y torsiones de enlace entre otros átomos, el valor del corrimiento espectral que se observe, nos indicará el grado de participación, en dicha vibración, de los enlaces anteriormente citados, lo que facilita, como veremos en el correspondiente apartado, la asignación de las frecuencias observadas, a los modos normales de vibración.

En general, los corrimientos espectrales, tienen que cumplir ciertas relaciones, previsibles teóricamente, llamadas reglas isotópicas. Estas, a veces, son un gran medio de ayuda para identificar, en los espectros de los diferentes derivados isotópicos de una molécula, conjuntos de frecuencias de una especie de simetría dada, lo que permite establecer la asignación buscada, con una gran seguridad.

Las reglas isotópicas, de las cuales se ha hecho un uso más frecuente en el presente trabajo, son:

REGLA CUALITATIVA DE RAYLEIGH: Al aumentar, por efecto de la sustitución isotópica, la masa de la molécula, cada una de las frecuencias de vibración de una especie de simetría determinada, deberán mantenerse constantes, o decrecer.

REGLA DEL PRODUCTO, DE REDDLICH Y TELLER (44): Esta regla establece que la razón de los productos de las frecuencias de cada especie de simetría, entre los derivados isotópicos, es una constante que depende sólo de las masas de los átomos sustituídos, y de los momentos de inercia de las dos moléculas.

Estas razones, teóricamente, se calculan mediante la ecuación:

$$\prod_{K=1}^{K=N} (v_p/v_{pD}) = \left| (m_D/m_H)^n (M_P/M_{PD})^t (I_{XP}/I_{XPD})^{r_x} (I_{YP}/I_{YPD})^{r_y} (I_{ZP}/I_{ZPD})^{r_z} \right|^{\frac{1}{2}}$$

donde N=número de frecuencias de la molécula de la especie de simetría E.

m_D/m_H , la relación de masas deuterio-hidrógeno.

M_P/M_{PD} , la relación de masas moleculares pirrol-pirrol deuterado,

I_{XP}/I_{XPD} , la relación de momentos de inercia respecto del eje X del pirrol-pirrol deuterado.

I_{YP}/I_{YPD} , la misma relación anterior, respecto del eje Y, y

I_{ZP}/I_{ZPD} , respecto del eje Z.

Los exponentes tienen la significación siguiente:

n es la suma del número de grados de libertad de vibración de cada uno de los átomos sustituidos que pertenecen a la especie E; t el número de grados de libertad de traslación que la molécula posee en esa especie, y r_x , r_y y r_z , los grados de libertad de rotación de la molécula respecto al eje X, Y o Z, en la especie considerada.

En las tablas 12 y 13 se dan los productos, calculados por especies, de las frecuencias del pirrol y derivados deuterados simétricos, y los de los derivados deuterados asimétricos, respectivamente.

TABLA 12

π.Especies Compuesto	$\pi A_1 \cdot 10^{-22}$	$\pi B_1 \cdot 10^{-19}$	$\pi A_2 \cdot 10^{-2}$	$\pi B_2 \cdot 10^{-5}$	$\pi A_1 \cdot B_1 \cdot 10^{-48}$	$\pi A_2 \cdot B_2 \cdot 10^{-13}$
Pirrol	7919784	2813281	3702905	1633840	2228058	6049954
P-ND	5644260	2044554	3702905	1209420	1154000	4478369
P D ₄	2041495	0789743	2055300	0899124	0161226	1847970
P D ₅	1454601	0574539	2055300	0663251	0083572	1363179
P-2-5-D ₂	4021341	1492241	2824540	1184738	0600081	3346339
P-2-5-D ₂ -ND	2865730	1082111	2824540	0875412	0310104	2472636
P-3-4-D ₂	4022212	1493731	2705742	1240508	0600810	3356495
P-3-4-D ₂ -ND	2865723	1083743	2705742	0915995	0310571	2478446

TABLA 13

π .Especies Compuestos	$\pi(A') \cdot 10^{-48}$	$\pi(A'') \cdot 10^{-13}$
P-2-D (con N-H)	1156609	4501214
P-2-D (con N-D)	598349	3329796
P-3-D (con N-H)	1157746	4507133
P-3-D (con N-D)	599297	3332658
P-2-3-D ₂ (con N-H)	600253	3351895
P-2-3-D ₂ (con N-D)	310352	2476312
P-2-4-D ₂ (con N-H)	600651	3349001
P-2-4-D ₂ (con N-D)	310561	2474696
P-2-3-4-D ₃ (con N-H)	311294	2491817
P-2-3-4-D ₃ (con N-D)	1608731	1838951
P-2-3-5-D ₃ (con N-H)	311226	2487643
P-2-3-5-D ₃ (con N-D)	160734	1836323

En las tablas 14 a 34, las razones de la regla del producto de cada uno de los compuestos estudiados en este trabajo, con respecto al resto de ellos.

REGLA ISOTOPICA COMPLETA DE BRODERSEN Y LANGSET (45,46): Establece, para nuestro caso particular, que dadas las frecuencias de las especies A_1 y B_1 , o A_2 y B_2 , de los derivados isotópicos de simetría C_{2v} , son calculables todas las frecuencias A' o A'' , del derivado "intermedio" de simetría C_s correspondiente. Las ternas de derivados deuterados del pirrol, relacionados por esta regla son las siguientes:

Pirrol	Pirrol-2-D	Pirrol-2-5-D ₂
Pirrol	Pirrol-3-D	Pirrol-3-4-D ₂
Pirrol-ND	Pirrol-2-D-ND	Pirrol-2-5-D ₂ -ND
Pirrol-ND	Pirrol-3-D-ND	Pirrol-3-4-D ₂ -ND
Pirrol-D ₄	Pirrol-2-3-5-D ₃	Pirrol-2-5-D ₂
Pirrol-D ₄	Pirrol-2-3-4-D ₃	Pirrol-3-4-D ₂
Pirrol-D ₅	Pirrol-2-3-5-D ₃ -ND	Pirrol-2-5-D ₂ -ND
Pirrol-D ₅	Pirrol-2-3-4-D ₃ -ND	Pirrol-3-4-D ₂ -ND

Esta regla constituye un gran medio de ayuda para establecer la asignación de frecuencias, ya que, sólo si se parte de una asignación correcta de las frecuencias de los compuestos extremos de cada terna, las frecuencias calculadas para el compuesto intermedio, estarán de acuerdo con las experimentales. Por ello, cuando esto ocurre, sirve para confirmar la bondad de la asignación propuesta.

Aunque la aplicación de la regla isotópica completa, nos llevó a la elaboración de un programa de cálculo, en algunos

TABLA 14

$\frac{\pi \text{ Pirrol}}{\pi X} \backslash \nu$	A_1/A_1	B_1/B_1	A_2/A_2	B_2/B_2
Pirrol/P-N-D	1,4032	1,3760	1	1,3509
Pirrol/PD ₄	3,8794	3,5623	1,8016	1,8171
Pirrol/PD ₅	5,4446	4,8966	1,8016	2,4634
Pirrol/P-2-5-D ₂	1,9694	1,8853	1,3110	1,3791
Pirrol/P-2-5-D ₂ -ND	2,7636	2,5998	1,3110	1,8664
Pirrol/P-3-4-D ₂	1,9690	1,8834	1,3685	1,3171
Pirrol/P-3-4-D ₂ -ND	2,7636	2,5959	1,3685	1,7837

TABLA 15

$\frac{\pi \text{ P-ND}}{\pi X} \backslash \nu$	A_1/A_1	B_1/B_1	A_2/A_2	B_2/B_2
P-ND/PD ₄	2,7648	2,5889	1,8016	1,3451
P-ND/PD ₅	3,8803	3,5586	1,8016	1,8235
P-ND/P-2-5-D ₂	1,4036	1,3701	1,3110	1,0208
P-ND/P-2-5-D ₂ -ND	1,9696	1,8894	1,3110	1,3815
P-ND/P-3-4-D ₂	1,4033	1,3688	1,3685	0,9749
P-ND/P-3-4-D ₂ -ND	1,9696	1,8866	1,3685	1,3203

TABLA 16

$PD_4/\text{simétricos}$	$\pi A_1/\pi A_1$	$\pi B_1/\pi B_1$	$\pi A_2/\pi A_2$	$\pi B_2/\pi B_2$
PD_4/PD_5	1,4035	1,3746	1	1,3556
$PD_4/P-2-5-D_2$	0,5077	0,5292	0,7277	0,7589
$PD_4/P-2-5-D_2-ND$	0,7124	0,7298	0,7277	1,0271
$PD_4/P-3-4-D_2$	0,5076	0,5287	0,7596	0,7248
$PD_4/P-3-4-D_2-ND$	0,7124	0,7287	0,7596	0,9816

TABLA 17

$PD_5/\text{simétricos}$	$\pi A_1/\pi A_1$	$\pi B_1/\pi B_1$	$\pi A_2/\pi A_2$	$\pi B_2/\pi B_2$
$PD_5/P-2-5-D_2$	0,3617	0,3850	0,7277	0,5598
$PD_5/P-2-5-D_2-ND$	0,5076	0,5309	0,7277	0,7576
$PD_5/P-3-4-D_2$	0,3616	0,3846	0,7596	0,5347
$PD_5/P-3-4-D_2-ND$	0,5076	0,5301	0,7596	0,7241

TABLA 18

P-2-5-D ₂ /simétricos	$\pi A_1/\pi A_1$	$\pi B_1/\pi B_1$	$\pi A_2/\pi A_2$	$\pi B_2/\pi B_2$
P-2-5-D ₂ /P-2-5-D ₂ -ND	1,4033	1,3790	1	1,3533
P-2-5-D ₂ /P-3-4-D ₂	0,9998	0,9990	1,0439	0,9550
P-2-5-D ₂ /P-3-4-D ₂ -ND	1,4033	1,3769	1,0439	1,2934

TABLA 19

P-2-5-D ₂ -ND/simétricos	$\pi A_1/\pi A_1$	$\pi B_1/\pi B_1$	$\pi A_2/\pi A_2$	$\pi B_2/\pi B_2$
P-2-5-D ₂ -ND/P-3-4-D ₂	0,7125	0,7244	1,0439	0,7057
P-2-5-D ₂ -ND/P-3-4-D ₂ -ND	1,0000	0,9985	1,0439	0,9557

TABLA 20

P _{3-4-D₂} /simétricos	$\pi A_1/\pi A_1$	$\pi B_1/\pi B_1$	$\pi A_2/\pi A_2$	$\pi B_2/\pi B_2$
P-3-4-D ₂ /P-3-4-D ₂ -ND	1,4036	1,3783	1	1,3543

TABLA 21

Pirrol Asimétricos	$\pi(A_1 B_1)$		$\pi(A_2 B_2)$	
	$\pi A'$	$\pi A''$	$\pi A'$	$\pi A''$
Pirrol/2-D(NH)	1,9264	1,3441		
Pirrol/2-D(ND)	3,7237	1,8169		
Pirrol/3-D(NH)	1,9245	1,3423		
Pirrol/3-D(ND)	3,7178	1,8154		
Pirrol/2-3(NH)	3,7119	1,8049		
Pirrol/2-3(ND)	7,1791	2,4431		
Pirrol/2-4(NH)	3,7094	1,8065		
Pirrol/2-4(ND)	7,1743	2,4447		
Pirrol/2-3-4(NH)	7,1574	2,4279		
Pirrol/2-3-4(ND)	3,8498	3,2899		
Pirrol/2-3-5(NH)	7,1601	2,4320		
Pirrol/2-3-5(ND)	3,8617	3,2946		

TABLA 22

P-ND Asimétricos	$\pi(A_1 B_1)$		$\pi(A_2 B_2)$	
	$\pi A'$	$\pi A''$	$\pi A'$	$\pi A''$
P-ND/2-D(NH)	0,9977	0,9949		
P-ND/2-D(ND)	1,9286	1,3449		
P-ND/3-D(NH)	0,9968	0,9936		
P-ND/3-D(ND)	1,9256	1,3438		
P-ND/2-3(NH)	1,9225	1,3361		
P-ND/2-3(ND)	3,7184	1,8085		
P-ND/2-4(NH)	1,9212	1,3372		
P-ND/2-4(ND)	3,7159	1,8097		
P-ND/2-3-4(NH)	3,7071	1,7972		
P-ND/2-3-4(ND)	7,1734	2,4353		
P-ND/2-3-5(NH)	3,7085	1,8002		
P-ND/2-3-5(ND)	7,1795	2,4388		

TABLA 23

PD_4	$\frac{\pi(A_1 B_1)}{\pi A'}$	$\frac{\pi(A_2 B_2)}{\pi A''}$
Asimétricos		
$PD_4/2-D(NH)$	0,1394	0,4105
$PD_4/2-D(ND)$	0,2695	0,5550
$PD_4/3-D(NH)$	0,1393	0,4100
$PD_4/3-D(ND)$	0,2690	0,5545
$PD_4/2-3(NH)$	0,2686	0,5513
$PD_4/2-3(ND)$	0,5195	0,7463
$PD_4/2-4(NH)$	0,2684	0,5518
$PD_4/2-4(ND)$	0,5191	0,7467
$PD_4/2-3-4(NH)$	0,5179	0,7416
$PD_4/2-3-4(ND)$	1,0022	1,0049
$PD_4/2-3-5(NH)$	0,5180	0,7429
$PD_4/2-3-5(ND)$	1,0031	1,0063

TABLA 24

PD_5	$\frac{\pi(A_1 B_1)}{\pi A'}$	$\frac{\pi(A_2 B_2)}{\pi A''}$
Asimétricos		
$PD_5/2-D(NH)$	0,0722	0,3028
$PD_5/2-D(ND)$	0,1397	0,4094
$PD_5/3-D(NH)$	0,0722	0,3024
$PD_5/3-D(ND)$	0,1395	0,4090
$PD_5/2-3(NH)$	0,1392	0,4067
$PD_5/2-3(ND)$	0,2693	0,5505
$PD_5/2-4(NH)$	0,1391	0,4070
$PD_5/2-4(ND)$	0,2691	0,5508
$PD_5/2-3-4(NH)$	0,2685	0,5471
$PD_5/2-3-4(ND)$	0,5195	0,7413
$PD_5/2-3-5(NH)$	0,2685	0,5480
$PD_5/2-3-5(ND)$	0,5199	0,7423

TABLA 25

TABLA 26

$P-2-5-D_2$ Asimétricos	$\frac{\pi(A_1 B_1)}{\pi A'}$	$\frac{\pi(A_2 B_2)}{\pi A''}$	$P-2-5-D_2$ -ND Asimétricos	$\frac{\pi(A_1 B_1)}{\pi A'}$	$\frac{\pi(A_2 B_2)}{\pi A''}$
$P-2-5-D_2/2-D(NH)$	0,5188	0,7434	$P-2-5-D_2-ND/2-D(NH)$	0,2681	0,5493
$P-2-5-D_2/2-D(ND)$	1,0029	1,0050	$P-2-5-D_2-ND/2-D(ND)$	0,5183	0,7426
$P-2-5-D_2/3-D(NH)$	0,5183	0,7425	$P-2-5-D_2-ND/3-D(NH)$	0,2679	0,5486
$P-2-5-D_2/3-D(ND)$	1,0013	1,0041	$P-2-5-D_2-ND/3-D(ND)$	0,5174	0,7419
$P-2-5-D_2/2-3(NH)$	0,9997	0,9983	$P-2-5-D_2-ND/2-3(NH)$	0,5166	0,7377
$P-2-5-D_2/2-3(ND)$	1,9212	1,3513	$P-2-5-D_2-ND/2-3(ND)$	0,9992	0,9985
$P-2-5-D_2/2-4(NH)$	0,9991	1,0019	$P-2-5-D_2-ND/2-4(NH)$	0,5163	0,7383
$P-2-5-D_2/2-4(ND)$	1,9322	1,3522	$P-2-5-D_2-ND/2-4(ND)$	0,9985	0,9992
$P-2-5-D_2/2-3-4(NH)$	1,9277	1,3429	$P-2-5-D_2-ND/2-3-4(NH)$	0,9962	0,9923
$P-2-5-D_2/2-3-4(ND)$	3,7302	1,8197	$P-2-5-D_2-ND/2-3-4(ND)$	1,9276	1,3446
$P-2-5-D_2/2-3-5(NH)$	1,9281	1,3452	$P-2-5-D_2-ND/2-3-5(NH)$	0,9964	0,9940
$P-2-5-D_2/2-3-5(ND)$	3,7334	1,8223	$P-2-5-D_2-ND/2-3-5(ND)$	1,9293	1,3465

TABLA 27

$P-3-4-D_2$ Asimétricos	$\frac{\pi(A_1 B_1)}{\pi A'}$	$\pi(A_2 B_2)$ $\frac{\pi A''}{\pi A''}$
P-3-4-D ₂ /2-D (NH)	0,5195	0,7457
P-3-4-D ₂ /2-D (ND)	1,0041	1,0080
P-3-4-D ₂ /3-D (NH)	0,5189	0,7447
P-3-4-D ₂ /3-D (ND)	1,0025	1,0072
P-3-4-D ₂ /2-3 (NH)	1,0009	1,0014
P-3-4-D ₂ /2-3 (ND)	1,9359	1,3554
P-3-4-D ₂ /2-4 (NH)	1,0003	1,0022
P-3-4-D ₂ /2-4 (ND)	1,9346	1,3563
P-3-4-D ₂ /2-3-4 (NH)	1,9300	1,3470
P-3-4-D ₂ /2-3-4 (ND)	3,7347	1,8252
P-3-4-D ₂ /2-3-5 (NH)	1,9305	1,3493
P-3-4-D ₂ /2-3-5 (ND)	3,7379	1,8278

TABLA 28

$P-3-4-D_2$ -ND Asimétricos	$\frac{\pi(A_1 B_1)}{\pi A'}$	$\pi(A_2 B_2)$ $\frac{\pi A''}{\pi A''}$
P-3-4-D ₂ -ND/2-D (NH)	0,2685	0,5506
P-3-4-D ₂ -ND/2-D (ND)	0,5190	0,7443
P-3-4-D ₂ -ND/3-D (NH)	0,2683	0,5499
P-3-4-D ₂ -ND/3-D (ND)	0,5182	0,7437
P-3-4-D ₂ -ND/2-3 (NH)	0,5174	0,7394
P-3-4-D ₂ -ND/2-3 (ND)	1,0007	1,0009
P-3-4-D ₂ -ND/2-4 (NH)	0,5171	0,7401
P-3-4-D ₂ -ND/2-4 (ND)	1,0000	1,0015
P-3-4-D ₂ -ND/2-3-4 (NH)	0,9977	0,9946
P-3-4-D ₂ -ND/2-3-4 (ND)	1,9305	1,3477
P-3-4-D ₂ -ND/2-3-5 (NH)	0,9979	0,9963
P-3-4-D ₂ -ND/2-3-5 (ND)	1,9322	1,3497

TABLA 29

$P-2-D$ Asimétricos	$\frac{\pi A'}{\pi A''}$	$\frac{\pi A''}{\pi A''}$
$P-2-D(NH)/2-D(ND)$	1,9330	1,3518
$P-2-D(NH)/3-D(NH)$	0,9990	0,9987
$P-2-D(NH)/3-D(ND)$	1,9299	1,3506
$P-2-D(NH)/2-3(NH)$	1,9269	1,3429
$P-2-D(NH)/2-3(ND)$	3,7268	1,8177
$P-2-D(NH)/2-4(NH)$	1,9256	1,3440
$P-2-D(NH)/2-4(ND)$	3,7243	1,8189
$P-2-D(NH)/2-3-4(NH)$	3,7155	1,8064
$P-2-D(NH)/2-3-4(ND)$	7,1896	2,4477
$P-2-D(NH)/2-3-5(NH)$	3,7163	1,8094
$P-2-D(NH)/2-3-5(ND)$	7,1958	2,4512

TABLA 30

$P-2-D-ND$ Asimétricos	$\frac{\pi A'}{\pi A''}$	$\frac{\pi A''}{\pi A''}$
$P-2-D-ND/3-D(NH)$	0,5168	0,7388
$P-2-D-ND/3-D(ND)$	0,9984	0,9991
$P-2-D-ND/2-3(NH)$	0,9968	0,9934
$P-2-D-ND/2-3(ND)$	1,9280	1,3447
$P-2-D-ND/2-4(NH)$	0,9962	0,9943
$P-2-D-ND/2-4(ND)$	1,9267	1,3455
$P-2-D-ND/2-3-4(NH)$	1,9221	1,3363
$P-2-D-ND/2-3-4(ND)$	3,7194	1,8107
$P-2-D-ND/2-3-5(NH)$	1,9226	1,3385
$P-2-D-ND/2-3-5(ND)$	3,7226	1,8133

TABLA 31

P-3-D Asimétricos	$\frac{\pi A'}{\pi A}$	$\frac{\pi A''}{\pi A}$
3-D (NH) / 3-D (ND)	1,9318	1,3524
3-D (NH) / 2-3 (NH)	1,9288	1,3447
3-D (NH) / 2-3 (ND)	3,7304	1,8201
3-D (NH) / 2-4 (NH)	1,9275	1,3458
3-D (NH) / 2-4 (ND)	3,7279	1,8213
3-D (NH) / 2-3-4 (NH)	3,7191	1,8088
3-D (NH) / 2-3-4 (ND)	7,1966	2,4509
3-D (NH) / 2-3-5 (NH)	3,7200	1,8118
3-D (NH) / 2-3-5 (ND)	7,2028	2,4544

TABLA 32

P-3-D-ND Asimétricos	$\frac{\pi A'}{\pi A}$	$\frac{\pi A''}{\pi A}$
3-D (ND) / 2-3 (NH)	0,9984	0,9943
3-D (ND) / 2-3 (ND)	1,9310	1,3458
3-D (ND) / 2-4 (NH)	0,9977	0,9951
3-D (ND) / 2-4 (ND)	1,9297	1,3467
3-D (ND) / 2-3-4 (NH)	1,9252	1,3374
3-D (ND) / 2-3-4 (ND)	3,7253	1,8123
3-D (ND) / 2-3-5 (NH)	1,9256	1,3397
3-D (ND) / 2-3-5 (ND)	3,7285	1,8149

TABLA 34

$\frac{P-2-3(ND)}{Asimétricos}$	$\frac{\pi A'}{\pi A''}$	$\frac{\pi A''}{\pi A'}$
2-3 (ND) / 2-4-NH	0,5167	0,7394
2-3 (ND) / 2-4-ND	0,9993	1,0007
2-3 (ND) / 2-3-4-NH	0,9970	0,9938
2-3 (ND) / 2-3-4-ND	1,9292	1,3466
2-3 (ND) / 2-3-5-NH	0,9972	0,9954
2-3 (ND) / 2-3-5-ND	1,9308	1,3485

TABLA 33

$\frac{P-2-3(NH)}{Asimétricos}$	$\frac{\pi A'}{\pi A''}$	$\frac{\pi A''}{\pi A'}$
2-3 (NH) / 2-3 (ND)	1,9341	1,3536
2-3 (NH) / 2-4 (NH)	0,9993	1,0009
2-3 (NH) / 2-4 (ND)	1,9328	1,3545
2-3 (NH) / 2-3-4 (NH)	1,9283	1,3452
2-3 (NH) / 2-3-4 (ND)	3,7312	1,8227
2-3 (NH) / 2-3-5 (NH)	1,9346	1,3474
2-3 (NH) / 2-3-5 (ND)	0,9991	1,8253

TABLA 35

$\frac{P-2-4(NH)}{Asimétricos}$	$\frac{\pi A'}{\pi A''}$	$\frac{\pi A''}{\pi A'}$
2-4 (NH) / 2-4-ND	1,9341	1,3533
2-4 (NH) / 2-3-4-NH	1,9295	1,3440
2-4 (NH) / 2-3-4-ND	3,7337	1,8211
2-4 (NH) / 2-3-5-NH	1,9300	1,3463
2-4 (NH) / 2-3-5-ND	3,7369	1,8238

TABLA 36

<u>P-2-4 (ND)</u> <u>Asimétricos</u>	$\frac{\pi A'}{\pi A'}$	$\frac{\pi A''}{\pi A''}$	$\frac{\pi A'}{\pi A'}$	$\frac{\pi A''}{\pi A''}$
2-4 (ND) / 2-3-4 (NH)	0,9976	0,9931	1,9350	1,3550
2-4 (ND) / 2-3-4 (ND)	1,9305	1,3457	1,0002	1,0017
2-4 (ND) / 2-3-5 (NH)	0,9979	0,9948	1,9367	1,3570
2-4 (ND) / 2-3-5 (ND)	1,9321	1,3476		

TABLA 37

<u>2-3-4 (NH)</u> <u>Asimétricos</u>	$\frac{\pi A'}{\pi A'}$	$\frac{\pi A''}{\pi A''}$	$\frac{\pi A'}{\pi A'}$	$\frac{\pi A''}{\pi A''}$
2-3-4 (NH) / 2-3-4 (ND)	1,9350	1,3550		
2-3-4 (NH) / 2-3-5 (NH)	1,0002	1,0017		
2-3-4 (NH) / 2-3-5 (ND)	1,9367	1,3570		

TABLA 38

<u>2-3-4 (ND)</u> <u>Asimétricos</u>	$\frac{\pi A'}{\pi A'}$	$\frac{\pi A''}{\pi A''}$	$\frac{\pi A'}{\pi A'}$	$\frac{\pi A''}{\pi A''}$
2-3-4 (ND) / 2-3-5 (NH)	0,5169	0,7392	1,9363	1,3547
2-3-4 (ND) / 2-3-5 (ND)	1,0009	1,0014		

TABLA 39

<u>2-3-5 (NH)</u> <u>Asimétricos</u>	$\frac{\pi A'}{\pi A'}$	$\frac{\pi A''}{\pi A''}$	$\frac{\pi A'}{\pi A'}$	$\frac{\pi A''}{\pi A''}$
2-3-5 (NH) / 2-3-5 (ND)	1,9363	1,3547		

casos de decisión, sobre los espectros, de la asignación de una u otra banda experimental a un compuesto determinado, nos ayudó un método de resolución gráfica de la regla anterior. Aunque ante el programa elaborado, este método es desechable por ser más laborioso, lo describimos brevemente:

La regla isotópica completa dice:

$$D_I^{HH} \cdot D_{II}^{DD} + D_{II}^{HH} \cdot D_I^{DD} = 2D^{HD}$$

donde D_I^{HH} es el determinante secular de las vibraciones de la especie I, de la molécula HH, etc..

Si aplicamos esta regla a las vibraciones fuera del plano, en nuestro caso del pirrol, tendremos:

$$D_{A_2}^{HH} \cdot D_{B_2}^{DD} + D_{B_2}^{HH} \cdot D_{A_2}^{DD} = 2D_{A''}^{HD}$$

En el pirrol, existen tres vibraciones correspondientes a la especie A_2 , como vimos en el apartado anterior, y cuatro a la especie B_2 . La regla isotópica semidesarrollada será:

$$\begin{aligned} & \left| (p-\lambda_1) (p-\lambda_2) (p-\lambda_3) \right|_{A_2}^{HH} \left| (p-\lambda_1) (p-\lambda_2) (p-\lambda_3) (p-\lambda_4) \right|_{B_2}^{DD} + \\ & + \left| (p-\lambda_1) (p-\lambda_2) (p-\lambda_3) (p-\lambda_4) \right|_{B_2}^{HH} \left| (p-\lambda_1) (p-\lambda_2) (p-\lambda_3) \right|_{A_2}^{DD} = \\ & = 2 \left| (p-\lambda_1) (p-\lambda_2) (p-\lambda_3) (p-\lambda_4) (p-\lambda_5) (p-\lambda_6) (p-\lambda_7) \right|_{A''}^{HD} \end{aligned}$$

Las siete frecuencias A'' , buscadas del compuesto HD, serán los siete valores de p , que hagan cero la primera parte de la igualdad. Gráficamente, cada uno de los sumandos del primer término de la igualdad, representa una curva que corta al eje en 7 ve-

ces. La interpretación de las dos curvas definidas por los dos sumandos, nos originará una curva resultante, cuyos cortes con el eje nos dará los respectivos valores de las frecuencias A" del compuesto intermedio. Los valores de p se pueden calcular por tanteo, limitando sus intervalos. Insistimos en que éste método lo utilizamos sólo en algunos casos concretos de decisión cualitativa entre varias frecuencias, no por menos riguroso, sino por ser más laborioso, si se utiliza para el cálculo de todas y cada una de las frecuencias de todos los derivados asimétricos.

III.A.3. CALCULO TEORICO DE LAS FRECUENCIAS DE VIBRACION

Dado que no es posible obtener puros, nada más que un número pequeño de derivados deuterados del pirrol, y que, en general, se obtienen mezclas de muchos de ellos, se comprende la complejidad de los espectros infrarrojos mostrados en II.D., y la valiosa ayuda que las frecuencias teóricas que se calculan, pueden prestar en su interpretación.

En el desarrollo de este apartado, se utilizan unos conceptos y terminología no introducidos hasta ahora, de forma suficientemente explícita, en este trabajo, y que por otra parte, decidimos no desarrollar aquí, sino en III.D. de esta memoria. Nos inclinó a esta opción el hecho de que estas consideraciones previas, están encaminadas a mostrar las herramientas de ayuda con que hemos contado para la asignación de las frecuencias fundamentales de los distintos compuestos, por lo que aquí solo haremos un breve bosquejo de como se llega a la consecución de los valores numéricos calculados de las

frecuencias de todos los posibles compuestos estudiados. Partiendo de un cierto campo de potencial, publicado por D.W. Scott (47), y después de obtenidas, por otra parte, la matriz de coeficientes de la energía cinética para cada derivado, se calcularon, todas las frecuencias de vibración de los veinte derivados estudiados.

El cálculo se basó en tres etapas fundamentales:

- Obtención de todas las matrices G.
- Transformaciones de las constantes de fuerza, en función de las coordenadas de simetría, y
- Cálculo de las frecuencias de vibración de todos los derivados.

Para llevarlo a cabo, se emplearon tres programas, que permitieron realizar los cálculos, en el ordenador IBM 7090 del Centro de Cálculo de la Universidad de Madrid. Estos programas son:

- Programa VIBANC, con el que se obtienen las matrices G de todos los derivados estudiados, a partir de las coordenadas cartesianas, las internas, y la matriz U, comunes a todos ellos, y de las masas atómicas y las especificaciones de simetría, para cada uno de ellos.
- MATRIZ F DEL PIRROL, que realiza las dos transformaciones de simetría necesarias para pasar de las coordenadas internas que emplea D.W. Scott a las de simetría utilizadas por nosotros.

- COORDENADAS CARACTERISTICAS. A partir de la matriz \underline{F} y \underline{G} de cada derivado, se realizó el cálculo de las frecuencias fundamentales de vibración, de todos los derivados deuterados.

Este programa último, al igual que el primero, ha sido concebido y puesto en funcionamiento, por el grupo de trabajo del Departamento de Estructura Molecular del Instituto Rocasolano, del C.S.I.C..

Para un conocimiento detallado de este proceso, puede consultarse (48).

La matriz \underline{F} del pirrol y derivados, en coordenadas de simetría, se dan en la tabla 40.

La matriz \underline{G} del pirrol, en estas mismas coordenadas, en la tabla 41.

Los elementos distintos a los de la matriz \underline{G} del pirrol, para los derivados deuterados, en la tabla 42.

Por último, en la tabla 43 se dan las frecuencias calculadas para cada derivado.

MATRIZ F DEL PIRROL Y SUS DERIVADOS EN COORDENADAS DE SIMETRIA

ESPECIE A1

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	5.395								
2	0.	5.310							
3	0.	0.	0.221						
4	0.	0.	0.004	0.231					
5	0.	0.	-0.001	-0.002	7.984				
6	0.	0.	0.122	-0.196	-0.911	5.509			
7	0.	0.	0.025	-0.039	0.004	0.711	1.859		
8	0.	0.	-0.052	-0.032	-0.445	-0.451	0.095	3.983	
9	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	6.864

ESPECIE B1

	1	2	3	4	5	6	7	8
1	5.395							
2	0.	5.310						
3	0.	0.	0.221					
4	0.	0.	-0.004	0.222				
5	0.	0.	0.167	-0.063	6.401			
6	0.	0.	-0.034	0.012	-0.712	1.692		
7	0.	0.	-0.018	0.046	-0.419	-0.011	4.434	
8	0.	0.	-0.006	0.	-0.147	0.030	-0.038	0.228

ESPECIE A2

	1	2	3
1	0.159		
2	-0.038	0.212	
3	0.093	-0.145	0.283

ESPECIE B2

	1	2	3	4
1	0.187			
2	-0.017	0.181		
3	-0.007	0.012	0.063	
4	-0.103	0.055	0.029	0.208

TABLA 42

Elementos de G para algunos derivados deuterados^(a)

Subíndices de G	P-ND	P-D ₄	P-D ₅	P-2D	P-3D	P-2-3-D ₂	P-2-4-D
		<u>Especie A₁</u>			<u>Especie A'₁</u>		
1,1	--	0.3492	0.3492	0.4985	--	0.4985	0.4985
2,2	--	0.3492	0.3492	--	0.4985	0.4985	0.4985
3,3	--	1.3989	1.3989	1.8933	--	1.8933	1.8933
4,4	--	1.2798	1.2798	--	1.7733	1.7733	1.7733
9,9	0.3420	--	0.3420	--	--	--	--
		<u>Especie B₁</u>					
1,1(10,10)	--	0.3492	0.3492	0.4985	--	0.4985	0.4985
2,2(11,11)	--	0.3492	0.3492	--	0.4985	0.4985	0.4985
3,3(12,12)	--	1.3841	1.3841	1.8785	--	1.8785	1.8785
4,4(13,13)	--	1.4985	1.4985	--	1.9919	1.9919	1.9919
8,8(17,17)	1.5424	--	1.5424	--	--	--	--
(10,1)	--	--	--	-0.1493	--	-0.1493	-0.1493
(11,2)	--	--	--	--	-0.1493	-0.1493	0.1493
(12,3)	--	--	--	-0.4944	--	-0.4944	-0.4944
(13,4)	--	--	--	--	-0.4935	-0.4935	0.4935
		<u>Especie A₂</u>			<u>Especie A''</u>		
1,1	--	0.9832	0.9832	1.2304	--	1.2304	1.2304
2,2	--	1.2500	1.2500	--	1.4968	1.4968	1.4968
		<u>Especie B₂</u>					
1,1(4,4)	--	1.0388	1.0388	1.2859	--	1.2859	1.2859
2,2(5,5)	--	0.7556	0.7556	--	1.0023	1.0023	1.0023
3,3(6,6)	1.6592	--	1.0818	--	--	--	--
(4,1)	--	--	--	-0.2472	--	-0.2472	-0.2472
(5,2)	--	--	--	--	-0.2467	-0.2467	-0.2467

(a)

Únicamente se dan los elementos distintos a los de la matriz G del pirrol.

TABLA 43

FRECUENCIAS DE VIBRACION CALCULADAS

PIRROL Pirrol-ND Pirrol-D₄ Pirrol-D₅

Especie A₁

3531.0	3158.3	3531.0	2602.8
3158.3	3128.3	2364.3	2364.3
3128.3	2602.8	2325.3	2325.3
1459.0	1449.5	1409.4	1400.2
1380.9	1379.8	1315.6	1309.7
1156.7	1149.6	1079.9	1071.7
1099.0	1095.2	895.6	885.1
985.3	984.3	785.8	784.4
899.6	885.5	746.3	745.0

Especie B₁

3153.0	3153.0	2349.4	2349.1
3128.0	3128.0	2326.9	2326.9
1526.2	1517.7	1475.2	1469.0
1410.3	1376.2	1393.2	1330.5
1280.5	1218.2	1183.3	999.9
1148.1	1091.4	920.0	873.0
1043.1	884.6	841.8	800.2
864.2	843.9	767.0	766.9

Especie A₂

858.8	858.8	723.0	723.0
707.9	707.9	556.2	556.2
609.0	609.0	511.1	511.1

Especie B₂

824.4	823.3	679.9	676.0
723.5	723.4	582.1	579.8
599.4	591.0	507.9	498.0
457.0	343.6	447.3	339.8

TABLA 43 (cont.)

Pirrol-2-5-D ₂	Pirrol-3-4-D ₂	Pirrol 2-5-D ₂ -ND	Pirrol 3-4-D ₂ -ND
<u>Especie A₁</u>			
3531.0	3531.0	3129.1	3157.6
3129.1	3157.6	2602.8	2602.9
2359.4	2330.6	2359.4	2330.5
1423.2	1444.6	1414.1	1434.5
1348.5	1360.3	1346.7	1357.6
1138.5	1098.0	1125.3	1089.7
1055.9	1026.6	1055.7	1026.6
883.6	903.2	873.8	887.6
756.7	773.7	754.4	773.7
<u>Especie B₁</u>			
3128.1	3152.9	3128.1	3152.7
2347.9	2328.7	2347.5	2328.0
1508.8	1493.3	1503.1	1485.1
1398.3	1405.5	1358.8	1354.0
1262.0	1214.8	1153.3	1184.9
1046.5	1143.8	892.5	940.8
892.1	856.6	880.6	828.8
817.4	814.4	796.0	794.8
<u>Especie A₂</u>			
844.0	763.8	844.0	763.8
621.7	674.5	621.7	674.5
538.3	525.2	538.3	525.3
<u>Especie B₂</u>			
786.8	787.7	785.8	786.6
652.5	599.4	684.4	591.0
515.8	575.8	504.0	575.8
447.4	456.3	340.9	342.2

TABLA 43 (cont.)

Pirrol-2D Pirrol-3D P-2-3-D₂ P-2-4-D₂ Pirrol 2-3-4-D₃ Pirrol 2-3-5-D₃

Especie A'

3531.0	3531.0	3531.0	3531.0	3531.0	3531.0
3155.7	3158.0	3155.6	3155.4	3155.3	3128.6
3128.7	3153.0	3128.2	3128.4	2357.3	2362.0
3128.0	3128.2	2356.8	2354.2	2329.2	2348.5
2353.6	2329.7	2326.3	2329.2	2326.1	2326.2
1518.5	1510.1	1504.2	1500.4	1485.7	1492.2
1441.7	1451.5	1433.8	1434.1	1426.4	1416.0
1406.7	1408.1	1405.4	1402.3	1401.2	1395.8
1363.3	1371.2	1352.7	1353.1	1340.0	1334.8
1268.6	1253.5	1227.9	1247.2	1191.8	1227.5
1152.7	1147.4	1118.7	1115.3	1108.9	1110.0
1115.6	1120.1	1108.3	1109.4	1078.7	1042.6
1051.5	1080.5	1042.8	1021.7	905.8	907.1
1025.2	997.4	903.9	902.1	855.8	886.4
896.9	902.4	853.1	851.4	842.8	830.9
863.3	850.7	807.3	834.8	779.8	776.5
788.2	801.1	775.1	761.5	757.0	752.6

Especie A''

854.3	841.0	840.9	821.5	774.7	820.8
802.5	781.7	733.3	772.4	713.8	693.9
718.2	711.1	680.8	650.2	628.1	643.9
633.9	647.8	618.2	627.6	581.5	562.8
606.7	599.4	543.9	557.9	535.1	529.9
525.2	543.9	525.1	512.1	509.9	508.4
452.7	456.5	452.3	452.7	452.3	447.3

TABLA 43 (cont.)

P-2D-ND	P-3D-ND	Pirrol 2-3-D ₂ -ND	Pirrol 2-4-D ₂ -ND	Pirrol 2-3-4-D ₃ -ND	Pirrol 2-3-5-D ₃ -ND
<u>Especie A'</u>					
3155.7	3158.0	3155.6	3155.4	3155.3	3128.6
3128.7	3152.9	3128.3	3128.5	2602.9	2602.8
3128.0	3128.2	2602.8	2602.8	2357.1	2362.0
2602.8	2602.9	2356.6	2353.9	2329.2	2348.2
2353.5	2329.7	2326.2	2329.2	2326.1	2326.2
1511.3	1500.8	1496.4	1492.6	1477.3	1486.2
1432.3	1441.5	1423.6	1424.6	1416.9	1406.4
1377.6	1378.1	1377.5	1356.4	1353.0	1354.3
1353.9	1355.8	1327.9	1350.5	1327.1	1319.5
1186.6	1206.2	1148.3	1183.1	1123.6	1136.7
1138.7	1120.0	1110.0	1099.1	1076.5	1078.8
1085.7	1090.5	1077.3	1034.8	950.3	934.5
1030.8	1013.6	905.2	927.5	893.5	883.9
889.4	901.1	881.7	876.4	840.8	869.7
882.5	880.3	848.0	848.8	802.4	798.3
847.2	840.3	786.7	801.3	778.7	776.1
779.0	788.8	773.5	760.7	756.4	750.6
<u>Especie A''</u>					
854.2	840.6	840.6	821.3	774.1	820.5
801.4	781.0	732.6	771.5	713.1	692.0
718.1	711.1	680.2	650.1	624.2	641.3
631.0	647.8	613.4	623.4	579.5	562.0
604.4	590.9	543.8	555.0	533.2	528.3
518.8	543.8	518.8	508.0	506.3	499.2
342.4	342.9	341.6	341.8	341.1	340.3

III.B. ASIGNACION PROPUESTA

III.B.1. COMPUESTOS AISLABLES

En la tabla 44 se dan, por especies, los conjuntos de frecuencias del pirrol, pirrol-ND, pirrol-D₄ y pirrol-D₅, que a nuestro juicio, cumplen mejor con el mayor número de requisitos y criterios previsibles. Entre estos pueden citarse: son frecuencias observadas, poseen las propiedades de simetría del grupo, cumplen cuantitativamente las reglas isotópicas aplicables, y dan lugar a la obtención de constantes de fuerza y coordenadas normales físicamente significativas. Dicha tabla recoge el fruto de innumerables hipótesis y cálculos, llevadas a cabo a distintos niveles, hasta conseguir incorporar en una unidad coherente la diversidad de datos observados.

III.B.2. DISCUSION DE LA ASIGNACION ANTERIOR

Los intentos de asignación del pirrol, llevados a cabo hasta ahora, coinciden en la elección de las vibraciones fundamentales más claras del espectro, y difieren, en las mal resueltas experimentalmente, lo cual es lógico, ya que éstas dan lugar a interpretaciones diversas.

El mejor poder de resolución de nuestros espectros, el hecho de la mayor pureza de algunos de los derivados obtenidos, y los nuevos datos de nuestros espectros Raman, junto a la información proporcionada por el mayor número de derivados deuterados estudiados, nos han permitido aclarar algunas de las discrepancias existentes, y proponer, en otros casos, una nueva alternativa de asignación.

TABLA 44

ASIGNACION DE FRECUENCIAS CORRESPONDIENTES AL PIRROL Y DERIVADOS DEUTERADOS AISLABLES

	ESPECIE A ₁											
	PIRROL			PIRROL-ND			PIRROL-D ₄			PIRROL-D ₅		
	VAPOR	LIQ.	R.	VAPOR	LIQ.	R.	VAPOR	LIQ.	R.	VAPOR	LIQ.	R.
v ₉	3527	3400	3407	2606	2527	2536	3531	3400	3401	2607	2525	2535
v ₈	3148?		3133	3148?		3131	2375	2348	2357	2376	2360	--
v ₇	3125	3109	3110	3126	3110	3110?	2305	2306	2308	2305	2298	--
v ₆	1470	1467	1468	1461	1464	1466	1399	1400	1399	1392	1386	1389
v ₅	1391	1383	1380	1406	1384	1385	1320	1319	1318	1320	1314	1318
v ₄	1148	1140	1144	1130	1134	1135	1085	1089	1090	1068	1080	1085
v ₃	1074	1072	1076	1067	1068	1071	--	916	916	891	907	910
v ₂	1018	1010	1014	1010	1009	1012	786	786	786	784	782	784
v ₁	880	877	878	869	867	868	738	732	729	740	729	731
ESPECIE B ₁												
v ₁₆	3140	3128	--	3142	3129	--	--	2313	2315	2325	--	--
v ₁₇	3116	3100	3102	3115	3101	3104	2340	2337	2339?	2347	2340	--
v ₁₅	1521	1528	1532	1508	1507	1507	1468	1468	1464	1456	1445	1452
v ₁₄	1424	1415	1415	1359	1352	1352	1409	1415	1410	1336	1340	1338
v ₁₁	1287	1284	1284	--	1263	--	1162	1163	--	1024	1021	--
v ₁₂ ± v ₁₃	1134	1130	--	1072	1074	1075	955	954	952	883	890	894
v ₁₂ ± v ₁₃	1049	1046	1047	906	911	914	848	848	848	804	809	809
v ₁₀	863	865	868	827	832	835	775	770	769	778	767	769
ESPECIE A ₂												
v ₂₀	--	--	868	--	--	868	--	--	729	--	--	729
v ₁₈	--	--	712	--	--	712	--	--	562	--	--	562
v ₁₉	--	--	618	--	--	618	--	--	516	--	--	516

Es conveniente señalar que las frecuencias correspondientes a las tensiones C-H, N-H, C-D ó N-D, por ser considerablemente superiores al resto de las fundamentales; se consideran separadamente de éstas.

III.B.2.a) Vibraciones de tensión N-H y C-H

Consideraremos estas vibraciones conjuntamente para las especies A_1 y B_1 , y por separado del resto de las vibraciones, puesto que aparecen en la región de altas frecuencias, suficientemente separadas de la zona donde se predice pueden observarse el resto de los fundamentales de sus respectivas especies.

Debemos esperar cinco bandas correspondientes a este tipo de vibraciones: tres A_1 y dos B_1 ; la vibración de tensión del enlace NH, dos vibraciones de tensión simétrica de los enlaces CH, y otras dos de tensión asimétrica de estos mismos enlaces.

En principio, puesto que la banda correspondiente a la tensión del enlace N-H, aparece en la región de altas frecuencias, parece que cabría esperar que, de existir un acoplamiento de alguna importancia con otras vibraciones, éste tuviese lugar especialmente, con las "bandas de tensión de los enlaces C-H" de la misma especie de simetría. Sin embargo, como veremos a través de toda la discusión de la asignación de frecuencias a los distintos modos de vibración, éstas parecen totalmente insensibles a la deuteración en el enlace N-H, en tanto que algunas vibraciones del anillo, aunque en escasa cuantía,

se afectan claramente por esta sustitución isotópica.

La asignación de la frecuencia a la vibración de tensión correspondiente al enlace N-H, no ofrece problema, para ninguno de los compuestos estudiados en este apartado. En nuestros espectros en fase de vapor, se ha conseguido resolver la estructura de la banda correspondiente, apareciendo en el espectro del vapor de pirrol, con claro contorno de tipo A, a 3527 cm^{-1} ; en el pirrol-N-D a 2606 cm^{-1} ; en el pirrol-D₄ a 3531 cm^{-1} y en pirrol-D₅ a 2607 cm^{-1} . En Raman líquido se miden a 3407 , 2536 , 3401 y 2535 cm^{-1} respectivamente. El factor de despolarización (0,5 para el pirrol, por ejemplo), medido en el espectro Raman, confirma su asignación a la especie A₁. Es ésta una de las bandas más intensas y más anchas de todo el espectro infrarrojo del líquido, en dos de los compuestos citados, debido sin duda, al hecho de la asociación de las moléculas a través de puentes de hidrógeno. En el espectro Raman se presenta como una banda difusa, de intensidad entre media y fuerte, si se considera el "coeficiente de difusión" en el máximo, o fuerte, si se considera el área de la "línea" completa.

La relación de frecuencias calculada $\nu_{\text{NH}}/\nu_{\text{ND}}$ para pirrol-pirrol-N-D, suponiendo separable esta vibración, sería de 1,37, mientras que el cociente experimental es $3400/2527=1,345$, en el caso del líquido. Parte de la diferencia entre éstas cifras se debe atribuir sin duda, a la mayor anarmonicidad de la vibración N-H (de hecho, se considera normal una

relación 1,35), otra pequeña parte, al acoplamiento con otras vibraciones.

En consonancia con la asociación por puentes de hidrógeno, esta banda presenta un desplazamiento de frecuencia considerable cuando se pasa del líquido al vapor. Para el pirrol-N-D, éste desplazamiento es de 79 cm^{-1} , correspondiente a una relación $\Delta\nu/\nu_{\text{vapor}} = 3,03 \cdot 10^{-2}$, valor, sin embargo, definidamente inferior al que corresponde al pirrol ligero, para el que $\Delta\nu=127 \text{ cm}^{-1}$, y $\Delta\nu/\nu_{\text{vapor}} = 3,60 \cdot 10^{-2}$. Es posible que esta diferencia sea debida en parte a una interacción entre niveles de energía del tipo de la resonancia de Fermi. En efecto, en los espectros del pirrol-N-D vapor, se observa una banda de tipo A, intensa, con centro a 2635 cm^{-1} cuya rama P se superpone con la R de la banda N-D a 2606 cm^{-1} . Tanto la banda a 2635 cm^{-1} , como la 2719, que en el espectro del vapor aparecen a mayor frecuencia que en el líquido, (la diferencia es de 17 cm^{-1} , en ambos casos), deben atribuirse por su posición, a combinaciones o sobretonos de vibraciones fundamentales de menor frecuencia. Concretamente, usando valores del espectro del líquido, a falta de los del vapor, la banda a 2702 cm^{-1} , se puede explicar como el sobretono $2 \cdot 1350(B_1)=2700(A_1)$, y la 2618 cm^{-1} , como la combinación $1350(B_1)+1263(B_1)=2613(A_1)$. Las combinaciones correspondientes, aparecen también en el espectro del pirrol ligero, aunque con mucha menor intensidad y es precisamente la considerable diferencia de intensidad en los correspondientes espectros, junto con su proximidad a la banda de tensión N-D, lo que nos hace sospechar la existencia

de una interacción en virtud de la cual la frecuencia $\nu_{N-D'}$ aparece a un valor inferior, respecto del líquido, que en el caso de la frecuencia ν_{N-H} .

No resulta tan sencillo, en cambio, la asignación de las vibraciones de tensión de los enlaces C-H. Los datos experimentales obtenidos de los espectros registrados, (las vibraciones esperadas aparecen prácticamente superpuestas en el espectro, y al parecer, con grandes diferencias de intensidad), nos llevan a admitir que algunas de las frecuencias son prácticamente inactivas en el espectro infrarrojo, o en el espectro Raman. Estos resultados, por otra parte, son coherentes con las predicciones que pueden hacerse, sobre las formas de vibración aproximadas de la molécula del pirrol, si se le "asemeja" a una molécula de simetría D_{5h} . Según esta comparación, la vibración descrita por Lord y Miller como ν_7 , derivaría de la especie A_1' del citado grupo, que sería activa sólo en Raman en el grupo D_{5h} .

La ν_8 derivaría de la E_1' , activa sólo en infrarrojo.

La ν_9 " " " E_2' , activa sólo en Raman.

La ν_{16} provendría de E_2' , activa sólo en Raman.

La ν_{17} " " E_1' , activa sólo en infrarrojo.

Nuestra molécula de pirrol, no pertenece ciertamente al grupo D_{5h} , sino al C_{2v} , pero no debe, si se tiene en cuenta la geometría de la molécula, distanciarse demasiado de éste. Parece que se pueden hacer unas ciertas semejanzas, si bien, convenientemente corregidas, con respecto al comportamiento de nuestra molécula, y a una molécula del grupo D_{5h} .

Estas semejanzas nos inclinan a esperar que:

- La vibración ν_8 sea más activa en Raman que en infrarrojo.
- La vibración ν_7 , puede esperarse que sea de intensidad media o débil, en ambos espectros.
- La vibración ν_9 , debido a la intervención del enlace N-H, no seguirá la "semejanza", sino que probablemente será muy importante la variación del momento eléctrico del enlace N-H, en relación a la distancia entre estos átomos, y por tanto, la vibración será de intensidad mucho mayor en el espectro infrarrojo.
- La vibración ν_{16} , debe ser más activa en Raman que en infrarrojo.
- La vibración ν_{17} , debe ser más activa en infrarrojo que en Raman.

Lo que es seguro, es que debemos esperarlas hacia 3100 cm^{-1} .

En esta región en el espectro infrarrojo del líquido aparecen dos claras bandas, como posiblemente asignables: la 3128 cm^{-1} y la 3100 cm^{-1} . Parece percibirse también un hombro hacia 3109 cm^{-1} . Aparece una cuarta banda a 3051 cm^{-1} , pero esta es claramente una banda de diferencia como puede demostrarse, con la asignación propuesta en el presente trabajo.

En el espectro Raman, se observan tres bandas a 3133 , 3110 y 3102 cm^{-1} . Sólo la primera aparece como claramente polarizada.

La resolución adecuada de esta zona, en el espectro va-

por nos inclinan a medir una banda, con contorno B a 3140 cm^{-1} que no había sido predicha por ninguno de los autores hasta ahora, otra a 3125 cm^{-1} , de tipo A, y una tercera a 3116 cm^{-1} , con contorno de tipo B. Parece que a frecuencia más alta, hacia 3148 cm^{-1} , quizá pudiera detectarse otra banda, en el espectro del vapor, como hombro sobre la 3140 cm^{-1} .

Todos los datos anteriormente expuestos, nos llevan a asignar a la especie B_1 (ν_{16} y ν_{17}), las bandas de tipo B, con mínimo central a 3140 y 3116 cm^{-1} . La 3125 debe ser un fundamental C-H de la especie A_1 (probablemente la ν_7), y como el otro fundamental CH, de esta especie, la 3133 cm^{-1} del espectro Raman, que no se corresponderá, por tanto, con la 3128 cm^{-1} del espectro infrarrojo del líquido, ya que ésta es de la especie B, y aquella está polarizada.

En el siguiente cuadro, resumimos todos los datos expuestos, así como las asignaciones, que hasta ahora habían sido propuestas.

DATOS ESPECTROS PRESENTE TRABAJO						ASIGNACIONES PROPUESTAS			
IR LIQUIDO		RAMAN LIQUIDO	IR VAPOR			Lord y Miller (14)	Lebas (32)	Orza (17)	PRESENTE TRABAJO
3400	100	3407	3527	99	A	ν_9	ν_9	ν_9	ν_9
		3133 p.	3148	?		$\nu_8 + \nu_{17}$	ν_8	$\nu_7 + \nu_{17}$	ν_8
3128	80	--	3140	51	B	--	--	--	ν_{16}
3109	?	3110	3125	44	A	ν_{16}	--	ν_{16}	ν_7
3100	88	3102	3116	51	B	ν_7	$\nu_7 + \nu_{17}$	ν_8	ν_{17}

Es de señalar que en los trabajos anteriores no había sido medida la vibración a 3148 cm^{-1} del espectro del vapor, por lo que los distintos autores se inclinaban a hacer coincidir dos de las vibraciones, sobre una misma frecuencia.

Aunque Mirone y Lebas y Josien estudiaron experimentalmente el espectro infrarrojo del pirrol vapor, ninguno de ellos utilizó realmente los datos de este espectro para la asignación, quizá porque los registros obtenidos no lograron la resolución suficiente como para estudiar los distintos tipos de contorno. Sólo Orza resuelve la zona, pero su resolución no coincide con la del presente trabajo, sin duda porque el poder de resolución del aparato empleado, era también insuficiente para alcanzar conclusiones definitivas.

La asignación que se propone para el pirrol está en buena concordancia con la del furano. También con las frecuencias calculadas a partir de la función potencial propuesta por Scott.

El análisis de los espectros obtenidos para el pirrol-ND, resulta igualmente complejo. Según los datos de que disponemos (tabla II), se deben tomar para las vibraciones C-H de este compuesto, los mismos valores propuestos para el pirrol, ya que nuestras medidas, dentro de la precisión con que se puede medir la frecuencia en nuestros espectros ($\approx \pm 1 \text{ cm}^{-1}$), coinciden con las de aquel.

Según esta asignación, las vibraciones de tensión C-H, son totalmente independientes de la deuteración en el átomo de nitrógeno, como habíamos señalado ya previamente, y como, por otra parte, parece predecir el cálculo teórico de estas frecuencias, usando la función potencial de Scott (47), que describimos anteriormente.

Esta conclusión, está también de acuerdo con el hecho

de que en el pirrol-D₅, la frecuencia de tensión del enlace N-D, sea, como vimos anteriormente, practicamente la misma que en el pirrol-N-D, así como que la frecuencia ν_{N-H} , sea casi igual para pirrol y pirrol-D₄. De hecho, para el vapor, la frecuencia de la banda ν_{N-D} , es incluso 1 cm⁻¹ mayor en el caso del pirrol-D₅ que en el caso del pirrol-N-D; igual ocurre con la ν_{N-H} para pirrol-D₄ y pirrol, lo que apoya también nuestra discusión anterior acerca de la existencia de una interacción del tipo de la resonancia de Fermi.

Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto, parece lógico esperar que las vibraciones de tensión C-D del pirrol-D₄ y pirrol-D₅, aparezcan también a las mismas frecuencias. Estas frecuencias deben esperarse hacia 2300 cm⁻¹, y siguiendo el mismo tipo de razonamiento que en los compuestos anteriores, proponemos como ν_8 la banda que se mide como débil en el espectro infrarrojo del pirrol-D₄ vapor a 2375 cm⁻¹ (2376 cm⁻¹, en el pirrol-D₅), apareciendo en cambio en el espectro Raman, como muy fuerte a 2357 cm⁻¹. Como ν_7 , la banda de intensidad media en ambos espectros, a 2305 cm⁻¹ (2308 en el espectro Raman).

De las otras dos bandas que quedan por asignar, asignamos como ν_{17} la 2340 cm⁻¹ del espectro del vapor, por ser más activa en infrarrojo que en Raman, y como ν_{16} la banda que aparece en el espectro Raman del pirrol-D₄ a 2315 cm⁻¹, y que no se mide, en cambio, en el espectro infrarrojo del vapor.

b) Vibraciones fundamentales de la especie A_1 por debajo de 1600 cm^{-1}

Molécula de pirrol:

Según indicamos en III.A.1, las vibraciones correspondientes a esta especie de simetría pueden ser activas en Infrarrojo y Raman.

En infrarrojo, en estado de vapor, deben presentar un contorno de tipo A, con una separación entre las ramas P y R de aproximadamente 22 cm^{-1} , según se deduce del tratamiento de este problema, hecho por Badger y Zumwalt (43).

En el espectro Raman deben ser polarizadas.

Parece que con todos estos condicionantes, las seis vibraciones que quedan por asignar, de esta especie de simetría, deberían ser fácilmente localizadas, sobre todo si se atiende al hecho de que tan solo las bandas correspondientes a esta especie de simetría son polarizadas en el espectro Raman.

Sin embargo, los problemas no suelen ser nunca tan sencillos. El hecho de que una banda Raman esté polarizada, no es definitivo para afirmar que sea debida a una vibración fundamental, ya que pudiera tratarse de un sobretono o combinación totalmente simétrico. Además, no siempre es fácil medir el estado de polarización de una banda en el espectro Raman.

En los anteriores trabajos (14), (16) y (17), han sido tomadas como fundamentales de esta especie de simetría las bandas cuyas medidas en el espectro Raman corresponden a los valores 1468, 1380, 1144 y 1076. Estas bandas aparecen en

nuestros espectros infrarrojos de vapor con contorno de tipo A, son las más intensas de nuestro espectro Raman, y polarizadas, por lo que su asignación como fundamentales de esta especie de simetría no nos ofrece duda.

Son discutibles, en cambio, las bandas a 1238 (que nosotros medimos a 1236) y 711 (que nosotros medimos a 712) cm^{-1} , que aparecen en (17) como fundamentales de esta especie de simetría.

Morcillo y Orza ya dudaban de la bondad de la asignación de la banda a 1238 cm^{-1} . Indicaban que si se comparan las dos frecuencias asignadas a vibraciones de deformación de los enlaces CH (la 1074 y 1238 cm^{-1}), con las correspondientes del tiofeno y furano, se observaba que en tanto que para la 1074 se tenían en estos dos compuestos valores del mismo orden, los correspondientes a la 1238 cm^{-1} del pirrol parecían aumentar más marcadamente en el orden tiofeno-furano-pirrol.

En lugar de la 1236 cm^{-1} , nosotros proponemos la intensa banda a 1010 cm^{-1} en el infrarrojo líquido, que aparece en el espectro Raman a 1014 cm^{-1} . En infrarrojo vapor presenta una clara estructura de tipo A, siendo de las más intensas de todo el espectro. Esta asignación está más de acuerdo con la correspondiente del furano y tiofeno. Orza (17) no proponía esta vibración porque la consideraba como correspondiente a la especie B_1 . Al contar actualmente con espectrógrafos de mayor poder de resolución, hemos podido comprobar, como dijimos anteriormente, que presenta contorno de tipo A en el espectro infrarrojo del vapor, por lo que no puede pertenecer a la espe-

cie B_1 , asignándola, en cambio, a esta especie de simetría.

La banda a 711 cm^{-1} había sido tomada por Morcillo y Orza (17), del espectro Raman de Reitz (22), y su atribución a esta especie de simetría se basaba en su comparación con el furano. En los espectros Raman del furano publicados hasta entonces, aparecía una banda polarizada a 724 cm^{-1} . La investigación del espectro Raman del furano, llevada a cabo por Rico, Barrachina, Orza y Michel (49), ha demostrado, sin lugar a dudas, que la banda del furano a 724 cm^{-1} es despolarizada, por lo que no es atribuible a ninguna vibración de la especie A_1 , siendo asignada por estos autores a una vibración de la especie A_2 .

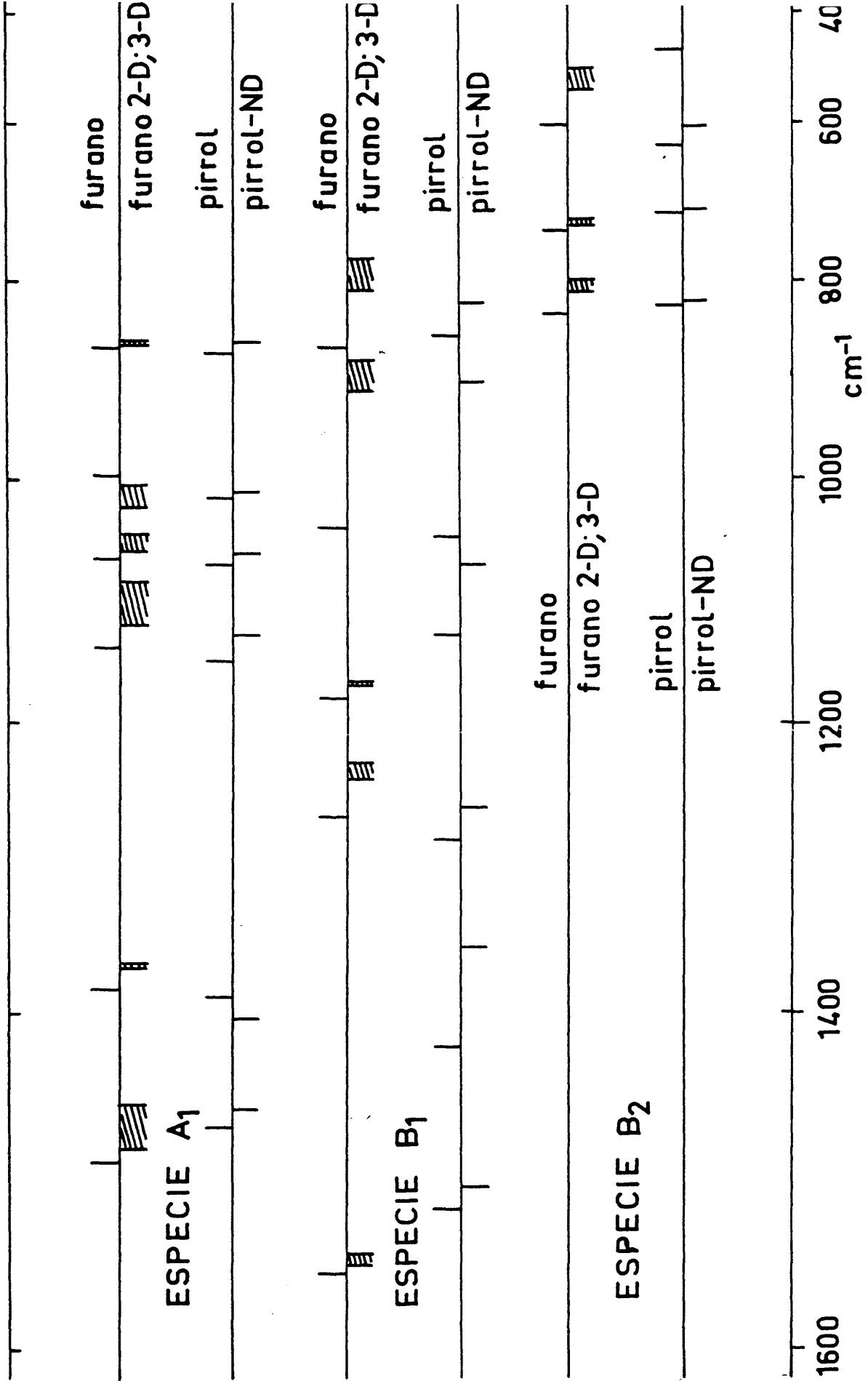
Al desaparecer el apoyo en que se sustentaba la posibilidad de asignar la banda medida en el espectro Raman a 712 cm^{-1} , como perteneciente a esta especie de simetría, figurar en nuestro espectro Raman como despolarizada, y no aparecer ni en el espectro infrarrojo del líquido, ni en el del vapor, la asignamos, al igual que en el caso del furano, como correspondiente a la especie de simetría A_2 , proponiendo para esta especie de simetría la banda de tipo A a 880 cm^{-1} en infrarrojo vapor, que se mide en el espectro Raman a 878 cm^{-1} . Esta banda quizá no había sido propuesta anteriormente, porque en el espectro infrarrojo del vapor se superpone parcialmente con una banda de tipo B, con centro a 863 cm^{-1} , (que debe ser la vibración de deformación del anillo, correspondiente a la especie B_1 , ya que cabe esperar que esta deformación se presente a frecuencias muy próximas en las especies A_1 y B_1),

por lo que, salvo si se cuenta con un poder de resolución adecuado, queda enmascarada por ésta. En el espectro Raman quedaba también enmascarada por la línea despolarizada a 868 cm^{-1} , que corresponde igualmente a la deformación del anillo de la especie B_1 , por lo que en las investigaciones publicadas hasta ahora sobre el espectro Raman del pirrol, no se citaba, pero en trabajos más recientes realizados por Orza con los espectrómetros Raman de las Universidades de Aarhus y de Lieja, se ha podido comprobar sin lugar a dudas, la existencia de una débil línea Raman a 878 cm^{-1} .

Resumiendo: proponemos para el pirrol, como pertenecientes a esta especie de simetría, las bandas medidas en el espectro Raman del líquido a $1468, 1380, 1144, 1076, 1014$ y 878 cm^{-1} que aparecen en el espectro infrarrojo del vapor, con contorno de tipo A, a $1470, 1391, 1148, 1074, 1018$ y 880 cm^{-1} .

Apoyan nuestra propuesta, además de las discusiones desarrolladas hasta aquí:

- La concordancia con la asignación propuesta para el furano por M. Rico, M. Barrachina y J.M. Orza (50). Como puede comprobarse en la figura 33, la concordancia de las respectivas asignaciones es plenamente satisfactoria.
- La bondad de la correlación entre las frecuencias asignadas para el pirrol, y las correspondientes a una molécula con simetría D_{5h} . Resulta fácil poder asimilar la estructura de la molécula de pirrol, a la de una molécula con simetría del grupo D_{5h} , si bien con las de-



bidas precauciones, surgidas del hecho de que el pirrol se puede asemejar, pero no es una molécula que pertenezca a ese grupo de simetría.

Si las bajas frecuencias de la especie A_1 , las consideramos derivadas de las correspondientes a una simetría D_{5h} , las podemos agrupar, según las especies de procedencia, en tres subgrupos:

- Una frecuencia que derivaría de la A_1' del grupo D_{5h} , totalmente simétrica, activa sólo en Raman y despolarizada en el citado grupo.
- Dos frecuencias, derivadas de las E_1' , que en el grupo D_{5h} serían solo activas en infrarrojo, y
- Un tercer subgrupo, formado por tres frecuencias que procederían de la especie E_2' del grupo D_{5h} , y que en el citado grupo serían activas en Raman solamente.

Esta correlación se ha hecho en la tabla 45, expuesta a continuación, donde se comparan dos propuestas de asignación de las vibraciones normales del ión ciclopentadienilo, con nuestra asignación del pirrol. En líneas generales, la comparación es satisfactoria, asemejándose nuestro problema más, a la asignación del ciclo-pentadienilo en el ferroceno, hecha por Lippincot y Nelson (51). Figuran asimismo en la citada tabla los modos aproximados de vibración deducidos por Orza (8), figura 32, partiendo de los modos normales de vibra-

TABLA 45

FIGURA 32

D _{5h} KC ₅ H ₅ (54)	D _{5d} Fe(C ₅ H ₅) ₂ (51)	C ₄ NH ₅ (PRESENTE TRABAJO)		Modos de vibración aproximados del pirrol, según ORZA (17)		
		IR RAMAN dis. especie cm ⁻¹	IR RAMAN líqu. especie A ₁ cm ⁻¹ Int p	IR RAMAN líqu. especie B ₁ cm ⁻¹ Int. p	Especie A ₁	Especie B ₂
A ₁ 983	A _{1g} 1105	1144 100 0,064	1284 md			
A ₂ (1264 ó)	1219 calc.)					
E ₁ 1455	E _{1u} 1411	1380 8,0 0,27	1411 1,1 0,63?			
E ₁ 1003	E _{1u} 1002	1014 0,7 0,6	1047 1,7 0,75			
E ₂ 1447	E _{2g} 1560	1468 7,6 0,09	1532			
E ₂ 1020	E _{2g} 1178	1076 1,7 0,6	(1134)			
E ₂ 565	E _{2g} 885	878 1,0 0,75?	868 2,1 0,75			

ción de una molécula de simetría D_{5h} , para las correspondientes especies del pirrol. Estos modos de vibración parecen más adecuados, como se comprobará posteriormente en otras partes de discusión del problema, que los deducidos por Lord y Miller, y que se presentan en la figura 31.

La importancia de esta correlación como aseveración en las asignaciones, y a veces como ayuda en la búsqueda de una banda, quizá se haga más patente en la asignación de los otros derivados deuterados, así como en la especie B_1 del pirrol.

- La concordancia del valor observado y calculado en la aplicación de la regla del producto.
- La concordancia con los valores teóricos obtenidos, como puede comprobarse si se comparan con los de III.A.3.

Pirrol-N-D

La elección de las bandas en el espectro del líquido debe ser inmediata, tomando todas las polarizadas en los espectros Raman del líquido, y las bandas a frecuencias próximas a las Raman, tipo A en vapor. Por otra parte, para que la asignación sea coherente, deben estar próximas a los correspondientes valores del pirrol (ya que el enlace N-H en esta especie de simetría, participa fundamentalmente en la vibración de tensión ν_{NH} , de frecuencia mucho más alta), y presenta intensidades relativas, en los tres tipos de espectros, del mismo orden que para el pirrol.

Según el espectro Raman obtenido por Orza, sobre una muestra de nuestro pirrol-ND líquido, durante un período de estancia en la Universidad de Lieja, se encuentran inmediatamente para el pirrol-ND, las líneas Raman medidas a 1466, 1385, 1135, 1071, 1012 y 868 cm^{-1} . Estas bandas se presentan también, prácticamente a los mismos valores, en el espectro infrarrojo del líquido. En los espectros del vapor aparecen las cinco primeras, a 1461, 1406, 1130, 1067 y 1010 cm^{-1} . No hemos logrado detectar claramente, en cambio, la correspondiente a la 867 cm^{-1} del líquido, que Morcillo y Orza (17) parecían medir, aunque con dudas, a 874 cm^{-1} en vapor.

Nuestra asignación coincide con la de estos autores en las bandas que aparecen en Raman a los valores 1466, 1385, 1135 y 1071 cm^{-1} , diferenciándose, en cambio, en la 1012 y 868 cm^{-1} , para las que Morcillo y Orza proponían la 1237 y 711, más de acuerdo con la asignación que ellos daban para el pirrol. En nuestra asignación del pirrol, hemos discutido ya extensamente estos cambios, discusión que puede reafirmarse con el análisis de los espectros de nuestro pirrol-N-D.

La mayoría de los valores de las bandas en estado de vapor, correspondientes a esta especie de simetría, habían sido dados con interrogantes, por Morcillo y Orza, ya que debido a la interferencia de las bandas de absorción del vapor de agua atmosférica, y al menor poder de resolución del espectrógrafo utilizado por estos autores, algunas de ellas no pudieron ser detectadas con claridad en sus espectros.

En los nuestros, como puede comprobarse, presentan una

rama Q neta, las frecuencias que medimos a 1461, 1406, 1067 y 1010 cm^{-1} . La 1130 es muy débil, por lo que su resolución no resulta tan clara como los casos anteriores.

La 1067 parece ser un doblete, al igual que en estado líquido, con otra banda de tipo B a 1072 cm^{-1} , y que asignamos como perteneciente a la especie B_1 . Este doblete no parece detectarse en el caso de la 1074 del pirrol. La banda a 1010 cm^{-1} , Orza la suponía con una estructura intermedia entre las bandas de tipo A y B, inclinándose a su asignación como B_1 , de acuerdo con las medidas de despolarización dadas por Lord y Miller para el espectro Raman del pirrol líquido. En nuestros espectros en estado de vapor, aparece con indiscutible contorno de tipo A. Por las mismas razones expuestas en la discusión del pirrol (donde sustituimos la 1236 de Orza y Morcillo por la 1014), en el pirrol-N-D sustituimos la 1236 de estos autores por la 1012 del espectro Raman (1010 en infrarrojo vapor).

Consideraremos, por último, el caso de la banda medida en el espectro Raman del pirrol-N-D, a 868 cm^{-1} . La banda correspondiente del pirrol aparece a 878 cm^{-1} , como ya discutimos. En el pirrol-N-D, se mide una línea Raman a $\sim 880 \text{ cm}^{-1}$, que no aparece, en cambio, en el infrarrojo líquido ni en el vapor, (por lo que la asignamos como A_2), mientras parece permanecer la línea medida en Raman a 868 cm^{-1} , y que no puede ser atribuída ya a una vibración de la especie B_1 , que se desplaza claramente a un valor inferior.

A partir de nuestros espectros de vapor, no nos es po-

sible concluir la presencia de la banda de tipo A a 874 cm^{-1} , que proponían Orza y Morcillo (17). Con muy buena voluntad podría medirse una muy débil banda a 869 cm^{-1} . A falta de bandas más claras e intensas, nos parece razonable tomar este valor como un valor mínimo para la situación de este fundamental en el pirrol N-D. El desplazamiento de 880 a 869 cm^{-1} (referido a los espectros del vapor), estaría en buena concordancia con el que se observa en los furanos monosustituídos, para el mismo modo de vibración (que debe consistir fundamentalmente en una deformación simétrica de los ángulos de enlace del anillo). En el caso de los furanos, el desplazamiento observado es de 3 cm^{-1} para el furano-2d y de 7 cm^{-1} para el furano-3d (véase la figura 33).

La única inconsistencia de esta propuesta está en las bandas medidas en Raman a 1380 cm^{-1} para el pirrol, y 1385 cm^{-1} para el pirrol-N-D.

Según la regla de Rayleigh, en la molécula aislada, ninguna banda de un compuesto isotópico más pesado puede tener una frecuencia mayor que la correspondiente del más ligero, de la misma especie de simetría. El hecho de que estas medidas se refieran al estado líquido, indudablemente asociado por puentes de hidrógeno, puede explicar esta anomalía, dado que en este caso, probablemente, la simetría del modo de vibración de los agregados moleculares, a los que corresponde el espectro, es bastante menor que la correspondiente de la molécula libre, y puede ser posible escribir series de frecuencias que no contradigan la regla de Rayleigh. Teniendo en

cuenta, en cambio, los valores en estado de vapor (1391 cm^{-1} para el pirrol y 1406 para el pirrol-ND, hay que admitir, evidentemente, que alguna de las bandas en estado de vapor está mal elegida, pero no es posible decir cual, o bien, que se dan interacciones de vibración, del tipo de la resonancia de Fermi.

Una comparación con el cálculo teórico, obtenido con la función potencial de Scott, permite la siguiente comparación:

$\nu(A_1)$ pirrol calculadas	1459	1381	1157	1099	985	900	cm^{-1}
$\delta\nu(\text{Pirrol-P ND})$ calc.	9,5	1,1	7,1	3,8	1,0	14,1	
$\nu(A_1)$ observadas (lr vapor)	1470	1391	1148	1074	1018	880	
$\delta\nu(\text{P-P ND})$ obs (lr vapor)	9	-15	18	7	8	11	
$\nu(A_1)$ obs. (lr liq.)	1467	1383	1140	1072	1010	877	
$\delta\nu(\text{P-P ND})$ obs. (lr liq.)	3	-1	7	4	2	10	

Todo lo que puede hacerse es postular la presencia de una banda A_1 en la zona $1380-1395 \text{ cm}^{-1}$, practicamente a la misma frecuencia en pirrol y pirrol-ND, si es que no se admite la posible explicación, a través de interacciones de Fermi.

Pirrol- D_5

Morcillo y Orza habían propuesto como pertenecientes a esta especie de simetría las bandas que aparecían en el espectro Raman de Lord y Miller a 1389 , 1317 , 1084 , 766 y 693 cm^{-1} , indicando que la sexta frecuencia que les quedaba por asignar y que no aparecía en Raman debía situarse hacia 950 cm^{-1} en los espectros infrarrojos del líquido y vapor. Sin embargo,

los espectros Raman obtenidos por Lord y Miller deben ser usados con precaución, a causa del gran contenido de impurezas isotópicas que parece tenían sus productos.

Nosotros, mantenemos las tres primeras frecuencias, propuestas por Morcillo y Orza, ya que las dos primeras, que se correspondían con la 1468 y 1380 del pirrol, son efectivamente las dos frecuencias más intensas en la zona de 1500 a 1300 cm^{-1} en el espectro Raman del líquido, y polarizadas. Las intensidades relativas en los tres tipos de espectros coinciden con las del pirrol para estas vibraciones, y están en óptima concordancia con el cálculo teórico obtenido con la función potencial de Scott. La 1085, que se corresponde con la asignada para el pirrol a 1144 cm^{-1} , se elige inmediatamente, por ser la más intensa en el espectro Raman de este compuesto (como sucedía con la correspondiente del pirrol), y ser la más polarizada de todo el espectro, como debe suceder si la consideramos derivada de la A_1' del grupo D_{5h} . Por otra parte, la aplicación de la regla del producto a la especie A_1' del grupo D_{5h} nos da una relación de frecuencias (pirrol/ PD_5), para esta vibración de 1,046, relación en buena concordancia con el valor experimental obtenido $1144/1085 = 1,054$.

Son discutibles, en cambio, las asignadas a 950, 766 y 693 cm^{-1} . Nosotros proponemos las bandas medidas en Raman a 910, 784 y 731 cm^{-1} . A continuación intentaremos justificar el por qué de cada uno de estos cambios propuestos.

Para corresponderse con la 1237 del pirrol (que nosotros

asignamos actualmente a 1014 cm^{-1}), Morcillo y Orza habían propuesto una banda hacia 950 cm^{-1} , aunque le encontraban el inconveniente de que no se observaba en el espectro Raman de Lord y Miller, inclinándoles a favor de su asignación el hecho de que apareciese una banda hacia 953 cm^{-1} en el pirrol- D_4 que era relativamente intensa en el espectro infrarrojo del líquido y del vapor.

Nosotros proponemos un cambio total en la asignación de esta vibración, para los cuatro compuestos discutidos en este apartado. En vez de la 1237 en el pirrol, asignamos la 1014, y le hacemos corresponder la 1012 en el pirrol-N-D y las 786 y 784 en el pirrol- D_4 y pirrol- D_5 , respectivamente. Además de las ventajas ya señaladas al asignar esta frecuencia en el pirrol, las frecuencias elegidas para el pirrol- D_4 y pirrol- D_5 , siguen la "normativa" de intensidad en el Raman (son las quintas más intensas de las correspondientes a esta especie de simetría), y son al igual que la elegida para el pirrol, de intensidad fuerte en los espectros infrarrojos del líquido y del vapor. Por otro lado, están en buena concordancia con la correspondiente del furano- D_4 , como puede comprobarse en la figura 34, y coinciden asombrosamente con las obtenidas por cálculo con la función potencial de Scott (786 para el pirrol- d_4 , $\delta v(\text{calculada-observada})=0$. y 784 para el pirrol- d_5 , $\delta v(\text{calculada-observada})=0$).

Morcillo y Orza asignaban la banda a 784 cm^{-1} del pirrol- d_5 , muy intensa en los espectros infrarrojos del líquido y vapor, pero no detectada en el espectro Raman de este com-

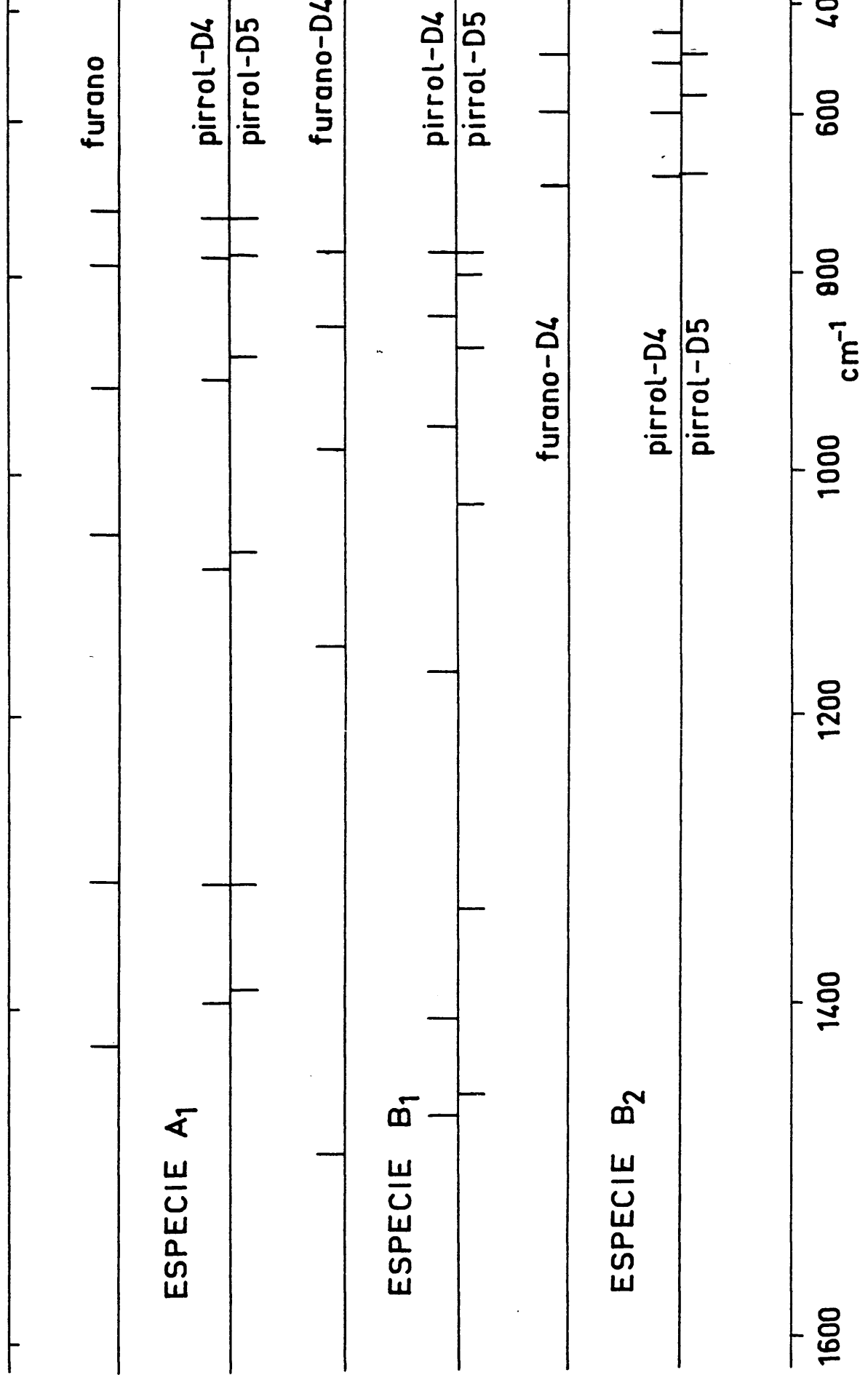


Figura 34

puesto por Lord y Miller, como correspondiente a la especie B_1 . Esta frecuencia aparece, en cambio, en nuestro espectro Raman, midiéndose como probablemente polarizada, y presenta en vapor contorno de tipo A, por lo que no parece aceptable su asignación como B_1 , aseverándonos aun más si es que fuese necesario después de los razonamientos anteriormente expuestos, a asignarla como correspondiente a esta especie de simetría.

Para corresponderse con la 1076 del pirrol, Morcillo y Orza, al no aceptar la propuesta de Lord y Miller, buscando en la zona por donde cabe esperarla, deciden asignar la 769, ya que, en líneas generales, su intensidad en los espectros infrarrojos del líquido y del vapor, estaba de acuerdo con la comparación con el pirrol. En nuestro espectro Raman, aparece esta banda como despolarizada, por lo que la asignamos como perteneciente a la especie B_1 , proponiendo en cambio para esta especie la 910 cm^{-1} , que además de presentar contorno de tipo A en el espectro infrarrojo del vapor, está en buena concordancia con la propuesta para el furano- D_4 , como puede comprobarse en la figura 34, y no se desvía prácticamente (sólo 5 cm^{-1}) de la calculada, apoyándonos en la función potencial de Scott. Orza consideraba la 910 cm^{-1} como perteneciente a la especie B_1 , apoyándose en la asignación que proponían para el pirrol (asignación que nosotros refutamos), y en el corrimiento de frecuencia que esta vibración debía experimentar, según estos autores en su paso de infrarrojo vapor a infrarrojo líquido.

Para corresponder con la 878 del pirrol (que en trabajos anteriores estaba fijada a 711 cm^{-1}), Orza propone en el pirrol-D₅ la banda medida en Raman a 693 cm^{-1} . Al refutar en el presente trabajo la 711 del pirrol, y subirla a 878 cm^{-1} , modificamos también las anteriores asignaciones de esta vibración en los distintos compuestos deuterados, y teniendo en cuenta las intensidades relativas en los distintos espectros, estado de polarización y contorno en estado de vapor, proponemos la banda medida en Raman a 731 cm^{-1} , que aparece en vapor a 740 cm^{-1} . El cálculo la predice hacia 745 cm^{-1} , por lo que la concordancia es admirable. Esta banda, la 731, había sido asignada por Morcillo y Orza como correspondiente a la especie B₁, pero de acuerdo con los grados de polarización en Raman, hemos de asignarla como perteneciente a la especie A₁, dejando como correspondiente a la especie B₁ la 769 cm^{-1} , que los anteriores autores tenían asignada como A₁, y que no puede pertenecer a esta especie de simetría, según nuestros espectros Raman, por ser despolarizada.

Pirrol-D₄

Como indicamos en III.A.1, las bandas pertenecientes a esta especie de simetría en el pirrol-D₄, no presentan contorno de tipo A, sino de tipo B, en el espectro infrarrojo del vapor.

La elección de las seis vibraciones que quedan por asignar de esta especie de simetría, debe ser inmediata, teniendo en cuenta que se han de tomar todas las bandas polarizadas en los espectros Raman del líquido, y deben estar próximas a los

correspondientes valores del pirrol-D₅, ya que, como hemos indicado anteriormente, el enlace N-H en esta especie de simetría participa fundamentalmente, en la vibración de tensión ν_{NH} , de frecuencia mucho más alta, por lo que parece no esperarse grandes corrimientos en las frecuencias de estas vibraciones al deuterar. Por otra parte, los corrimientos, caso de que se produzcan, deben ser del orden de los que se dan en el pirrol-N-D, respecto al pirrol, pero de signo contrario.

Morcillo y Orza, proponían las bandas medidas en el espectro Raman a 1399, 1318, 1090, 953, 769 y 690 cm^{-1} . Al igual que en el pirrol-D₅, mantenemos las tres primeras, por iguales razones que las expuestas allí, y modificamos, en cambio, las tres últimas, para las que proponemos los valores: 916, 786 y 729 cm^{-1} del espectro Raman respectivamente.

Las bandas medidas por Morcillo y Orza a 953 y 769 cm^{-1} , y asignadas por estos autores a esta especie, las proponemos en el presente trabajo, al igual que las correspondientes del pirrol-D₅, a la especie B₁, debido a su estado de polarización en nuestros espectros Raman. La 690 a la especie B₂.

Las nuevas bandas propuestas por nosotros para esta especie (916, 786 y 729 cm^{-1}), son como puede comprobarse muy próximas a las asignadas para el pirrol-D₅ (910, 784 y 731 cm^{-1}), coinciden, incluso en los respectivos valores de polarización de las líneas Raman, y presentan intensidades relativas semejantes, en los tres tipos de espectros, respecto a las correspondientes p-D₅, como puede comprobarse en la tabla 46, donde se han agrupado las frecuencias en tres sub-

FRECUENCIAS FUNDAMENTALES DEL PIRROL Y DERIVADOS
DEUTERADOS AISLABLES (POR DEBAJO DE 1600 cm^{-1})ESPECIE A_1

PIRROL							
ir vapor	int.	tipo	ir liq.	int.	Raman liq.	int.	ρ
1148	29	A	1140	91	1144	100	0,06
1391	45,h	A	1383	77,h	1380	8	0,27
1018	93	A	1010	100	1014	1	0,6
1470		A	1467	95	1468	8	0,09
1074	87	A	1072	100	1076	2	0,6
880	45	A	877	h	878	1	0,7

PIRROL-ND

ir vapor	int.	tipo	ir liq.	int.	Raman liq.	int.	ρ
1130	md	A	1134	d	1135	100	0,05
1406	m	A	1384	f	1385	12,8	0,17
1010	f	A	1009	mf	1012	$\sim 0,4$	$\sim 0,5$
1461	d	A	1464	m	1466	6,1	0,10
1067	m	A	1068	mf	1071	1,6	0,5
869	m-md	A	867	md	868	1,2	0,5

TABLA 46 (cont.)

ESPECIE B₁

PIRROL							
lr vapor	int.	tipo	lr liq.	int.	Raman liq.	int.	ρ
1287	12	B	1284	70	1284	md	
1424	85	B	1415	97	1415	1,1	0,63
1049	87	B	1046	100	1047	1,7	0,75
1521	60	B	1528	99	1532	md	dp
1134	23	B	≈1130		--	--	--
863	39	B	865	m	868	2,1	0,75

PIRROL-ND

lr vapor	int.	tipo	lr liq.	int.	Raman liq.	int.	ρ
--			1263	d	--		
1359	m ó d?	B	1352	m	1352	1.0 h	0,4?
906	d	B	911	f	914	0,9	0,7
1508		B	1507	m	1507	0,2	
1072	m	B	1074	f,h	1075	~1,6	0,7
827	m	B	832	f	835	1,3	0,75

TABLA 46 (cont.)

ESPECIE A₁

PIRROL-D₄

Ir vapor	int.	tipo	Ir liq.	int.	Raman liq.	int.	ρ
1085	md	B	1089	m	1090	100	0,046
1320	d	B	1319	d	1318	10	0,26
786	f	B	786	f	786	1,5	0,3
1399?	d	B	1400	f	1399	23	0,10
--	--	-	916	m	916	6,5	0,6
738	d	B	732	m	729	3,7	0,4

PIRROL-D₅

Ir vapor	int.	tipo	Ir liq.	int.	Raman liq.	int.	ρ
1068	m	A	1080	50	1085	100	0,041
1320	md	A	1314	25	1318	8,4	0,29
784	f		782	mf	784	0,7	p?
1392	f		1386	95	1389	27	0,09
891	md		907	45	910	7,1	0,65
740	m		729	30	731	3,3	0,4

TABLA 46 (cont.)

ESPECIE B₁

PIRROL-D₄

Ir vapor	int.	tipo	Ir liq.	int.	Raman liq.	int.	ρ
1162	d	A	1163	f	--		
1409	70	A	1415	mf	~1410	h	0,75?
848	f	A	848	f	848	6	0,7
1468	md	A	1468	m	~1464	md	0,75?
955	m	A	954	m	952	1,7	0,7
775	f	A	770	f	769	5,5	0,75

PIRROL-D₅

Ir vapor	int.	tipo	Ir liq.	int.	Raman liq.	int.	ρ
1024	m	B	1021	43	--		
1336	d	B	1340	60	~1338	1,3	p?
804	m	B	809	mf	809	1,1	dp
1456	d	B	1445	31	~1452	0,1	
883	md	B	890	45	894	6,0	0,7
778	f	B	767	f	769	1,1	dp

ESPECIE A₂

PIRROL

Ir vapor	int. tipo		Ir liq.	int.	Raman liq.	int.	ρ
--			--		868	d	dp
--			--		712	d	dp
--			--		618	-	--

PIRROL-D₄

Ir vapor	int. tipo		Ir liq.	int.	Raman liq.	int.	ρ
--			--		~729	-	--
--			--		562	d	
--			--		516		

ESPECIE B₂

PIRROL

Ir vapor	int. tipo		Ir liq.	int.	Raman liq.	int.	ρ
826	40	C	834		838	d	dp
720	100	C	733	100	735	md	
626?	d		648	80	646	d	dp
474	98	C	≈560	100	568	md	dp

PIRROL-D₄

Ir vapor	int. tipo		Ir liq.	int.	Raman liq.	int.	ρ
686	m		685	d,h	689	d	
597	mf		632?	f	--		
515	f		530?	m	514	md	
460	mf		500	mf	--		

ESPECIE A₂

PIRROL-ND

lr vapor	int.	tipo	lr liq.	int.	Raman liq.	int.	ρ
--			--		868	d	dp
--			--		712	d	dp
--			--		618	-	--

PIRROL-D₅

--			--		~729	-	--
--			--		562	d	
--			--		516		

ESPECIE B₂

PIRROL-ND

lr vapor	int.	tipo	lr liq.	int.	Raman liq.	int.	ρ
823	d	C	--		--		
716	mf	C	756	mf	--		
603	d	C	609	m	609,h		
372	f	C	≈458		≈453		

PIRROL-D₅

lr vapor	int.	tipo	lr liq.	int.	Raman liq.	int.	ρ
684	d		690	d	--		
569	mf		576	mf	577		
501	mf		512	mf	520		
369			435		~442		

grupos, separados por una línea de puntos, de acuerdo con lo que cabría esperarse si procediesen de una simetría D_{5h} .

La única inconsistencia de esta propuesta está en las bandas medidas en Raman a 731 cm^{-1} para el pirrol- D_5 y 729 cm^{-1} para el pirrol- D_4 , ya que, como dijimos anteriormente, ninguna banda de un compuesto isotópico más pesado, puede tener una frecuencia mayor que la correspondiente del más ligero, de la misma especie de simetría. Sin embargo, en el espectro infrarrojo del líquido, el orden de los valores es correcto, 729 cm^{-1} para el pirrol- D_5 y 732 cm^{-1} para el pirrol- D_4 , lo que nos hace pensar pueda ser defecto de medida más que de elección de la banda, aunque en el infrarrojo vapor parece darse de nuevo la inconsistencia.

c) Vibraciones fundamentales de la especie B_1 por debajo de 1600 cm^{-1}

Pirrol

Quedan por asignar a esta especie de simetría seis bandas fundamentales, por debajo de 1600 cm^{-1} , de las cuales, tres corresponderán principalmente a tensiones y deformaciones de los enlaces N-H y C-H, y las otras tres a tensiones y deformaciones de los enlaces del anillo.

Todas las bandas pueden ser activas en infrarrojo y Raman, despolarizadas en el espectro Raman, y deben presentar un contorno de tipo B en el espectro infrarrojo del vapor.

Hay también una sola coordenada interna, en esta especie de simetría, que se afecta por la deuteración: la que des-

cribe la deformación angular del enlace N-H (N-D) en el plano de la molécula, pero al contrario de lo que sucedía en la especie A_1 con la tensión N-H, es de esperar que la deformación N-H (N-D), se mezcle considerablemente con las deformaciones de los enlaces C-H, y de los enlaces del anillo.

En el anterior trabajo debido a Orza y Morcillo (17), estos autores tomaban como fundamentales de esta especie de simetría, las bandas cuyas medidas en el espectro Raman corresponden a los valores 1532, (1076), 1047, 1014 y 868 cm^{-1} , así como la banda que aparecía en el espectro infrarrojo del líquido a 1415 cm^{-1} .

Según los datos obtenidos en el presente trabajo, parece aceptable la asignación de las bandas a 1532, 1415, 1047 y 868 cm^{-1} . Son discutibles, en cambio, como asignables a esta especie de simetría, las bandas a 1076, (que los anteriores autores habían asignado también como A_1), y 1014 cm^{-1} . Como se recordará, ésta última ha sido asignada, en el presente trabajo, como perteneciente a la especie A_1 , y ampliamente discutida en el correspondiente apartado. Orza asignaba la banda a 1076 cm^{-1} como correspondiente a la deformación angular del enlace N-H, sin duda por "la necesidad" de encontrar una banda de vibración, prácticamente pura, del enlace N-H, necesidad, por otro lado, que se habían creado los autores anteriores del tema. Sin embargo, parece que este supuesto es incorrecto, de acuerdo con los datos obtenidos en el presente trabajo, y según parece predecirse, por otra parte, de las formas de vibración deducidas por Orza, para esta especie de simetría, en la molécula de pirrol.

Al encontrar una disminución, y sólo para esta frecuencia, en la intensidad de la banda a 1076 cm^{-1} , por efecto de la dilución, Orza no tuvo más remedio que asignarla de nuevo (ya lo había hecho como A_1), y buscar en el espectro infrarrojo del vapor una frecuencia suficientemente distante (la 960 cm^{-1}), que pareciese corresponderse con la 1076 del infrarrojo líquido, en esta especie de simetría. No sólo es incorrecto el buscar una única banda con influencia del N-H, sino que además el contorno de vapor de la banda a 960 cm^{-1} , típico, obliga a volver a la interpretación inicialmente propuesta por Mirone para esta banda, de considerarla como el primer sobretono de la vibración NH fuera del plano de la molécula, si bien presenta entonces una anarmonicidad de signo contrario al habitual. Esta hipótesis, se ha confirmado en la presente investigación, al haber hallado una banda de diferencia a 488 cm^{-1} no medida en los trabajos anteriores, y que incluye al nivel de 960 cm^{-1} . Al pertenecer la banda 488 a una vibración de la especie B_2 , exige que la vibración a 960 cm^{-1} sea necesariamente de la especie A_1 (sobretone), y no de la especie B_1 , como era asignada por Morcillo y Orza.

Por otra parte, la frecuencia a 1076 cm^{-1} se mantiene prácticamente a la misma frecuencia al deuterar (1071 cm^{-1} en el pirrol-N-D; 910 cm^{-1} en el pirrol-D₅ ↔ 916 cm^{-1} en el pirrol-D₄), por lo que nosotros la atribuimos sólo a la δ_{CH} de la especie A_1 .

De acuerdo con los modos de vibración deducidos por Orza, cabría esperar que las B_1 correspondientes, tuviesen,

en cambio, participación del enlace N-H, ($\delta_{CH} \pm \delta_{NH}$), por lo que deben desplazarse de los compuestos con N-H, a los compuestos con N-D.

Nosotros atribuimos la 1076 cm^{-1} , sólo como correspondiente a la especie A_1 , como ya hemos expuesto, haciendole corresponder en la especie B_1 una banda a 1134 cm^{-1} , que no había sido medida en ninguno de los trabajos anteriores, y que en nuestros espectros de vapor, presenta contorno de tipo B. Puede apreciarse, también, en el infrarrojo líquido, en el lateral de la banda a 1140 cm^{-1} , con el máximo hacia unos 1130 cm^{-1} aproximadamente.

Si miramos en conjunto las frecuencias propuestas para esta vibración, en los distintos compuestos deuterados, veremos que efectivamente se desplazan (1134 cm^{-1} en pirrol \leftrightarrow 1072 cm^{-1} en pirrol-ND; 955 cm^{-1} en pirrol- D_4 \leftrightarrow 883 cm^{-1} en pirrol- D_5), como era de prever.

Resumiendo: proponemos para el pirrol, como pertenecientes a esta especie de simetría, las bandas medidas como des-polarizadas en el espectro Raman del líquido a 1532 , 1415 , 1284 , 1047 y 868 cm^{-1} , así como la banda que aparece en el espectro infrarrojo del vapor, con contorno de tipo B, a 1134 cm^{-1} . Como puede comprobarse, todas las bandas, excepto la 1130 , aparecen en Raman, si bien algunas de ellas, como la 1284 y 1532 cm^{-1} con intensidad muy débil. No es de extrañar que no pueda medirse en ese espectro la 1130 , ya que caso de que apareciese, se encontraría debajo de la 1144 , asignada como A_1 , y la más intensa de todo el espectro Raman del pirrol, por lo que quedaría oculta por ésta.

Aparecen con intensidades fuertes en el espectro infrarrojo del líquido (la 1130 y 865 con intensidad media), a las mismas frecuencias practicamente que en el Raman, y se miden en el espectro infrarrojo del vapor a 1521, 1424, 1287, 1134, 1049 y 863 cm^{-1} , mostrando contorno de tipo B. El contorno B de la 1521, no es tan fácilmente comprobable a simple vista, como ocurre con el resto de las bandas, ya que sus ramas se solapan con la rama R de la banda A a 1548, y la rama P de la banda A a 1470 cm^{-1} . Además, en esta zona, interfieren las bandas del vapor de agua atmosférico, por lo que sólo la resolución de esta zona, nos permite fijarla a esa frecuencia.

Por otra parte, proponemos una reasignación de los modos aproximados de vibración que corresponden a algunas de las distintas frecuencias, con respecto a los propuestos por Orza. Como puede comprobarse en la tabla para el pirrol, o en la tabla general 46, mientras mantenemos prácticamente invariables los modos asignados a las distintas frecuencias, en la especie A_1 , variamos la ν_{11} de Orza (1048 cm^{-1}), al modo ($\nu_{12} \pm \nu_{13}$) y proponemos la 1284 cm^{-1} como ν_{11} . Esto explica su debilidad en el espectro Raman, y en el espectro infrarrojo del vapor. Si el pirrol perteneciese a la simetría D_{5h} , no debería aparecer. La 1134 cm^{-1} la proponemos como la otra $\nu_{12} \pm \nu_{13}$. Mantenemos la propuesta de Orza para la asignación de los modos de vibración a las frecuencias restantes.

Apoyan la totalidad de nuestra propuesta:

- La concordancia con la asignación propuesta, para esta

china y J.M. Orza (50). Se observa una buena concordancia, si se tiene en cuenta que el número de vibraciones es distinto, ya que en el caso del pirrol aparece una vibración más, la que debería corresponder a la deformación del enlace N-H en el plano de la molécula.

El análisis de la figura 33, podría hacernos pensar que esta nueva forma de vibración, aparece a 1424 cm^{-1} , y que solo esta frecuencia, como era defendido hasta ahora, debía afectarse considerablemente por la deuteración.

Suposición que queda una vez más descartada, si se examina, en la citada figura, los corrimientos de las frecuencias del pirrol al pirrol-ND, y como puede volver a reafirmarse por el análisis de la figura 34, para el caso de las vibraciones B_1 del pirrol- D_4 y pirrol- D_5 .

- La bondad de la correlación entre las frecuencias asignadas para el pirrol, y las correspondientes a una molécula con simetría D_{5h} .

Si las bajas frecuencias de la especie B_1 , las consideramos derivadas de las correspondientes a una molécula con simetría D_{5h} , las podemos agrupar, según su procedencia, en tres subgrupos, al igual que ocurría con las correspondientes A_1 :

- Una vibración, que en este caso derivaría de la A_2' del grupo D_{5h} , inactiva en infrarrojo y Raman en el citado grupo.

- Dos vibraciones, derivadas de las E'_1 , y que al proceder de frecuencias degeneradas en el grupo D_{5h} , deben estar relativamente próximas a "su pareja degenerada", perteneciente a la especie A_1 , y en general a frecuencias mayores, como indican los resultados de Reitz sobre modelos mecánicos (52).
- Un tercer subgrupo, formado por tres vibraciones que procederían de la especie E'_2 , y que al igual que en el caso anterior, no deben alejarse demasiado de sus correspondientes A'_1 .

La correlación propuesta se ha expuesto en la tabla 45, en la que se han incluido, asimismo, los modos aproximados de vibración deducidos por Orza en su tesis doctoral (Madrid, 1958), para esta especie de simetría. El examen de estos modos de vibración propuestos, nos reafirma en la opinión de que el enlace N-H no influye en una sola vibración, sino que cabe esperar su influencia en las vibraciones derivadas de la A'_2 , las dos E'_1 , y la segunda de las E'_2 ; modos de vibración, que pueden correlacionarse, aunque algunas no de una forma estricta, con las ν_{11} , $\approx \nu_{14}$, $(\nu_{12} \pm \nu_{13})$ y $(\nu_{12} \pm \nu_{13})$ de Lord y Miller (figura 31). Efectivamente, las separaciones observadas en el caso de las vibraciones asignables a deformaciones de los enlaces CH, muestran la existencia de un fuerte acoplamiento entre estas deformaciones y la del enlace NH. Obsérvese que en los casos en que la participación del

enlace NH es menos importante, se obtienen valores muy semejantes para las vibraciones que en una molécula con simetría D_{5h} , corresponderían a vibraciones degeneradas. Es de señalar que la separación de la simetría D_{5h} , en el caso del pirrol, se debe más a diferencias en las constantes de fuerza, que a la geometría de la molécula, según puede observarse en los cálculos de Biarge, Orza, Rico y Morcillo (53), para la matriz inversa de la de coeficientes de la energía cinética del pirrol.

- La concordancia del valor observado y calculado en la aplicación de la regla del producto.
- La concordancia en la aplicación de la regla isotópica completa.

Pirrol-N-D

Como ya indicábamos en la introducción a la discusión del pirrol, en esta especie de simetría, es de esperar que la deformación N-H(N-D), se mezcle considerablemente con las deformaciones de los enlaces C-H, y de los enlaces del anillo. Si atendemos a las conclusiones sacadas del análisis de los modos de vibración aproximados propuestos por Orza, al menos cuatro de las vibraciones de la molécula del pirrol, pertenecientes a esta especie de simetría, deberán afectarse de forma considerable por la deuteración.

Al igual que en el caso del pirrol, todas las bandas de esta especie de simetría son activas en infrarrojo y Raman, despolarizadas en Raman, y deben presentar un contorno de tipo

B en el espectro infrarrojo del vapor.

Morcillo y Orza asignaban como pertenecientes a esta especie de simetría las bandas que se miden en el espectro Raman del líquido a 1385, 1012, 914 (dos veces) y 868 cm^{-1} , así como la banda que aparece con intensidad media en el espectro infrarrojo del líquido a 1567 cm^{-1} .

Según los datos obtenidos en el presente trabajo, mantenemos la asignación de una de la banda a 914, si bien modificamos el modo de vibración aproximado, ν_{11} , a que estaba asignada por Orza, por uno de los modos ($\nu_{12} \pm \nu_{13}$), obtenidos por este mismo autor. Cambiamos el resto de la asignación, proponiendo, en su lugar, las bandas que aparecen en Raman a 1507, 1352, 1075 y 835 cm^{-1} , y la banda débil que se mide a 1263 cm^{-1} , en el espectro infrarrojo del líquido.

A continuación intentaremos exponer porqué rechazamos cinco de las bandas asignadas por Morcillo y Orza, y defendemos la actual propuesta.

La banda medida por los autores anteriormente citados a 1565 cm^{-1} en el espectro infrarrojo del líquido, y apreciada hacia 1550 cm^{-1} , en el vapor, tiene el inconveniente de figurar a una frecuencia más alta que su vibración correspondiente en el pirrol, lo que contradice la regla de Rayleigh, que ya hemos expuesto en otras ocasiones. Por otro lado, esta banda no aparece en ninguno de los espectros Raman del pirrol-N-D. líquido medidos hasta ahora. En su lugar nosotros proponemos la línea a 1507 cm^{-1} en nuestro espectro Raman, y que no había

sido citada por Lord y Miller, sin duda porque como exponía ya Orza en su tesis, el pirrol-N-D obtenido por estos autores era muy impuro. Esta banda aparece en nuestros espectros infrarrojos del líquido a 1507 cm^{-1} , (ver figura 11), con una intensidad media, y se mide en vapor a 1508 cm^{-1} , con claro contorno de tipo B (ver figura 14). No es de extrañar que Orza tampoco midiese en sus espectros infrarrojos, líquido y vapor esta banda, ya que ambos presentan en esta zona unas bandas muy anchas, y no resueltas, debido sin duda a las interferencias del vapor de agua atmosférico, y a que el espectrógrafo con el que contaban tenía menor poder de resolución que los utilizados en el presente trabajo. A pesar de ello, parece predecían una banda a unos 1503 cm^{-1} en el espectro infrarrojo del vapor.

Además de la perfecta visión en nuestros espectros de la banda propuesta, su asignación es coherente. Se asigna a frecuencias más bajas que la correspondiente del pirrol, y por otra parte, su desplazamiento respecto a la de este compuesto es uno de los más pequeños dentro de esta especie de simetría, lo que está en buena concordancia con el modo de vibración aproximado deducido por Orza. Como puede comprobarse en la tabla 45 y 46, la vibración ν_{15} es una de las dos frecuencias en las que apenas debe esperarse influencia de la vibración de deformación del enlace N-H.

La banda a 1385 cm^{-1} propuesta por Morcillo y Orza, había sido asignada anteriormente por estos autores a la especie A_1 , pero al necesitar una banda B_1 por esta zona, y comprobar que

la 1385 es una banda muy intensa, pensaron que posiblemente hubiese a esta frecuencia dos bandas coincidentes.

En el presente trabajo se mantiene la asignación de esta banda como perteneciente a la especie A_1 , pero dado su grado de polarización en Raman, y la no evidencia de que se trata de una banda doble, ni aun en nuestros espectros, mejor resueltos, asignamos como ν_{14} la línea que aparece en nuestro espectro Raman del líquido a 1352 cm^{-1} , y que se mide, con intensidad media, en el espectro infrarrojo del líquido, como puede comprobarse en la figura 11. En el espectro infrarrojo del vapor, aunque es menos evidente, aparece a 1359 cm^{-1} , con contorno de tipo B. De acuerdo con el modo de vibración propuesto para esta frecuencia es de esperar se desplace de la correspondiente del pirrol, debido a la influencia de la deformación N-H. Como puede comprobarse, (ver figura 33), así sucede, siendo la segunda vibración que más se desplaza, en esta especie de simetría.

La banda a 1012 cm^{-1} que estos autores asignan a esta especie de simetría, la hemos asignado en el presente trabajo a la especie A_1 , y ha sido discutida en el correspondiente apartado.

Para sustituir a la 1012 cm^{-1} , proponemos la 914 cm^{-1} , es decir, la banda que, como hemos indicado al principio de este apartado, mantenemos de la propuesta de Morcillo y Orza, si bien cambiamos el modo de vibración a que estaba asignada, al igual que hicimos con la correspondiente del pirrol (1048 cm^{-1}). En vez de asignarlas a la vibración ν_{11} , las asignamos

a uno de los modos de vibración ($\nu_{12} \pm \nu_{13}$) propuestos por Orza.

Es una banda que aparece con intensidad fuerte en el espectro infrarrojo del líquido, claramente despolarizada en Raman, y presenta un claro y limpio contorno B en el espectro infrarrojo del vapor, como puede comprobarse en la figura 15. Su desplazamiento, respecto de la correspondiente vibración del pirrol es grande, lo que hace pensar en una fuerte participación del enlace N-H, como por otra parte puede deducirse del exámen de la figura que representa su modo aproximado de vibración, que aparece en la tabla 45. Si se comparan los desplazamientos de frecuencia de esta banda, en las parejas pirrol-pirrol-ND; pirrol-D₄-pirrol-D₅, (véanse las figuras 33 y 34), podrá comprobarse que el corrimiento de la frecuencia es mayor en la primera de las parejas nombradas, si bien, esto es fácil de explicar cualitativamente, si se tiene en cuenta que la sustitución de un átomo de hidrógeno por deuterio en el pirrol, representa, con respecto a la masa total de los cinco hidrógenos, un cambio de masa bastante mayor, que la sustitución de un átomo de deuterio, por uno de hidrógeno en el pirrol-D₅.

Para la vibración ν_{11} , única vibración que puede considerarse derivada de la A₂'¹, si aceptamos la comparación con el grupo D_{5h}, tenemos otra asignación más coherente. Esta banda debe esperarse un poco más baja que la correspondiente del pirrol (1284 cm⁻¹), y no es de esperar que sea muy fuerte, si se tiene en cuenta que la A₂'¹ sería inactiva tanto en infrarrojo como en Raman. Proponemos la banda débil a 1263 cm⁻¹ en

el espectro infrarrojo del líquido. No ha podido ser detectada en nuestro espectro Raman, pero ello era de esperar como dijimos antes. La correspondiente del pirrol, por otra parte, es muy débil.

Para la vibración ν_{13} de Lord y Miller, la otra ($\nu_{12} \pm \nu_{13}$) según el presente trabajo, Morcillo y Orza proponían en el pirrol la banda a 1074 cm^{-1} , haciéndole corresponder en el pirrol ND, la línea Raman a 914 cm^{-1} . Ambas bandas aparecen asignadas por los citados autores, dos veces. La discusión de la no aceptación de la 1074 cm^{-1} del pirrol, ha sido hecha en el correspondiente apartado. Recuérdese que nosotros proponíamos una nueva banda medida a 1134 cm^{-1} en el espectro infrarrojo del vapor. Tampoco nos parece aceptable la reasignación de la 914 cm^{-1} , para este modo de vibración, en el pirrol-N-D. Teniendo en cuenta que la banda asignada en el presente trabajo para el pirrol es superior (unos 60 cm^{-1}) a la de estos autores, debe esperarse que la correspondiente del pirrol-N-D, sea a su vez más alta que la 914 , propuesta por Morcillo y Orza. La aplicación de la "regla del producto" entre el pirrol y el pirrol-ND, parece predecirla alrededor de 1085 cm^{-1} . La aplicación de la regla isotópica completa, hacia 1090 cm^{-1} . El análisis de nuestros espectros en esta zona nos llevan a asignarla a 1075 cm^{-1} . A esta frecuencia aparece una línea Raman claramente despolarizada. En el espectro infrarrojo del líquido se aprecia un doble pico a 1074 cm^{-1} , sobre la banda fuerte a 1068 cm^{-1} (véase fig. 12), y en el espectro infrarrojo del vapor puede comprobarse la presencia de una banda de tipo B a 1072 cm^{-1} , sobre la rama R de la banda de tipo A, a 1068 cm^{-1} . Por otra parte,

y por si fuera necesaria aun más evidencia, el análisis de las intensidades de estas bandas viene a reafirmarnos en nuestra asignación. Efectivamente, en los espectros del pirrol en disolución en CS_2 , y en CCl_4 , la banda a 1072 cm^{-1} de este compuesto, disminuye considerablemente de intensidad a medida que aumenta la dilución, al tiempo que aparece una nueva banda centrada alrededor de 1000 cm^{-1} . Sin embargo, aun diluyendo considerablemente la disolución de pirrol, se encuentra que esta disminución de intensidad tiende a un valor límite finito, incluso a dilución infinita. En correspondencia con este comportamiento en el espectro del pirrol al estado de vapor, se conserva una banda de tipo A, con el máximo de la rama Q a 1074 cm^{-1} , apareciendo otra banda, que no se hallaba en el líquido puro, también de tipo A, y con centro a 963 cm^{-1} . Estos hechos se interpretaron admitiendo que hacia 1072 cm^{-1} , en el pirrol al estado líquido, se superponían una banda fundamental A_1 , con el primer sobretono de la vibración de deformación fuera del plano, del enlace N-H; este sobretono se debe desplazar hacia frecuencias más bajas en el espectro del vapor, del mismo modo que se desplaza la banda fundamental $\gamma_{\text{N-H}}$. Como el fundamental A_1 a 1074 cm^{-1} (Ir.vapor) no debe alterarse apenas por la sustitución isotópica $\text{NH} \rightarrow \text{ND}$, es lógico que esta banda permanezca casi inalterada en el espectro del pirrol-ND $|\Delta\nu(\text{pirrol-pirrol-N-D})=4 \text{ cm}^{-1}|$, pero en este caso no debe coincidir con el primer sobretono de la vibración de deformación $\gamma_{\text{N-D}}$. Sin embargo, en el espectro del pirrol-N-D líquido, la banda a 1068 cm^{-1} presenta una intensidad sólo ligeramente menor que la de la banda a 1009 cm^{-1} , del orden de la que presenta en el

espectro del pirrol, en contra de lo que cabía esperar al desa parecer la superposición con el sobretono de la vibración γ_{N-H} . Como al mismo tiempo se observa también una disminución de la intensidad de la banda difusa con máximo a 1140 cm^{-1} (que pasa a 1134 cm^{-1} en el pirrol-N-D), parece razonable explicar estos hechos admitiendo que en el pirrol-ND, el fundamental B_1 , que corresponde al medido a 1134 cm^{-1} para el pirrol, se superpone parcialmente, con el correspondiente A_1 a 1068 cm^{-1} .

Como ν_{10} , Morcillo y Orza proponían para el pirrol-N-D, una banda medida a la misma frecuencia que la correspondiente del pirrol. Banda que nosotros hemos asignado como perteneciente a la especie A_1 , y que se desplaza claramente a 835 cm^{-1} , en esta especie de simetría. Efectivamente, a esa frecuencia aparece una línea Raman claramente despolarizada en nuestros espectros, y que en cambio, Lord y Miller, habían medido como polarizada. En el espectro infrarrojo del vapor, se mide a 832 cm^{-1} , siendo su intensidad fuerte. Como puede observarse en la figura 15, en estado de vapor presenta un claro contorno de tipo B. Ya Morcillo y Orza, no dudaban de su contorno B, aunque coincidiendo, como ya justificaremos también en el presente trabajo, con otra banda de tipo C, perteneciente a la especie B_2 . Por otra parte, sus intensidades relativas, en los tres tipos de espectros, están en buena concordancia con la correspondiente del pirrol.

Resumiendo: proponemos como vibraciones fundamentales, pertenecientes a esta especie de simetría, para el pirrol-N-D las bandas medidas en Raman a 1507 , 1352 , 1075 , 914 y 835 cm^{-1} ,

así como la débil banda del espectro infrarrojo del líquido a 1263 cm^{-1} . Las cinco citadas en primer lugar se miden en el espectro infrarrojo del vapor a 1508, 1359, 1075, 909 y 830 cm^{-1} , mostrando todas ellas, contorno de tipo B.

En la figura 33 se comparan las asignaciones que proponemos para pirrol y pirrol-N-D, con las del furano y derivados monodeuterados. Es interesante observar que, en términos globales, la principal diferencia entre la asignación del pirrol y la del furano, es la aparición en el primero de una banda adicional hacia 1400 cm^{-1} . No obstante, no se puede asignar esta banda exclusivamente al enlace NH, ya que, como se ve también en la figura, la sustitución por deuterio afecta en mayor cuantía que a ella, a la banda del pirrol a 1049 cm^{-1} y en menor extensión a todas las demás vibraciones de esta especie, con frecuencias menores de 1600 cm^{-1} . Esta figura, ilustra claramente nuestra hipótesis inicial de que era de esperar un acoplamiento notable entre la deformación del enlace N-H, y las demás distorsiones de esta especie de simetría.

Pirrol-D₅

Morcillo y Orza propusieron como perteneciente a esta especie de simetría, para el pirrol-D₅, las bandas que aparecían en el espectro Raman de Lord y Miller a 1452, 1389, 910, 809 y 731 cm^{-1} , y la banda que aparecía con intensidad muy fuerte en el espectro infrarrojo del líquido a 784 cm^{-1} , y no era medida en el Raman de Lord y Miller.

En el presente trabajo, se mantiene la asignación de la 1452 cm^{-1} , y la 809 cm^{-1} , aunque como en los compuestos ante-

riores, para esta última se modifica el modo de vibración aproximado al que se le hace corresponder. Son discutidas, en cambio, las restantes, que se sustituyen por las líneas Raman de nuestros espectros a 1338, 894 y 769 cm^{-1} , así como por la banda de intensidad media del espectro infrarrojo del líquido a 1019 cm^{-1} .

La banda a 1389 cm^{-1} , había sido asignada ya por Morcillo y Orza, como correspondiente a la vibración ν_5 de la especie A_1 . Es sin lugar a dudas polarizada, y la segunda en intensidad del espectro Raman de este compuesto. Sin embargo, al considerarla muy intensa en el espectro infrarrojo del líquido, y siguiendo el método de razonamiento que habían utilizado para el pirrol-ND, consideran coincidente en esta frecuencia una vibración A_1 y otra B_1 . En el presente trabajo, se ha mantenido la asignación de esta banda como perteneciente a la especie A_1 , pero dado su grado de polarización en Raman, y al no contar con ningún indicio de que pueda tratarse de una banda doble, declinamos su asignación como B_1 , en favor de la línea medida por primera vez en nuestros espectros Raman a 1338 cm^{-1} , y que se corresponde con la banda de intensidad media del espectro infrarrojo del líquido a 1340 cm^{-1} , y con la débil banda del vapor a 1330 cm^{-1} .

Morcillo y Orza consideraban a la vibración a 910 cm^{-1} , como perteneciente a esta especie de simetría, apoyándose en la asignación que proponían para el pirrol (1076 cm^{-1}), y en la necesidad de encontrar una única banda con influencia del N-H. Ambos supuestos han sido refutados en el presente trabajo

y discutidos ampliamente en el apartado correspondiente a la asignación de las vibraciones B_1 de la molécula de pirrol. Por otra parte, la banda a 910 cm^{-1} , que era medida como polarizada en el espectro Raman de Lord y Miller, presenta contorno de tipo A en el espectro infrarrojo del vapor, por lo que en el presente trabajo se asigna como perteneciente a la especie A_1 . Para sustituir a esta banda, asignada por Orza al modo de vibración ν_{13} de Lord y Miller, proponemos la banda a 809 cm^{-1} una de las bandas aceptadas en el presente trabajo, de las propuestas por Morcillo y Orza, pero asignada por estos autores, al modo de vibración ν_{11} . Como puede comprobarse, se reestructura para el modo de vibración ν_{13} , las asignaciones propuestas por Morcillo y Orza en los distintos compuestos deuterados, al igual que hicimos para el caso de la vibración ν_2 de la especie A_1 , hecho por otra parte lógico, si se tiene en cuenta que ambos modos de vibración provendrían de la misma E'_1 del grupo de simetría D_{5h} (véanse tablas 45 y 46).

Como ν_{11} , única vibración que puede considerarse derivada de la A'_2 del grupo D_{5h} , proponemos la banda a 1019 cm^{-1} en el espectro infrarrojo del líquido. Debe ser, del conjunto de bandas asignadas, la más difícilmente visible, tanto en infrarrojo como en Raman, según ya comentamos. Su no aparición en el espectro Raman del líquido no es imputable, sino que más bien viene a corroborar su asignación como vibración ν_{11} , si se hace un estudio comparativo con la asignación para este mismo modo de vibración, en el resto de los compuestos deuterados. Este hecho queda patente si se examina cuidadosamente la tabla

46. Por otra parte, partiendo de su asignación en el pirrol (1287 cm^{-1} en el Ir vapor), podría calcularse por la regla del producto, su posible situación en el pirrol- D_5 . La razón entre ambas frecuencias debe ser:

$$\nu/\nu_D = \sqrt{m_D/m_H(IY)/(IY)_D} = 1,299$$

de donde resulta para el pirrol- D_5 , el valor 988,5 cm^{-1} . La frecuencia más cercana a la calculada, en el espectro infrarrojo del pirrol- D_5 , y que además cumple con las condiciones de intensidad exigibles, como indicamos anteriormente, es la 1019 cm^{-1} .

Morcillo y Orza asignaban la banda a 784 cm^{-1} , muy intensa en los espectros infrarrojos del líquido y vapor, pero no medida por Lord y Miller en su espectro Raman, como perteneciente a la especie B_1 . Esta banda aparece, en cambio, en nuestro espectro Raman, midiéndose como probablemente polarizada, y presenta en vapor contorno de tipo A, por lo que no parece aceptable su asignación como B_1 , por lo que proponemos en su lugar, la banda que aparece como claramente despolarizada en nuestro espectro Raman del líquido, a 894 cm^{-1} . Se mide en los espectros infrarrojos del líquido a 890 cm^{-1} , con una intensidad media, y aparece en vapor como muy débil a 883 cm^{-1} . Esta banda había sido medida por Lord y Miller en el espectro infrarrojo líquido y en el Raman. Orza la detecta también en su espectro líquido, pero tras de discutirla, la considera como perteneciente a una impureza isotópica. La aparición en nuestros tres tipos de espectros, y la al menos aparente cohe-

rencia con la asignación de esta banda en los distintos deuteros, así como en la globalidad de la propuesta (véase tabla 46) nos hace asignarla como una vibración correspondiente a uno de los modos ($av_{12} \pm bv_{13}$).

Como vibración ν_{10} , Morcillo y Orza asignaban la línea Raman a 731 cm^{-1} , que, de acuerdo con su grado de polarización en este espectro, hemos asignado en el presente trabajo, como perteneciente a la especie A_1 . Como B_1 proponemos la línea Raman despolarizada a 769 cm^{-1} , que se mide en el espectro infrarrojo del líquido a 767 cm^{-1} . En éste, al igual que en el espectro infrarrojo del vapor, presenta intensidad fuerte. En vapor se mide a 774 cm^{-1} .

Pirrol- D_4

Las bandas correspondientes a esta especie de simetría en el pirrol- D_4 , han de presentar contorno de tipo A. Se preve una distancia entre los dos máximos alrededor del centro de la banda, de aproximadamente $5,5 \text{ cm}^{-1}$. Estos dos máximos estarán como superpuestos a un fondo semejante a las ramas P y R del tipo A, que tendrán una separación entre ellas, de aproximadamente $21,5 \text{ cm}^{-1}$.

Como ocurría en el resto de los compuestos estudiados, las bandas han de ser despolarizadas en el espectro Raman.

Para las seis vibraciones que quedan por asignar de esta especie de simetría, se ha de esperar un comportamiento similar, respecto a las asignadas para el pirrol- D_5 , al que presenta el pirrol-N-D respecto al pirrol, si bien los corrimientos de frecuencias, se han de esperar en sentido contrario.

Como pertenecientes a esta especie de simetría, Morcillo y Orza asignaron las líneas Raman a 1463, 848 y 730 cm^{-1} , del espectro de Lord y Miller, y las bandas del espectro infrarrojo del líquido a 1415, 1057 y 786 cm^{-1} .

En el presente trabajo, mantenemos las propuestas a 1463, 1415 y 848 cm^{-1} , (aunque a esta última le hacemos corresponder uno de los modos de vibración aproximado $av_{12} \pm bv_{13}$, en vez del v_{11} al que la asignaba Orza), y modificamos en cambio, las otras tres, para las que proponemos los valores de las líneas medidas en nuestros espectros Raman a 952 y 769 cm^{-1} , y la banda que aparece con intensidad fuerte en infrarrojo a 1163 cm^{-1} .

Dos de las bandas discutidas de la propuesta de Orza, las medidas por este autor a 786 cm^{-1} en el espectro infrarrojo del líquido y la línea Raman a 730 cm^{-1} , las hemos propuesto en el presente trabajo, al igual que las correspondientes del pirrol- D_5 , como pertenecientes a la especie A_1 , debido a sus estados de polarización en Raman, según puede comprobarse en la tabla 46. La línea Raman polarizada según nuestros espectros, a 786 cm^{-1} , no había sido medida por Lord y Miller; en la 730 cm^{-1} , no indicaban grado de polarización, por lo que Morcillo y Orza no pudieron disponer de estos datos, decisivos a veces, para su asignación a una u otra especie de simetría.

Para sustituir a las bandas anteriormente citadas, proponemos las medidas en nuestros espectros Raman como despolarizadas, a 952 y 769 cm^{-1} respectivamente. Estas bandas eran

asignadas por Morcillo y Orza a la especie A_1 , debido sin duda también, a que en el espectro Raman del que disponían (el de Lord y Miller) no estaban medidos sus grados de polarización.

Como en el resto de los compuestos hasta aquí discutidos, Morcillo y Orza asignaron la débil banda del espectro infrarrojo del líquido a 1057 cm^{-1} , y la hicieron corresponder al modo de vibración aproximado ν_{13} de Lord y Miller, esperando un corrimiento notable al buscarla en el vapor (934 cm^{-1} , según estos autores), por considerar que esa vibración, debía describir la vibración "casi pura" del enlace N-H. De acuerdo con nuestra línea de pensamiento, ya suficientemente expuesta, respecto a estas suposiciones, modificamos la anterior asignación, proponiendo para el modo aproximado de vibración $a\nu_{12} + b\nu_{13}$ que queda por asignar, la vibración descrita por Orza como ν_{11} a 848 cm^{-1} , al igual que hemos hecho para el resto de los compuestos estudiados.

Como ν_{11} proponemos la banda del espectro infrarrojo del líquido a 1163 cm^{-1} , única banda de esta especie de simetría no medida en el espectro Raman del líquido, y que aparece con intensidad débil en el espectro del vapor, lo cual no está en contradicción con la propuesta, si se tiene en cuenta que esta vibración sería la única que procedería de la A_2' del grupo D_{5h} , y que en el citado grupo, sería inactiva tanto en infrarrojo como en Raman. El mayor inconveniente que presenta, en cambio, es que parece se desplaza demasiado de la correspondiente del pirrol- d_5 , si se toma como patrón el desplazamiento pirrol \rightarrow pirrol-N-D, pero al aparecer con intensidad

fuerte en el espectro infrarrojo del líquido, no tenemos más remedio que tomarla como fundamental.

d) Vibraciones de la especie A_2

Los tres modos de vibración de esta especie de simetría corresponden a flexiones fuera del plano de la molécula, fundamentalmente, de los enlaces C-H, por lo que no se alteran por la sustitución por deuterio en el enlace N-H. Es de esperar, por tanto, que las correspondientes vibraciones aparezcan a la misma frecuencia en pirrol y pirrol-N-d, así como en el pirrol-d₄ y pirrol-d₅. Son activas teóricamente, sólo en el espectro Raman de estos compuestos, y despolarizadas.

Por otra parte, si asimilamos la estructura de la molécula de pirrol, a la de una molécula con simetría del grupo D_{5h} , las tres vibraciones de esta especie provendrían:

- Una, de una de las E_1'' , activa en Raman en el citado grupo.
- las otras dos, de las E_2'' , inactivas en infrarrojo y Raman, en el citado grupo.

En la figura 31, se dibujan los modos de vibración aproximados propuestos por Lord y Miller. En la forma de vibración propuesta, puede comprobarse la no intervención de la vibración N-H, como indicamos anteriormente.

De acuerdo con los requisitos expuestos, hemos tratado de localizar estas frecuencias en nuestros espectros.

En los espectros Raman del pirrol y pirrol-N-D, por debajo de 1000 cm^{-1} , donde deben encontrarse las tres vibraciones fundamentales de esta especie, nos quedan por asignar dos

bandas, que se miden en ambos compuestos a 712 y 618 cm^{-1} , y que no aparecen en ninguno de ellos, ni en el espectro infrarrojo del vapor, ni en el espectro infrarrojo del líquido. Parece pues, sin lugar a dudas, que se trata de dos fundamentales de esta especie de simetría. Les hacemos corresponder los modos de vibración ν_{18} y ν_{19} de Lord y Miller, respectivamente. La tercera banda que queda por asignar, no es tan fácilmente detectable en cambio. En ambos espectros, aparece una línea Raman a 868 cm^{-1} , si bien esta banda tiene el inconveniente de medirse también en el espectro infrarrojo líquido y vapor del pirrol, y en el espectro infrarrojo líquido del pirrol-ND. Sin embargo, la asignación de esta banda, estaría de acuerdo con la interpretación de varias combinaciones, y el correspondiente sobretono, en el pirrol-ND. Por otra parte, el cálculo de frecuencias, basado en la función potencial de Scott, predice la aparición de las tres frecuencias de esta especie, a 859, 708 y 609 cm^{-1} . La buena concordancia de las dos últimas, con las asignadas sin lugar a dudas por nosotros, de las que se desvían 4 y 9 cm^{-1} , (desviación que quizá no sea tal, si se tiene en cuenta que las frecuencias del cálculo corresponden a valores en estado de vapor, y nuestras medidas al estado líquido), podría inclinarnos a considerar, a pesar de todo lo anteriormente expuesto, que la tercera banda ha de situarse alrededor de 866 cm^{-1} . No es de extrañar la dificultad de observación de esta vibración, si se tiene en cuenta que en el grupo D_{5h} , correspondería a una frecuencia inactiva, tanto en infrarrojo como en Raman.

La buena concordancia con la asignación propuesta para el furano, puede comprobarse en la figura 33.

Para el pirrol-D₄ y pirrol-D₅, se proponen como ν_{18} y ν_{19} respectivamente, las líneas Raman a 562 y 516 cm^{-1} . Estas son muy concordantes con el cálculo. Según éste, la primera de las vibraciones de esta especie debería encontrarse hacia unos 729 cm^{-1} en el infrarrojo vapor, es decir, que si el desplazamiento de frecuencias del vapor al líquido, fuera igual para las tres bandas de esta especie, debería aparecer a unos 735 cm^{-1} . Por esta zona, aparecen en el espectro Raman del líquido, la banda a 729 cm^{-1} (731 cm^{-1} en el del pirrol-D₅), que se desviaría 6 cm^{-1} del cálculo, y la 746, que se desviaría 9 cm^{-1} del valor calculado. La primera, tiene el inconveniente de aparecer también en el espectro infrarrojo del líquido y vapor del pirrol-D₄, y en el espectro infrarrojo líquido del pirrol-D₅. A pesar de todo, su asignación no es tan fácilmente descartable, si se tiene en cuenta el comportamiento de este modo de vibración, en el pirrol y pirrol-ND. La banda a 746 cm^{-1} , aparece solo en el espectro Raman de ambos espectros, con intensidad muy débil, y no claramente detectable. De las dos posibilidades que se nos presentan, elegimos la 729 cm^{-1} por su comportamiento más semejante a la correspondiente del pirrol, sin embargo, esperamos que esta duda sea fácilmente resuelta, en cuanto estemos en condiciones de obtener los espectros Raman de estos compuestos, en estado de vapor.

e) Vibraciones de la especie B₂

La elección de las bandas fundamentales de la especie B₂, no debe ofrecer ninguna dificultad, por cuanto que todas las vibraciones de esta especie de simetría deben dar lugar a bandas que presentan, en el espectro infrarrojo del vapor, un contorno típico de tipo C, con una rama Q muy intensa, y ramas P y R con una separación entre sus máximos de aproximadamente 36 cm⁻¹, con tal de que sean suficientemente intensas.

Son de esperar cuatro bandas fundamentales. Dos serán principalmente de deformación de los enlaces C-H, una de torsión de los enlaces del anillo, y la última de deformación del enlace N-H.

Por analogía con el grupo D_{5h}, las cuatro formas de simetría de esta especie provendrían:

- Una de A₂"^g, activa en infrarrojo en el citado grupo.
- Dos de E₂"^g, inactivas tanto en infrarrojo como en Raman.
- Una de E₁"^g, activa sólo en Raman.

Los modos aproximados de vibración deducidos por Orza, coinciden, para esta especie de simetría, con las cuatro formas esquemáticas de Lord y Miller (ver fig. 31 v₂₁ a v₂₄).

De acuerdo con lo expuesto anteriormente, se han seleccionado como fundamentales de esta especie de simetría en el pirrol, las bandas con contorno C en el espectro infrarrojo del vapor a 826, 720 y 474 cm⁻¹, y la medida en el espectro infrarrojo del líquido a 648 cm⁻¹, que parece hallarse en vapor a 626 cm⁻¹, aproximadamente.

La primera de las bandas expuestas, aparece con intensidad media en el espectro infrarrojo del vapor, y parece corresponderse con una banda ancha del líquido a 834 cm^{-1} . En nuestros espectros Raman se ha podido detectar como de intensidad débil y despolarizada, a 838 cm^{-1} .

A esta frecuencia al igual que Orza, le hacemos corresponder uno de los modos de vibración que describe la deformación de los enlaces CH, deformación en la que los enlaces en las posiciones 2-5, se mueven en oposición de fase respecto de los de las posiciones 3-4, es decir, prácticamente el modo de vibración ν_{24} de Lord y Miller.

La banda a 720 cm^{-1} , es una de las sin posible discusión, en esta especie de simetría. Aparece con intensidad muy fuerte en el espectro vapor, con una clarísima estructura de tipo C. Se mide en el espectro infrarrojo del líquido, donde aparece también con intensidad muy fuerte a 733 cm^{-1} , y se ha medido por primera vez en nuestros espectros Raman, alrededor de 735 cm^{-1} . Quizá pueda sorprender su intensidad débil en este último espectro, pero no es de extrañar este hecho, si se tiene en cuenta que la comparación con la simetría D_{5h} , la haría corresponder a la vibración A_2'' , vibración activa sólo en infrarrojo en el citado grupo.

Como correspondiente a la vibración ν_{23} (torsión del anillo) proponemos la banda medida en el espectro infrarrojo del líquido, con intensidad fuerte, a 648 cm^{-1} . Aparece con intensidad débil en el espectro Raman del líquido a 646 cm^{-1} , midiéndose como despolarizada. Esta es, sin duda, la banda más discu-

tida de esta especie de simetría , sobre todo en lo que respecta a la atribución de la correspondiente banda en el espectro del vapor. Morcillo y Orza la hacían corresponder con la 601 del vapor. El desplazamiento líquido→vapor propuesto (47 cm^{-1}) es demasiado grande , si se compara con el correspondiente desplazamiento , en el resto de los compuestos estudiados (como mucho unos 15 cm^{-1}) , por otra parte, se mediría en ese caso a un valor inferior al de la correspondiente frecuencia del pirrol-ND, lo que contraveniría la regla de Rayleigh. Si además se tiene en cuenta que el valor 601 cm^{-1} puede ser explicado como una banda de diferencia, queda patente que ha de modificarse el valor asignado al vapor. En el presente trabajo parece detectarse una débil banda hacia 626 cm^{-1} , valor que está en buen acuerdo con el esperado por el cálculo, a través de la función potencial de Scott.

Otra de las indudables como fundamentales de esta especie de simetría , es una banda muy intensa del espectro infrarrojo del vapor a 474 cm^{-1} , a la que corresponde en el espectro infrarrojo del líquido la muy fuerte y ancha banda a 560 cm^{-1} . En el espectro Raman se ha medido a 568 cm^{-1} como despolarizada. El gran desplazamiento de frecuencia al pasar del líquido al vapor , y los corrimientos que se observan en los pares pirrol → pirrol-ND; pirrol-D₄ → pirrol-D₅ , para esta frecuencia , nos hace asignarla , sin duda, a la vibración de deformación del enlace NH fuera del plano de la molécula.

Para el pirrol-ND se proponen las bandas con contorno de tipo C en el espectro infrarrojo del vapor a 823, 716, 603 y

369 cm^{-1} . Si se comparan estos valores con los propuestos para el pirrol se comprueba que las dos primeras bandas apenas cambian de frecuencia por deuteración, (recuerdese que fueron asignadas en el pirrol a vibraciones de deformación de los CH), influye, aunque en grado reducido en la vibración de torsión del anillo, tercera de las bandas propuestas, y se deja notar considerablemente en la cuarta, la que fué asignada como vibración de deformación fuera del plano del enlace NH, lo cual es bastante lógico.

Para cada una de las bandas propuestas sus intensidades relativas en los tres tipos de espectros, guardan buena concordancia con su correspondiente del pirrol. Así puede comprobarse en la tabla 46, que mientras la banda correspondiente a la vibración ν_{22} (716 cm^{-1} en infrarrojo vapor), aparece con intensidad muy fuerte en los espectros infrarrojos del líquido y del vapor, no se mide en cambio en el espectro Raman.

La banda a 823 cm^{-1} del espectro vapor del pirrol-ND, aparece en éste con intensidad débil, sobre la banda B a 827 cm^{-1} como puede comprobarse en la figura 15.

Del espectro infrarrojo de vapor del pirrol-D₄, se proponen las bandas a 686, 597, 515 y 460 cm^{-1} como fundamentales de ésta especie de simetría.

La banda a 686 cm^{-1} , se mide en el espectro del líquido a 685 cm^{-1} , apareciendo con intensidad débil en el espectro Raman del líquido a 689 cm^{-1} . El ser la más alta de las asignadas, y por su relación de intensidades, nos hace corresponderla con la 826 del pirrol. Por otra parte, esta banda se desplaza sólo

1,5 cm^{-1} por efecto de la deuteración , lo cual está en perfecto acuerdo con lo esperado. Morcillo y Orza la asignaban a 645 cm^{-1} , pero nuestra idea de que esta pueda ser una banda de impurezas , según veremos en la asignación de los compuestos deuterados no aislables, y el hecho de que el cálculo basado en la función potencial de Scott tienda a situarla a unos 680 cm^{-1} , así como su comparación con el furano , donde se asigna a 700 cm^{-1} , nos hacen rechazar la propuesta de estos autores , en favor de la actual.

La fuerte banda del espectro infrarrojo del vapor a 597 cm^{-1} corresponde, sin duda, a la vibración ν_{22} . Al igual que las correspondientes del pirrol y pirrol-ND, aparece también con intensidad fuerte en el espectro infrarrojo del líquido, y no se mide en cambio en el Raman.

Para corresponderse con la 626 del pirrol, proponemos la banda del pirrol-D₄ a 515 cm^{-1} . Sin embargo, ésta es considerablemente más intensa , como puede comprobarse en la tabla 46 que la del pirrol , lo que nos hace pensar en una interacción del tipo de resonancia de Fermi entre dos estados próximos de la misma especie de simetría. De ocurrir esta interacción, la ν_{23} (515 cm^{-1}) interaccionaría con la ν_{22} , con lo que la ν_{23} aparecería con mayor intensidad, y a una frecuencia ligeramente más alta que la normal. La interacción de todos modos debe ser débil, ya que aunque ν_{23} aparece bastante más intensa que en el pirrol, su intensidad es todavía muy pequeña comparada con las de ν_{21} y ν_{22} .

La fuerte banda a 460 cm^{-1} en el espectro infrarrojo del

pirrol-D₄ vapor, que se desplaza en el espectro del líquido a 500 cm⁻¹, se corresponde sin lugar a dudas con la vibración ν_{21} .

Para el pirrol-D₅ se proponen las bandas a 684, 569, 502 y 369 cm⁻¹, cuyas intensidades relativas en los tres tipos de espectros están en buena concordancia con las propuestas para el pirrol-D₄.

Igual que ocurría para la pareja de compuestos pirrol → pirrol-ND la banda a 684 cm⁻¹ en el pirrol-D₅ apenas se desplaza de su correspondiente del pirrol -D₄. La 570, se desplaza más de lo previsto, hecho que puede ser explicado admitiendo un tipo de interacción del tipo de resonancia de Fermi, según explicaremos a continuación. La 502, asignada a torsión del anillo, se desplaza aunque en pequeña cuantía, y en igual proporción en el caso del pirrol-pirrol-ND. La vibración de deformación fuera del plano del enlace NH, se desplaza considerablemente, según era de prever.

Al igual que en el caso del pirrol-D₄, la banda a 502 cm⁻¹ es más intensa de lo esperado. Este hecho se puede explicar, igual que en el caso anterior admitiendo un tipo de interacción de resonancia de Fermi, entre la vibración ν_{22} y ν_{23} . Los dos estados se mezclan en mayor o menor grado, según que sus energías estén más o menos próximas, obteniéndose así dos niveles híbridos que se separan tanto más cuanto más próximos sean los niveles originales, de los dos estados. Debido a esta interacción, en este caso la ν_{23} aparecería con mayor intensidad en ambos compuestos, y en el pirrol-D₅, la frecuencia bajaría algo.

Otra posible explicación, en el fondo equivalente, es que con el cambio de masa se modifican también los modos normales de

vibración, de modo que la vibración, que seguimos llamando ν_{23} en el pirrol- D_4 y pirrol- D_5 , puede incluir en estos compuestos variaciones de coordenadas internas, que impliquen un cambio mayor del momento dipolar, que el que tiene lugar en el pirrol o en el pirrol-ND.

La banda de vibración a 369 cm^{-1} en el espectro infrarrojo del vapor, que se desplaza en el líquido a 435 cm^{-1} , donde se muestra como una banda ancha, es una vibración ν_{21} , es decir, la que describe la deformación del enlace NH fuera del plano de la molécula.

Es de observar que en los compuestos anteriormente expuestos, esta última vibración, la que describe la deformación NH, presenta en el espectro del vapor una estructura muy complicada. En todos ellos, se puede interpretar como debida a la superposición de dos bandas, (474-488 en el pirrol; 372-375 en el pirrol-ND; 369-371 en el pirrol- D_5). Por el aspecto de las bandas, podríamos pensar en un efecto de desdoblamiento de inversión, semejante al observado para el amoníaco, sin embargo, 488 es, por ejemplo, exactamente, la diferencia entre 962 y 474 cm^{-1} ($962 = 2\nu_{21}$). Parece entonces que es necesario asignar la 488 como una banda de diferencia $2\nu_{21} - \nu_{21}$, siendo atribuible su notable intensidad, al hecho de que para el nivel $\nu_{21} = 1$, debe estar apreciablemente poblado, a la temperatura ordinaria. Por otra parte, este es uno de los pocos casos en que una banda "caliente", de tipo $2\nu_a - \nu_a$, aparece a frecuencia mayor que la fundamental ν_a . Se podría pensar en tomar como fundamental la banda a más frecuencia, pero la presencia de otras bandas de diferen-

cia que incluyen el valor 474,1, justifica la asignación que proponemos.

La comparación de la asignación propuesta para el furano con la aquí detallada para el pirrol, y sus derivados deutera- dos, parece estar en buena concordancia, como puede comprobar- se en las figuras 33 y 34.

Por otra parte, los desplazamientos de los valores de las frecuencias, al pasar de unos a otros compuestos (pirrol → pi- rrol-ND ; pirrol-D₄ → pirrol-D₅ , etc.) están dentro de los in- tervalos de los desplazamientos calculados , excepto en el caso del modo de vibración ν_{22} pirrol-D₄ → pirrol-D₅ , que ya hemos explicado, anteriormente, como debido a resonancia de Fermi.

III.B.3. VIBRACIONES FUERA DEL PLANO DE LOS DERIVADOS DEUTERADOS NO AISLABLES

a) Planteamiento del problema

Tras una serie de experiencias intentando la obtención de compuestos deuterados en posiciones específicas, como compuestos suficientemente puros y aislables, y comprobada la no factible obtención de éstos (excepción hecha del pirrol-ND, pirrol-D₄ y pirrol-D₅; cuya asignación ha sido discutida en III.B.2), al menos con los métodos y medios de que disponíamos, y teniendo en cuenta, por otra parte, (como ya hemos indicado en otros apartados), que aunque éstos fueran obtenidos, al registrar sus espectros se intercambiarían, se intentó el estudio espectroscópico de mezclas de éstos compuestos, lo más controladas posibles.

Si la asignación de las frecuencias fundamentales de un compuesto puro y aislado, es ya de por sí complicada, como sin duda queda patente, con sólo el análisis de las propuestas y contrapropuestas, que se han hecho de algunos compuestos, en distintos trabajos, el intento de asignación, a través del análisis de mezclas de compuestos, es un trabajo casi, casi, de locos, o al menos de no muy cuerdos. Sin embargo, en el presente trabajo, nos empeñamos en ésta tarea, y creemos, como se expondrá a continuación, que la asignación propuesta para las vibraciones fundamentales de fuera del plano, de todos los posibles derivados deuterados del pirrol, es totalmente coherente.

Nos hemos reducido a la asignación de sólo estas vibraciones ya que a pesar de contar con graves dificultades, era un problema "abarcable". Piensese que ello supone, la búsqueda, sistematiza-

ción y asignación, de 140 bandas fundamentales, activas en infrarrojo 116, y sólo en Raman 24, a aparecer en un espacio máximo de unos 550 cm^{-1} , y pertenecientes a 20 posibles compuestos distintos, con otra dificultad adicional, la provocada por la anchura de las bandas, y los consiguientes solapamientos, solapamientos, por otra parte, existentes ya en los compuestos puros, empezando por el mismo pirrol, como se ha podido comprobar en este trabajo. Pensamos que la resolución del problema aquí planteado, puede ser una ayuda considerable para acometer la asignación de las 340 bandas de vibraciones en el plano de la molécula.

b) Hipótesis posibles: Colección de datos previos

El planteamiento de la posible solución del problema, se basó en las siguientes hipótesis y datos previos:

1.-Evaluación de la proporción D/H, en las muestras

-Es posible evaluar la concentración global de deuterio en cada una de las mezclas, a partir de sus espectros. Por otra parte, la procedencia de la muestra, nos indica, al menos de forma semi-cuantitativa, esta proporción. Como ya indicamos en II.B, si la mezcla se ha obtenido por intercambio interno de un pirrol de partida, muy puro, la proporción global de deuterio frente a hidrógeno, en la muestra, deberá ser de aproximadamente un 20%. Es de esperar, por tanto, en ella, la presencia de mono- ó disustituidos fundamentalmente. Si se ha partido de pirrol-D₄, en cambio, con una proporción global de deuterio frente a hidrógeno del 80% aproximadamente, se deben esperar compuestos muy deuterados, tetra- y trideuterados, fundamentalmente.

-Por el análisis de las bandas de tensión NH/ND y CH/CD,

facilmente localizables en los espéctros, es posible evaluar la proporción total de deuterio, en ambas posiciones, y por tanto, predecir si la mezcla anterior, en general, estará compuesta fundamentalmente de compuestos con ND, ó de compuestos con NH, por ejemplo. Por otra parte, la posibilidad de eliminar, prácticamente en su totalidad, el deuterio del NH, por agitación controlada con agua destilada, como ya indicamos en II.C.5, nos ha supuesto una gran ayuda, al reducir los posibles compuestos iniciales de la muestra, con -ND ó -NH, a sólo estos últimos. Aún en los casos, en que la eliminación de los compuestos con -ND no es total. Del examen conjunto de las muestras sin agitar, y agitadas con agua, puede predecirse qué bandas (por su disminución de intensidad), corresponden a compuestos con -ND, y cuáles a compuestos con -NH (aumento de intensidad).

-Evaluación de la proporción de deuterio en la posición 2 ó 3.

Una vez obtenida la proporción global de deuterio en las posiciones -CH, se puede calcular la proporción de deuterio existente en la posición 2 ó en la 3, mediante el análisis de los espectros de R.M.N, como ya indicamos en II.D.2.

2.- Cálculos de las proporciones relativas de compuestos deuterados, en las distintas mezclas posibles.

Como hemos expuesto ya en otros apartados de ésta Memoria, el análisis de muchas de las muestras obtenidas, nos indicó que, en la mayoría de los casos, la proporción de deuterio en las posiciones 2 y 3 coincidía, es decir, que parece que éste se reparte por igual entre ambas posiciones. Por ello, como datos

previos para el posterior estudio de los espectros de éstas muestras, nos pareció imprescindible, el conocimiento teórico de los porcentajes que existirán en éstas, de cada uno de los compuestos posibles. Paraello, hicimos un estudio estadístico. supuesto reparto al azar del deuterio, en cualquiera de las posiciones de la molécula.

A continuación exponemos, aunque muy brevemente el tratamiento.

Entre los posibles compuestos, existe:

- un compuesto sin deuterio (el pirrol)
- tres compuestos monodeuterados (pirrol-ND, pirrol-2D, y pirrol-3D, estos dos últimos con una probabilidad doble)
- seis compuestos dideuterados (pirrol-2D-ND, pirrol-3D-ND, pirrol-2-3-D₂, pirrol-2-4-D₂, pirrol-2-5-D₂, y pirrol-3-4-D₂, los cuatro primeros con una probabilidad doble).
- seis compuestos trideuterados (pirrol-2-3-D₂-ND, pirrol-2-4-D₂-ND, pirrol-2-5-D₂-ND, pirrol-3-4-D₂-ND, pirrol-2-3-4-D₃, y pirrol-2-3-5-D₃. Cuatro de éstos, los indicados en 1°, 2°, 5°, y 6° lugar, con doble probabilidad).
- tres compuestos tetradeuterados (pirrol-D₄, pirrol-2-3-4-D₃-ND y pirrol-2-3-5-D₃-ND, los dos últimos con una probabilidad doble)
- un compuesto pentadeuterado (el pirrol-D₅)

Si llamamos p a la probabilidad de que exista un deuterio en una molécula dada, y por tanto, $1-p$, a la probabilidad de

existencia de un hidrógeno, los compuestos anteriores, tendrán las siguientes probabilidades;

- el pirrol: $(1-p)^5$
- los compuestos monodeuterados en conjunto: $5p(1-p)^4$
- los dideuterados: $10p^2(1-p)^3$
- los trideuterados: $10p^3(1-p)^2$
- los tetradeuterados: $5p^4(1-p)$
- el pirrol- D_5 : p^5

De acuerdo con éste supuesto reparto al azar, a continuación se da una tabla de proporciones en que es de esperar estén presentes los distintos compuestos, en muestras con diversas proporciones globales de deuterio. En ella se indica la proporción esperada de cada compuesto, a la vez que la total de compuestos monodeuterados, dideuterados, etc. La tabla está constituida hasta una proporción máxima de deuterio del 50%, ya que para conocer los porcentajes del resto de las posibles mezclas sólo es necesario hacer la transferencia de % de D, a % de H, es decir, que si, por ejemplo, deseamos conocer la composición de una muestra con un porcentaje global de deuterio del 60%, tomaríamos los valores indicados en la tabla para un 40% de deuterio, y la proporción indicada de pirrol sería ahora de pirrol- D_5 , la de pirrol-ND sería ahora de pirrol- D_4 , la de pirrol-2D, de pirrol-2-3-4- D_3 -ND, etc.

Se incluye igualmente, una tabla de proporciones de los distintos derivados, en las muestras anteriores, después de agitadas con agua destilada. Las proporciones de deuterio indicadas en la tabla corresponden a la muestra inicial, antes de ser agitada.

TABLA 47

PROPORCION DE PIRROLES DEUTERADOS FRENTE A TANTO POR CIENTO DE D.
 SUPONIENDO REPARTO AL AZAR

% D TOTAL EN LA MUESTRA	PIRROL	MONODEUTER.		DIDEUTER.				TRIDEUTER.					TETRADEUTER.					PENTADEUTER.				
		N-D	2-D	2-5	1-2	1-2-5	1-2-3	1-2-3-4	1-2-3-4-5	1-2-3-4-5	1-2-3-4-5	1-2-3-4-5	1-2-3-4-5	1-2-3-4-5	1-2-3-4-5	1-2-3-4-5	1-2-3-4-5					
50 %	POR COMPUESTO TOTAL	3,125 3,125	6,250 15,625	3,125 31,25	6,250 31,25	3,125 31,25	6,250 31,25	3,125 31,25	6,250 31,25	3,125 31,25	6,250 31,25	3,125 31,25	6,250 31,25	3,125 31,25	6,250 31,25	3,125 31,25	6,250 31,25					
45 %	POR COMPUESTO TOTAL	5,033 5,033	8,236 20,590	3,370 33,70	6,740 33,70	2,757 27,57	5,514 27,57	2,256 11,280	4,510 11,280	2,256 11,280	4,510 11,280	2,256 11,280	4,510 11,280	2,256 11,280	4,510 11,280	2,256 11,280	4,510 11,280					
40 %	POR COMPUESTO TOTAL	7,776 7,776	10,368 25,920	3,456 34,56	6,912 34,56	2,304 23,04	4,608 23,04	1,536 17,680	3,072 17,680	1,536 17,680	3,072 17,680	1,536 17,680	3,072 17,680	1,536 17,680	3,072 17,680	1,536 17,680	3,072 17,680					
35 %	POR COMPUESTO TOTAL	11,60 11,60	12,496 31,240	3,364 33,64	6,728 33,64	1,812 18,12	3,624 18,12	0,976 4,880	1,952 4,880	0,976 4,880	1,952 4,880	0,976 4,880	1,952 4,880	0,976 4,880	1,952 4,880	0,976 4,880	1,952 4,880					
30 %	POR COMPUESTO TOTAL	16,80 16,80	14,406 36,015	3,087 30,87	6,174 30,87	1,323 13,23	2,646 13,23	0,567 2,835	1,134 2,835	0,567 2,835	1,134 2,835	0,567 2,835	1,134 2,835	0,567 2,835	1,134 2,835	0,567 2,835	1,134 2,835					
25 %	POR COMPUESTO TOTAL	23,73 23,73	15,820 39,55	2,636 26,36	5,272 26,36	0,879 8,79	1,758 8,79	0,293 1,465	0,586 1,465	0,293 1,465	0,586 1,465	0,293 1,465	0,586 1,465	0,293 1,465	0,586 1,465	0,293 1,465	0,586 1,465					
20 %	POR COMPUESTO TOTAL	32,77 32,77	16,38 40,95	2,048 20,48	4,096 20,48	0,512 5,12	1,024 5,12	0,128 0,640	0,256 0,640	0,128 0,640	0,256 0,640	0,128 0,640	0,256 0,640	0,128 0,640	0,256 0,640	0,128 0,640	0,256 0,640					
15 %	POR COMPUESTO TOTAL	44,37 44,37	15,66 39,15	1,38 13,8	2,76 13,8	0,244 2,44	0,488 2,44	0,043 0,215	0,086 0,215	0,043 0,215	0,086 0,215	0,043 0,215	0,086 0,215	0,043 0,215	0,086 0,215	0,043 0,215	0,086 0,215					
10 %	POR COMPUESTO TOTAL	59,05 59,05	13,12 32,80	0,729 7,29	1,458 7,29	0,081 0,81	0,162 0,81	0,009 0,045	0,018 0,045	0,009 0,045	0,018 0,045	0,009 0,045	0,018 0,045	0,009 0,045	0,018 0,045	0,009 0,045	0,018 0,045					
5 %	POR COMPUESTO TOTAL	77,38 77,38	8,14 20,35	0,214 2,140	0,428 2,140	0,011 0,11	0,022 0,11	0,0006 0,0030	0,0012 0,0030	0,0006 0,0030	0,0012 0,0030	0,0006 0,0030	0,0012 0,0030	0,0006 0,0030	0,0012 0,0030	0,0006 0,0030	0,0012 0,0030					

TABLA 48

PROPORCION DE PIRROLES DEUTERADOS DESPUES DE AGITAR CON AGUA

		SUPONIENDO REPARTO AL AZAR						
PROPORCION DE DERIVADOS		PIRROL MONODEUT.	DIDEUTERAD.	TRIDEUTER.	TETRADEUT.	PENTADEUT.		
		2-D	2-5	2-3	2-3-4	2-3-4-5		
		3-D	3-4	2-4	2-3-5			
50 % D	POR COMPUESTO TOTAL	6,250	6,25	12,50	12,50	12,50	6,250	0
	TOTAL	6,250	37,50			25,00	6,250	0
45 % D	POR COMPUESTO TOTAL	9,151	6,127	12,254	10,024	4,101	4,101	0
	TOTAL	9,151	36,762		20,048	4,101	4,101	0
40 % D	POR COMPUESTO TOTAL	12,960	5,760	11,520	7,680	2,560	2,560	0
	TOTAL	12,960	34,560		15,360	2,560	2,560	0
35 % D	POR COMPUESTO TOTAL	17,848	5,176	10,352	5,576	1,501	1,501	0
	TOTAL	17,848	31,056		11,152	1,501	1,501	0
30 % D	POR COMPUESTO TOTAL	24,003	4,410	8,820	3,780	0,810	0,810	0
	TOTAL	24,003	26,460		7,560	0,810	0,810	0
25 % D	POR COMPUESTO TOTAL	31,64	3,515	7,030	2,344	0,391	0,391	0
	TOTAL	31,64	21,090		4,688	0,391	0,391	0
20 % D	POR COMPUESTO TOTAL	40,96	2,560	5,120	1,280	0,160	0,160	0
	TOTAL	40,96	15,360		2,560	0,160	0,160	0
15 % D	POR COMPUESTO TOTAL	52,20	1,624	3,248	0,574	0,0506	0,0506	0
	TOTAL	52,20	9,744		1,148	0,0506	0,0506	0
10 % D	POR COMPUESTO TOTAL	65,61	0,810	1,620	0,180	0,010	0,010	0
	TOTAL	65,61	4,860		0,360	0,010	0,010	0
5 % D	POR COMPUESTO TOTAL	81,45	0,225	0,450	0,0232	0,00063	0,00063	0
	TOTAL	81,45	1,350		0,0464	0,00063	0,00063	0

Como ya indicamos en II.D.2, obtuvimos sin embargo otras muestras, en las que la proporción de deuterio en la posición 2 era superior a la obtenida en 3, por lo que extendimos el estudio estadístico a casos en que el reparto no fuese al azar, sino con unas proporciones de deuterio definidas en 2 y 3. En la tabla XLIX se dan los porcentajes de derivados deuterados esperados, en mezclas con distintas proporciones de deuteración en 2 y 3.

Como se recordará, una de las mezclas obtenidas, que se muestra en ésta Memoria (figuras 22 y 28), corresponde a la segunda de las proporciones indicadas en la tabla XLIX, es decir, a una deuteración 1,946 veces mayor en la posición 2 que en la 3. Por último, se incluyen las proporciones de compuestos deuterados esperados para el caso de que $p_2/p_3 = 1,946$, en mezclas con distintas concentraciones globales de deuterio en los -CH (tabla XL). Esta tabla se resume gráficamente en la figura 35

3.- Cálculo de las frecuencias de vibración.

Como ya se expuso en III.A.3, contamos también, como datos iniciales, con el cálculo teórico de las frecuencias de vibración, realizado a partir de un campo de potencial publicado por Scott. Estas frecuencias, se dieron en la tabla XLIII.

4.-Posibilidad de identificación del espectro de los compuestos aislables.

Los espectros del pirrol, pirrol-ND, pirrol-D₄, y pirrol-D₅, nos son bien conocidos, como ya indicamos en II.C, por lo que es posible identificar las bandas atribuibles a éstos compuestos en el espectro de las distintas mezclas en que aparezcan, lo que simplifica, al menos en parte, el problema.

TABLA 49

PORCENTAJES DE PIRROLES DEUTERADOS (CON -NH ó -ND), PARA
DISTINTAS PROPORCIONES DE DEUTERACION EN LAS POSICIONES 2 Y 3

	Pirrol-2D	Pirrol-3D	Pirrol -2-3-D ₂	Pirrol -2-4-D ₂	Pirrol -2-5-D ₂	Pirrol -3-4-D ₂	Pirrol -2-3-4-D ₃	Pirrol -2-3-5-D ₃	Pirrol-D ₄	Pirrol
P ₂ =0,80 P ₃ =0,40	11,52 %	1,92 %	7,68 %	7,68 %	23,04 %	0,64 %	5,12 %	30,72 %	10,24 %	1,44
P ₂ =0,617 P ₃ =0,317	21,98 %	6,35 %	10,23 %	10,23 %	17,76 %	1,47 %	4,75 %	16,48 %	3,83 %	6,84
P ₂ =0,30 P ₃ =0,18	28 %	14 %	6 %	6 %	6 %	1,6 %	1,4 %	2,7 %	0,3 %	32,8

P₂ = probabilidad de que exista un deuterio en la posición 2, frente a la concentración C-H en esa posición.

P₃ = Probabilidad de que exista un deuterio en la posición 3, frente a la concentración C-H en esa posición.

TABLA 50

PROPORCION DE COMPUESTOS DEUTERADOS (CON -NH ó -ND) PARA $P_2/P_3=1,946$
 Y DISTINTAS CONCENTRACIONES GLOBALES DE DEUTERIO EN LOS -CH (N)

Comp.	N	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50	0,55	0,60	0,65	0,70	0,75
2-D	19,90	25,61	29,01	30,46	30,30	28,86	26,42	23,25	19,55	15,64	11,58	7,61	3,87	0,48	
3-D	9,55	11,78	12,73	12,67	11,85	10,50	8,82	6,98	5,19	3,51	2,09	1,00	0,29	0,005	
2-3-D ₂	1,452	2,91	4,57	6,24	7,77	9,02	9,87	10,23	10,07	9,30	7,95	6,01	3,50	0,49	
2-4-D ₂	1,452	2,91	4,57	6,24	7,77	9,02	9,87	10,23	10,07	9,30	7,95	6,01	3,50	0,49	
2-5-D ₂	1,51	3,16	5,20	7,50	9,93	12,39	14,78	17,04	18,97	20,72	22,06	23,01	23,53	23,63	
3-4-D ₂	0,37	0,67	1,00	1,30	1,52	1,64	1,65	1,54	1,34	1,04	0,72	0,39	0,13	0,002	
2-3-4-D ₃	0,11	0,33	0,72	1,28	1,99	2,81	3,69	4,50	5,19	5,53	5,46	4,74	3,17	0,51	
2-3-5-D ₃	0,22	0,72	1,64	3,07	5,09	7,74	11,04	15,00	19,55	24,65	30,28	36,30	42,58	48,99	
PIRROL-D ₄	0,009	0,041	0,13	0,31	0,65	1,21	2,06	3,30	5,04	7,33	10,39	14,32	19,26	25,39	
PIRROL	65,43	51,87	40,44	30,92	23,11	16,80	11,81	7,93	5,04	2,95	1,52	0,63	0,16	0,002	

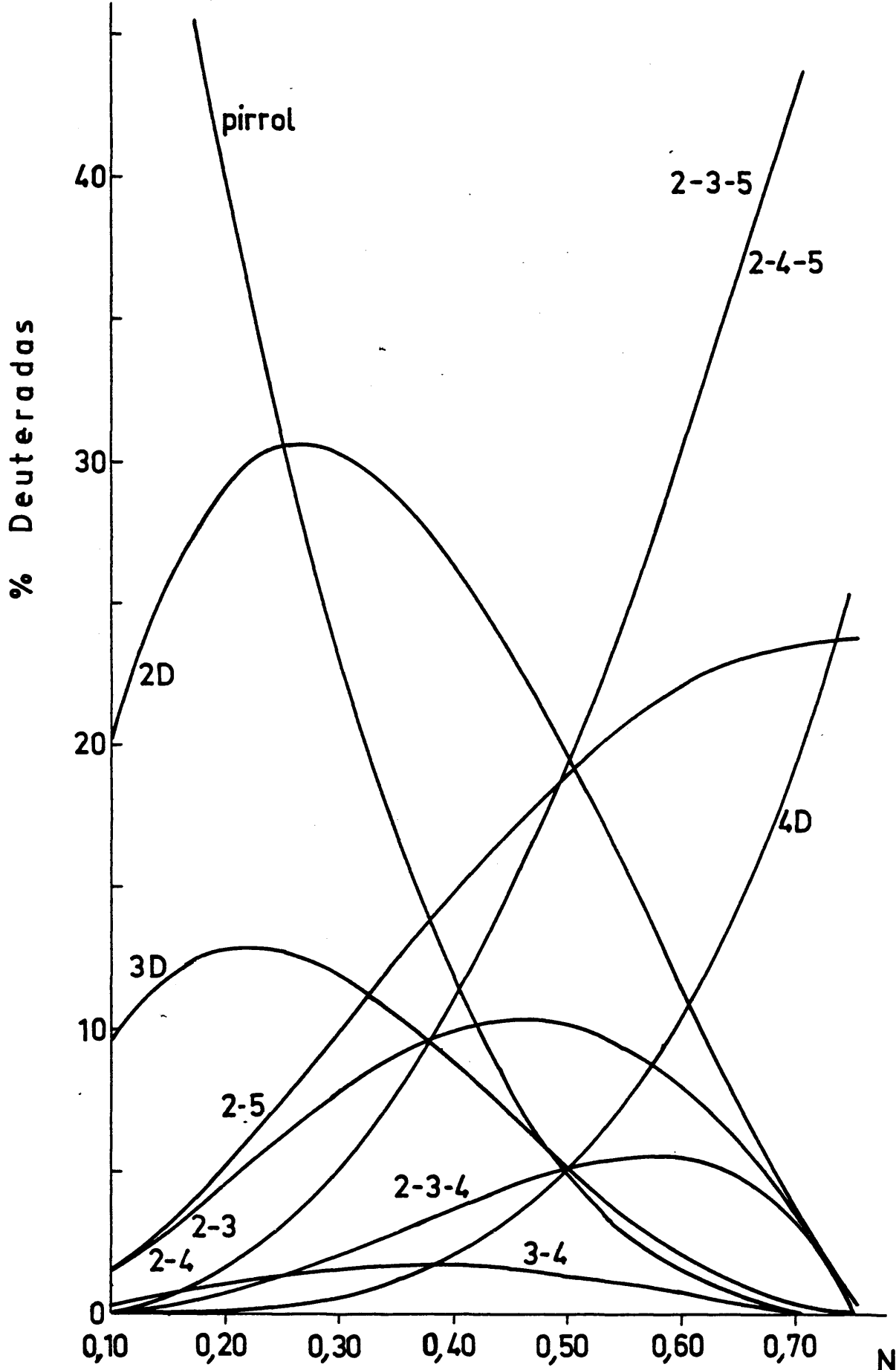


Figura 35. Porcentajes de derivados deuterados para $p/p = 1,946$ y distintas concentraciones globales de deuterio (N) en los -CH

5.- Otras consideraciones

Recordemos por último, que las distintas bandas de los compuestos por asignar, han de cumplir las reglas isotópicas indicadas en III.A.2, (en las tablas XIV a XXXIX, se dan las reglas del producto, calculadas para la totalidad de los posibles compuestos), además de otras consideraciones sobre tipo de contorno, actividad, etc.

c) Proceso de asignación

El proceso de asignación de todos los posibles derivados deuterados del pirrol, no discutidos en III.B.2, ha sido más que muy difícil, extremadamente laborioso.

En primer lugar, agrupamos el total de los casi 300 espectros con que contabamos, en bloques más homogéneos. Es decir, reunimos aquellos espectros que parecían corresponder a mezclas con bastante grado de semejanza, y seleccionamos, a continuación, el espectro más característico de cada uno de estos bloques. Tras esto, intentamos seguir la historia de cada una de las bandas, su aparición o no, su aumento, permanencia o disminución de intensidad, etc., a través de los distintos espectros seleccionados.

Quizá pueda parecer que una vez realizado éste tipo de estudio, por otra parte muy laborioso, el proceso de asignación será inmediato. Sin embargo, dada la complejidad de los datos de partida (veanse como ejemplo los ocho espectros que mostramos en II.D), la cantidad de bandas por asignar, y las posibilidades de alternativas distintas, igualmente coherentes en apariencia, no nos atrevimos a proponer una asignación definitiva, sino que

todos los datos anteriores los utilizamos para la búsqueda de una banda a proponer, cuando éste fué necesario, y para la posterior aseveración o nó de cada una de las bandas de una propuesta dada.

Para llegar a la asignación definitiva, utilizamos lo que podríamos denominar como "método de aproximaciones sucesivas", método que intentaremos exponer lo más claro y resumido posible Partimos del cálculo teórico completo de todas las frecuencias de vibración, que ha sido expuesto en III.A.3. Con éstos valores como base, y la asignación de los compuestos aislables, examinamos la serie de espectros correspondientes a mezclas con poca proporción en deuterio, y conjugando todos los métodos de ayuda de que disponíamos, que han sido expuestos en el apartado anterior, se eligió una posible asignación para los compuestos pirrol-2D, pirrol-3D, pirrol-2-3-D₂ y pirrol-2-4-D₂, asignación de partida que se expone a continuación:

Espe- cies	pirrol	pirrol-ND	pirrol-D ₄	pirrol-D ₅
A ₂	861± 3	861± 3	738± 10	738± 10
	712± 4	712± 4	562± 4	562± 4
	618± 10	618± 10	516± 8	516± 8
B ₂	826± 1	823± 1	688± 2	685± 1
	721± 1	715± 1	598± 1	571± 1
	640± 10	601± 1	516± 1	502± 2
	475± 1	371± 1	461± 1	369± 2

Espe- cies	pirrol-2D	pirrol-3D	pirrol-2-3 -D ₂	pirrol-2- 4-D ₂
A''	858±1	844±1	845±5	821±1
	801±1	784±4	730±2	774±1
	711±1	698±2	681±1	648±7
	642±5	654±7	629±2	634±6
	628±10	615±5	569±2	588±2
	548±5	575±5	544±2	535±10
	468±1	472±1	465±2	466±2

Es de señalar que en ésta propuesta inicial, había bandas observadas en los espectros en estado de vapor, que se daban con bastante seguridad, las que se indican con un error de $\pm 1\text{cm}^{-1}$, y otras no tan seguras, las que figuran con posibles errores de ± 7 , $\pm 10\text{cm}^{-1}$, etc. Quizá pueda sorprender que entre éstas bandas, aparentemente dudosas, se encuentren algunas vibraciones de los compuestos aislables, tales como la B₂ del pirrol, entonces asignada a 640cm^{-1} , y la mayoría de las A₂ de éstos compuestos. La vibración B₂ del pirrol ha sido propuesta de forma definitiva, a 626cm^{-1} , vease III.B.2. Fué una vibración discutida hasta el final, y sólo confirmada, tras el estudio conjunto de todos los derivados. De las vibraciones A₂, no se dudaba en cambio, sino que se daban con esos porcentajes de error, debido a que al ser activas únicamente en Raman, y contar sólo con el espectro en estado líquido, los valores propuestos, en estado de vapor, son valores corregidos del líquido, y por tanto, con posibles errores, al no ser cuantificables con precisión, los corrimientos

esperados. Estos, quedarán comprobados, cuando se cuente con células calentables, actualmente no existentes en el mercado, para la realización de los espectros Raman, en estado de vapor.

La sólo visión de las frecuencias propuestas, puede conducir, si no se tienen en cuenta todos los datos y hechos a manejar, a una serie de interrogantes, acerca de lo acertado de ésta primera asignación. Como indicación, resolveremos alguno de los posibles. Por ejemplo, la banda a 784 cm^{-1} , había sido asignada a una vibración A_1 del pirrol- D_5 , ¿por qué se propone entonces, como vibración A'' del pirrol-3D?. Si examinamos la tabla 5, vemos que en los espectros pertenecientes a mezclas muy deuteradas, aparece con intensidad muy fuerte, intensidad que disminuye, al agitar la mezcla con agua destilada, lo que confirma su asignación a un compuesto con -ND, (pirrol- D_5). Sin embargo, a ésta misma frecuencia, aparece una banda de intensidad media, en mezclas bastante menos deuteradas, donde el porcentaje de pirrol- D_5 es muy pequeño, y sobre todo, aparece, aunque débil, en la mezcla indicada en ésta Memoria con el n°26, que corresponde a un pirrol-ND de partida, algo intercambiado con el tiempo, en el que no se espera que exista, como puede verse en la tabla XLVII, nada más que un 0,032% de pirrol- D_5 , como máximo, frente a un 40,95% de compuestos monodeuterados, entre ellos, el pirrol-3D. Esto nos condujo, en éste y algún otro caso semejante, a pensar, que algunas bandas, aunque se medían a la misma frecuencia, correspondían a distintos compuestos, en tipo de mezclas no semejantes. Por otra parte, no es de extrañar esta coincidencia, ya que incluso en compuestos puros

coinciden, o solapan, dos vibraciones distintas; cuanto más se dará éste hecho, en éste caso, en el que, como ya indicamos anteriormente, son permitidas 116 bandas, correspondientes a 20 compuestos distintos, en un intervalo de unos 550 cm^{-1} .

Con la propuesta inicial, anteriormente expuesta, se sometió la función potencial de Scott a un proceso de refinado, mediante un programa de cálculo diseñado por Rafael Escribano, del Instituto de Física Molecular del C.S.I.C. Con la nueva matriz \underline{F} se volvieron a calcular las frecuencias de todos los compuestos posibles, incluidos los inicialmente propuestos. El análisis de los valores calculados, con respecto a los experimentales dados, nos indicó que del total de 56, 37 se desviaban de 0 a 5 cm^{-1} , 14 de 5 a 10 cm^{-1} , y 5 de 10 a 16 cm^{-1} . Estos últimos correspondían a la banda B_2 del pirrol, que dabamos como dudosa, a la tercera, quinta y sexta de las A'' del pirrol-3D, y a la sexta de las A'' del pirrol-2-4- D_2 .

Con éstos datos, se volvieron a revisar los espectros ya estudiados, de las mezclas menos deuteradas, a fin de aseverar, o bien proponer, nuevas alternativas para las vibraciones más dudosas. Se cambiaron algunas de las bandas, sobre todo de las inicialmente asignadas como del pirrol-3D, y se propuso una asignación de partida para un nuevo compuesto, el pirrol-2D-ND. Por otra parte, se inició el estudio de las mezclas muy deuteradas, y del análisis de sus espectros, se hizo igualmente una propuesta inicial, para los compuestos pirrol-2-3-5- D_3 y pirrol-2-3-5- D_3 -Nd. Todas éstas variantes, y nuevas asignaciones, se resumen en una segunda propuesta.

En la exposición de ésta parte de la Memoria, se nos planteó de nuevo un dilema. ¿Qué hacer?. ¿Exponer con detalle, cada una de las propuestas de asignación sucesivas, indicando, por qué se rechaza una banda dada de la asignación anterior, y justificando los hechos experimentales, y datos de ayuda, en que nos basamos para proponer otra posible?. ¿Comparar a su vez, las tablas de valores calculados de cada propuesta y su sucesiva, analizando la repercusión originada sobre el total de la propuesta, por las modificaciones introducidas?, o bien, ¿exponer en forma generalizada la mecánica seguida en el proceso de asignación?. La primera de las alternativas conllevaría el haber expuesto en ésta Memoria, los datos de todos los espectros con que se cuenta, y no sólo de los 26 más significativos; presentar las tablas de todas las propuestas de prueba realizadas, de todos los cálculos obtenidos a través de ellas; dar todos los cuadros construidos para recopilar en forma de datos manejables, las diferencias existentes entre cada propuesta y su cálculo teórico, cada dos propuestas distintas, y cada dos cálculos teóricos respectivos.

El cúmulo de tablas y cuadros, además de justificaciones posibles, que ésto nos ha supuesto, nos conduce a tomar la otra alternativa. Por otra parte, pensamos que ésta sobrecarga de datos puede empañar, en vez de clarificar, la mejor comprensión del proceso seguido. Optamos, por ello, por la exposición en forma generalizada de la mecánica de asignación, dando únicamente, la última propuesta, y el último cálculo.

Una vez decidida la segunda de las propuestas de asigna-

ción, se introduce como datos de partida en el programa de cálculo, anteriormente citado, y a partir de la matriz F del cálculo anterior, se obtiene una nueva función potencial más refinada, con la que se calculan, en un segundo paso, las nuevas frecuencias previstas para todos los compuestos posibles. En éste caso, del total de 80 frecuencias propuestas, 52 se desviaban en el cálculo, en menos de 5 cm^{-1} , 7 de 5 a 10 cm^{-1} , y 11 de 10 a 18 cm^{-1} . Es de indicar, que 6 de éstas últimas, corresponden a vibraciones A_2 de los compuestos simétricos, cuyas medidas originales se hicieron en estado líquido, como ya hemos indicado. También es interesante reseñar, que en el cálculo correspondiente a la primera propuesta, ninguna de las frecuencias atribuidas al pirrol-2D sufría una desviación notable, sin embargo, al modificar en la segunda propuesta alguna de las frecuencias del pirro-3D, e introducir nuevos compuestos, éstas se ven afectadas, y en el cálculo correspondiente, las vibraciones 5A" y 6A" del pirrol-2D, se desvian $-17,6$ y $11,7 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente, de sus valores experimentales propuestos. Con esto queremos poner de manifiesto, que la variación, incluso, de una sólo frecuencia de un compuesto dado, no es un proceso tan aleatorio e independiente como en principio puede parecer, sino que afecta al resto de los compuestos, en mayor o menor cuantía. Ya en III.A.2, al exponer las reglas isotópicas se hizo referencia a ello, y aquí se comprueba explícitamente. Por ello, cuando se consigue una propuesta de asignación global, en la que los valores calculados y observados de las frecuencias de todos los compuestos, coinciden, dentro de un intervalo de error acepta-

ble, puede afirmarse que la propuesta es bastante definitiva , o al menos, no facilmente modificable.

Tras el estudio, de nuevo, de los espectros, y teniendo en cuenta los datos del último cálculo, se hicieron nuevas propuestas para los compuestos incluidos en la segunda asignación. No se introdujo ningún compuesto nuevo. Tras sucesivos procesos de refinado de la matriz F , en la cuarta proposición, se consiguió que ninguno de los valores obtenidos se desviase más de 1 cm^{-1} de los datos como experimentales.

Una vez fijadas las asignaciones para los derivados poco deuterados (monos- y algún dideuterado), y muy deuterados (penta, tetras- y algún trideuterado), iniciamos el estudio de los espectros correspondientes a mezclas con un porcentaje global de deuterio intermedio. Son espectros en los que aparecen abundantes bandas (veanse, por ejemplo, las figuras 24 y 25), correspondientes quizá a todos los compuestos, ya que como puede comprobarse en las tablas XLVII y XLVIII, los porcentajes esperados de cada uno de los posibles derivados, son bastante semejantes, y ninguno suficientemente excluyente, por lo que hemos pospuesto su análisis hasta tener con bastante seguridad, la asignación de los poco y muy deuterados. Por eliminación, en lo posible, de las bandas correspondientes a éstos compuestos, se puede arriesgar una asignación de prueba de los compuestos deuterados intermedios, di- y trideuterados, fundamentalmente, propuesta que se va delimitando tras sucesivos cálculos y nuevas proposiciones.

Esta fué la mecánica seguida, para, incorporando sucesi-

vamente nuevos compuestos, llegar a una asignación global, y tras algunos retoques de ésta, conseguir la propuesta de asignación que se expone en la tabla XLI.

En la tabla XLII se dan los valores que predice el cálculo teórico, con la última función potencial conseguida, y que será expuesta en III.D.

Es de señalar, que del total de 140 frecuencias propuestas, en 97 de ellas, el valor observado y calculado se diferencian en sólo 2 cm^{-1} . La concordancia, es por tanto, sorprendente, ya que ésta pequeña divergencia puede ser debida incluso, a los errores experimentales de medida. Del resto de las frecuencias, sólo 4 se desvían de 10 a 15 cm^{-1} . Comprobamos que correspondían a vibraciones de la especie A_2 , es decir, a vibraciones sólo activas en Raman, y que habíamos medido experimentalmente en estado líquido, y transferido los valores al estado gaseoso. Estas desviaciones son, por tanto lógicas. Como ya indicamos en otras ocasiones, éstas frecuencias podrán ser exactamente medidas, cuando sea posible el registro de los espectros Raman de éstas sustancias en estado de vapor. Tras estas consideraciones, podemos afirmar, que a pesar de las dificultades encontradas, nuestra propuesta de asignación de las vibraciones fuera del plano, de los veinte compuestos estudiados, es plenamente satisfactoria.

III.C. CALCULO DE LAS PROPIEDADES TERMODINAMICAS DEL PIRROL Y PIRROL-ND

Como es bien sabido, la aplicación, de los métodos de la Mecánica Estadística (55) permite la obtención de las funciones

ASIGNACION PROPUESTA PARA LAS VIBRACIONES FUERA DEL PLANO
DEL PIRROL Y TODOS SUS DERIVADOS DEUTERADOS POSIBLES.

Pirrol	Pirrol-ND	P _{25D₂}	P _{25D₂ND}	P _{34D₂}	P _{34D₂ND}	P _{D₄}	P _{D₅}
863±1	863±1	856	856	747	747	729	729
703±1	703±1	629	629	678	678	558	558
614±1	614±1	526	526	536	536	508	508
826±0,5	823±0,5	785,5±1	784,5±1	791±1	788±1	686±1	684±0,5
720±0,5	716±0,5	664 ±1	653 ±1	629±1	601±1	597±0,5	569±0,5
626±1	603±0,5	543,5±1	511 ±1	578±1	571±1	515±1	501±0,5
474±0,5	372±0,5	458,5±1	370 ±1	470±1	369±1	460±1	369±0,5

P _{2D}	P _{2DND}	P _{3D}	P _{3DND}	P _{23D₂}	P _{23D₂ND}
860,5±1	860,5±1	845 ±0,5	843±0,5	844 ±0,5	843 ±1
803 ±0,5	800 ±0,5	785,5±0,5	783±0,5	732 ±0,5	729 ±1
713 ±0,5	710 ±0,5	699 ±0,5	698±1	682,5±0,5	681,5±1
643 ±0,5	636 ±1	650 ±1	641±1	631,5±1	611 ±1
621 ±1	610 ±1	628 ±1	601±1	552 ±1	549 ±1
530 ±1	517 ±0,5	553 ±0,5	550±0,5	528 ±1	521 ±1
468,5±0,5	369 ±1	474 ±1	369±1	462,5±1	369 ±1

P _{24D₂}	P _{24D₂ND}	P _{234D₃}	P _{234D₃ND}	P _{235D₃}	P _{235D₃ND}
825 ±0,5	823±1	775,5±1	773 ±2	824 ±1	823 ±1
772 ±0,5	770±1	726 ±1	723 ±1	702,5±0,5	699,5±0,5
655 ±1	650±1	644 ±1	627 ±1	654 ±1	646 ±1
643,5±1	628±1	592 ±1	576,5±1	582 ±1	560 ±1
578 ±1	560±1	542 ±1	540 ±1	528 ±1	521 ±1
513,5±0,5	507±0,5	513,5±1	507 ±1	513,5±1	507 ±1
467 ±1	369±1	465,5±1	369	462 ±1	369

ASIGNACION CALCULADA PARA LAS VIBRACIONES FUERA DEL PLANO DEL PIRROL Y DERIVADOS DEUTERADOS

P_{NH}	P_{ND}	P_{25D_2}	P_{25D_2ND}	P_{34D_2}	P_{34D_2ND}	P_{D_4}	P_{D_5}
864,44	864,44	852,09	852,09	760,96	760,96	729,37	729,37
696,43	696,43	631,38	631,38	666,39	666,39	554,03	554,03
615,58	615,58	525,50	525,50	534,15	534,15	509,09	509,09
825,41	824,52	785,03	784,63	791,68	789,85	693,50	684,65
719,32	717,52	664,43	646,30	627,09	602,05	597,89	575,15
626,95	600,21	538,21	513,00	578,41	572,13	516,07	505,06
478,27	371,18	459,83	366,75	470,72	366,94	457,95	363,32

P_{2D}	P_{2DND}	P_{3D}	P_{3DND}	P_{23D_2}	P_{23D_2ND}
860,59	860,55	843,37	843,12	843,15	842,94
802,23	801,58	784,44	783,00	735,05	732,48
712,11	710,30	701,21	700,82	682,94	682,84
646,65	635,54	645,83	645,32	633,38	612,15
619,04	608,92	626,92	600,40	553,11	549,91
532,44	518,99	552,49	549,75	530,30	518,99
468,60	369,11	473,79	368,91	465,00	366,73

P_{24D_2}	P_{24D_2ND}	P_{234D_3}	P_{234D_3ND}	P_{235D_3}	P_{235D_3ND}
825,32	825,29	774,41	773,22	824,80	824,74
772,28	770,72	720,76	719,20	703,63	699,90
654,33	649,66	638,35	625,62	653,63	641,14
637,27	624,38	591,38	574,57	573,70	562,40
573,58	560,38	542,27	541,50	530,43	521,32
512,60	508,26	512,32	507,40	512,40	505,92
467,50	367,33	464,34	365,24	458,78	364,91

852,09

termodinámicas de una molécula a partir de sus niveles de energía, por intermedio de la denominada función de partición:

$$Q = \sum_n g_n e^{-\epsilon_n/KT} \quad |39|$$

donde g_n es la degeneración del nivel n y ϵ_n su energía, relativa a su estado fundamental. En función de dicha magnitud, las propiedades termodinámicas molares se obtienen a partir de las expresiones:

$$-\frac{G_T^\circ - H_O^\circ}{T} = R \ln Q$$

$$\frac{H_T^\circ - H_O^\circ}{T} = R \left| \frac{\delta \ln Q}{\delta \ln T} \right|_P$$

$$\frac{S_T^\circ}{R} = \ln Q + \left| \frac{\delta \ln Q}{\delta \ln T} \right|_P \quad |40|$$

$$\frac{C_P^\circ}{R} = \left| \frac{\delta \ln Q}{\delta \ln T} \right|_P + \left| \frac{\delta^2 \ln Q}{\delta (\ln T)^2} \right|_P$$

donde las propiedades termodinámicas se refieren a un estado estandar. Estas cuatro funciones reciben el nombre de primarias porque para su cálculo no es necesario conocer la energía del estado fundamental, o lo que es equivalente, el calor de formación.

El cálculo de estas funciones se reduce entonces a la determinación de los niveles de energía, los cuales pueden descomponerse, en una parte correspondiente a los grados de libertad de traslación, y en otra proveniente de los grados de libertad

internos. Esta parte a su vez puede considerarse, de un modo suficientemente aproximado en la mayoría de los casos, como suma de las contribuciones provenientes de los estados electrónicos, de rotación, de vibración, y de spin nuclear, despreciando, como es habitual, las pequeñas interacciones entre ellos. De este modo puede escribirse:

$$\epsilon_n = \epsilon_t + \epsilon_e + \epsilon_r + \epsilon_v + \epsilon_s$$

y consecuentemente:

$$Q = Q_t \cdot Q_e \cdot Q_r \cdot Q_v \cdot Q_s \quad |41|$$

con lo cual las funciones termodinámicas resultan como sumas de las correspondientes a cada contribución. En algunos casos excepcionales, sin embargo, es necesario introducir correcciones para tener en cuenta, principalmente, las interacciones vibración-rotación.

Los niveles de traslación de una partícula de masa m , que se mueve libremente en un volumen V , no están degenerados, y vienen dados por:

$$\epsilon_t = \frac{\hbar^2}{8mV^{2/3}} (K_1^2 + K_2^2 + K_3^2) ; K_1, K_2, K_3 = 0, 1, 2, \dots$$

La función de partición es pues:

$$Q_t = \left| \sum_{K=0}^{\infty} e^{-aK^2} \right|^3 ; \quad a = \frac{\hbar^2}{8mV^{2/3}KT}$$

Dado que los valores usuales de a son del orden de 10^{-16} la diferencia de energía entre dos niveles consecutivos, es insignificante, $|(2K+1) \cdot K \cdot T \cdot 10^{-16}|$, de modo que puede considerarse que los niveles son continuos y no cuantificados, y sustituir

así las sumas por una integral, con lo que se obtiene:

$$Q_t = \left| \frac{2\pi mKT}{h^2} \right|^{3/2} V \quad |42|$$

según se puede encontrar en (56) y (57), por ejemplo.

En lo que respecta a los niveles electrónicos, para la casi totalidad de las moléculas, el primer nivel excitado está demasiado alto ($\approx 10^2$ kcal.mol⁻¹), para que su contribución a la función de partición resulte apreciable comparada con el del estado fundamental. Se puede tomar entonces:

$$Q_e = g_{e0} e^{-\epsilon_{e0}/KT}$$

y dado que se toma como origen de energía, la del estado fundamental

$$Q_e = g_{e0}$$

solo en casos excepcionales (O₂, NO₂, ClO₂ y radicales libres), deberá introducirse la contribución de los primeros estados excitados.

Los niveles de rotación son los correspondientes a un rotor rígido, con momentos de inercia I_A, I_B, I_C. Si los tres momentos de inercia son diferentes (rotor asimétrico), no es posible dar expresiones explícitas para los niveles, por lo que se hace preciso utilizar complicados desarrollos en serie para la función de partición. Por otro lado, a temperaturas no demasiado bajas, y para los valores ordinarios de los momentos de inercia, sólo son significativos los primeros términos del desarrollo, que coinciden con la expresión clásica. Por ello, suele tomarse habitualmente la aproximación clásica en el cálculo de las

funciones termodinámicas, lo cual está justificado además, por la diferencia entre niveles rotacionales, que es suficientemente pequeña ($\approx 10^{-2}$ a 10^{-1} kcal.mol $^{-1}$) para poder tomar los niveles como continuos. Se obtiene así para el caso de rotores asimétricos, únicos que nos interesan aquí, el valor:

$$Q_r = 8 \pi^2 \left| \frac{2 \pi K T}{h^2} \right|^{3/2} (I_A I_B I_C)^{1/2}$$

Para el cálculo de los niveles de vibración es norma general utilizar la aproximación del oscilador armónico, calculando solo las contribuciones de cada oscilador normal, y despreciando el efecto de las constantes de anarmonicidad, que solo son significativas a temperaturas suficientemente altas ($\approx 3000\text{K}$) Con ésta aproximación, se obtiene para los niveles:

$$\epsilon_{V_k} = h \nu_k v_k \quad v_k = 1, 2, 3, \dots$$

siendo v_k el número cuántico de vibración del nivel de frecuencia ν_k .

La función de partición resulta así:

$$Q_v = \prod_k \left| 1 - e^{-h\nu_i / K T} \right|^{-d_i}$$

siendo d_i la degeneración de la frecuencia ν_i

La última contribución importante proviene de la consideración del spin nuclear y de la identidad de los núcleos.

La consideración de la identidad de los núcleos introduce restricciones en la simetría de los niveles rotacionales permitidos, de modo que sólo son posibles los niveles con ciertas propiedades de simetría. Cuando la función de partición se calcula mecanocuánticamente por suma directa, este hecho se tiene

en cuenta automáticamente, asignando a cada nivel su peso estadístico correcto, pero no resulta así al calcularla mediante la aproximación clásica, pues la integración se realiza sobre todos los niveles, y no sólo sobre los permitidos. La divergencia se subsana mediante la introducción del número de simetría de la molécula, que es el número de posiciones equivalentes que puede adoptar la molécula por simples rotaciones, y que está determinado por el grupo puntual de simetría a que pertenecen. Se obtiene así , una función de partición corregida:

$$Q_r^* = 1/ \sigma (Q_r)$$

Un nucleo de spin I, puede adoptar 2I+1 posiciones diferentes en el espacio, que en ausencia de campos exteriores dan lugar a 2I+1 niveles de igual energía. Cuando los campos que actúan sobre cada molécula son pequeños , la diferencia de energía entre ellos es despreciable y pueden considerarse como un nivel único de degeneración 2I+1 , de este modo, salvo para gases muy ligeros y a muy bajas temperaturas, se puede suponer que todas las moléculas están en el estado fundamental, y este posee una degeneración 2I+1. La función de partición es entonces:

$$Q_n = \prod_k (2I_k + 1) \quad | 43 |$$

Es de observar que esta función de partición es independiente de la temperatura, y solo depende de los espines nucleares. Dado que la aplicación fundamental de las funciones termodinámicas calculadas, es la obtención de constantes de equilibrio de ecuaciones químicas, y en estas no se altera el spin de los nu-

cleos de las sustancias reaccionantes, las contribuciones provenientes de |41| , aparecen en los dos miembros de la reacción y no interviene en la expresión de la constante. Por ello suele prescindirse de dicha función de partición en el cálculo de las funciones termodinámicas, obteniéndose así funciones "virtuales" o "prácticas" , mas bien que valores absolutos. Solo en el caso de reacciones nucleares es necesario tener en cuenta la existencia de los spines nucleares.

A partir de las fórmulas anteriores, se calculan fácilmente las funciones termodinámicas molares, obteniéndose para el caso de una molécula asimétrica poliatómica:

Traslación

$$C_p^\circ = 5/2 R$$

$$(H^\circ - H_0^\circ)/RT = 5/2$$

$$-(G^\circ - H_0^\circ)/RT = 3,4539 \lg M - 2,3026 \lg P - 3,6651 + 5,7565 \lg T \text{ (fórmula de Sackur-Tetrode).}$$

Rotación

$$C_p^\circ = 3/2 R$$

$$(H^\circ - H_0^\circ)/RT = 3/2$$

$$-(G^\circ - H_0^\circ)/RT = 2,3026 |0,5 \lg(I_A I_B I_C) - \lg \sigma| + 133,1840 + 3,4539 \lg T$$

Vibración

$$C_p^\circ = R \sum_i \frac{d_i \psi_i^2 e^{-\psi_i}}{|1 - e^{-\psi_i}|^2}$$

$$(H^\circ - H_0^\circ)/RT = \sum_i \frac{d_i \psi_i e^{-\psi_i}}{1 - e^{-\psi_i}}$$

$$-(G^\circ - H_0^\circ)/RT = - \sum_i d_i \ln |1 - e^{-\psi_i}|$$

$$\text{con } \psi_i = h\nu_i /KT$$

Estados electrónicos

$$C_p^\circ = H_t^\circ - H_o^\circ = 0$$

$$-(G^\circ - H_o^\circ)/RT = \ln g_{eo}$$

La entropía se calcula mediante la relación:

$$S^\circ/R = (H^\circ - H_o^\circ)/RT - (G^\circ - H_o^\circ)/RT$$

Estas expresiones se utilizan para el cálculo de las funciones termodinámicas molares de gases, mediante la suposición de que, en las condiciones ordinarias, estos se comportan como gases ideales y no hay por tanto, interacciones entre las distintas moléculas, por lo que las funciones molares del gas son simplemente las correspondientes funciones molares de la molécula que lo constituye. Esto justifica el uso que se ha hecho de la relación $PV=RT$, en la obtención de las fórmulas anteriores.

Es de observar, que en algunos casos excepcionales y sobre todo a temperaturas o muy altas o muy bajas, es necesario introducir correcciones para tener en cuenta los efectos despreciados aquí, como estados electrónicos excitados, interacciones vibración-rotación, como efectos centrífugos de Coriolis, interacciones entre estados electrónicos y de vibración-rotación como acoplamiento de momentos angulares, anarmonicidad, resonancia de Fermi y de Pauling-Dennison, inversión, rotaciones internas como mezclas isotópicas, efectos cuánticos a bajas temperaturas, e interacciones intermoleculares, fundamentalmente fuerzas de van der Waals, y enlaces de hidrógeno.

III.C.1 FUNCIONES TERMODINAMICAS DEL PIRROL Y PIRROL-ND

A partir de la tabla de frecuencias fundamentales, tabla 44, se han calculado las funciones termodinámicas primarias molares, $(H_T^\circ - H_O^\circ)/T$, C_p° , S_T° y $-(G_T^\circ - H_O^\circ)/T$, referidas a sus estados estandar.

El cálculo se ha hecho en la aproximación del rotor rígido y oscilador armónico, despreciando las contribuciones de los estados electrónicos excitados y del spín nuclear. La contribución de traslación se ha calculado por la fórmula de Sackur-Tetrode, y la rotacional mediante la aproximación clásica. Para ello se ha utilizado un FUNTER-RRHO, escrito en FORTRAN II, para el ordenador IBM-7070.

Los momentos de inercia utilizados figuran en la tabla 11, las constantes físicas fueron tomadas del trabajo de E.R.Cohen, y J.W.M.Durmond (58), recomendadas por el comité de constantes fundamentales de la N.A.S.-N.R.C.1963.

En las tablas 53 y 54 se reproducen los valores calculados para las funciones termodinámicas del pirrol y pirrol-ND, respectivamente, a distintas temperaturas.

En la tabla 55 se reproducen conjuntamente, los valores calculados por nosotros, y los obtenidos experimentalmente por Scott, para el pirrol. La concordancia de ambas series de valores es realmente asombrosa. Esto nos reafirma en la bondad de la asignación propuesta.

III.C.2 CONSTANTES DE EQUILIBRIO DE LAS REACCIONES DE INTERCAMBIO PIRROL-AGUA PESADA

Como aplicación de los datos termodinámicos antes calculados, hemos considerado de interés el cálculo de las constantes de equilibrio de la reacción de intercambio en fase gaseo-

TABLA 53

FUNCIONES TERMODINAMICAS PRIMARIAS
PIRROL VAPOR

T	C_p°	S_T°	$(H_O^\circ - G_T^\circ)/T$	$(H_T^\circ - H_O^\circ)/T$	ΔH_F	ΔG_F	$-\lg K_F$
0	0	0	0	0	29.83	29.83	28.05
298	17.06	64.66	54.22	10.44	25.84	38.27	27.94
300	17.18	64.77	54.29	10.48	25.82	38.35	23.33
400	23.13	70.54	57.63	12.92	24.77	42.69	20.66
500	28.18	76.27	60.79	15.48	23.97	47.27	18.94
600	32.33	81.78	63.83	17.95	23.39	51.99	17.73
700	35.81	87.03	66.77	20.26	22.98	56.79	16.84
800	38.81	92.02	69.62	22.40	22.74	61.63	16.15
900	41.43	96.74	72.37	24.37	22.65	66.50	15.60
1000	43.74	101.23	75.04	26.19	22.71	71.38	15.15
1100	45.81	105.50	77.61	27.89	22.89	76.23	14.76
1200	47.66	109.56	80.11	29.46	23.19	81.07	14.44
1300	49.33	113.45	82.52	30.92	23.57	85.88	14.15
1400	50.83	117.16	84.87	32.29	24.03	90.65	13.90
1500	52.20	120.71	87.14	33.57	24.57	95.39	

FUNCIONES TERMODINAMICAS PRIMARIAS
PIRROL-ND VAPOR

T	$(H_T^\circ - H_O^\circ)/T$	C_P°	S_T°	$(H_O^\circ - G_T^\circ)/T$
200	8.87	11.80	59.58	50.71
300	10.82	17.83	65.47	54.64
400	13.34	23.80	71.43	58.10
500	15.94	28.73	77.29	61.35
600	18.41	32.63	82.89	64.48
700	20.67	35.76	88.16	67.49
800	22.72	38.31	93.11	70.39
900	24.58	40.44	97.75	73.17
1000	26.26	42.23	102.11	75.85
1100	27.78	43.75	106.20	78.43
1200	29.17	45.06	110.07	80.90
1300	30.43	46.18	113.72	83.29
1400	31.59	47.15	117.18	85.59
1500	32.66	47.98	120.46	87.80
1600	33.64	48.71	123.58	89.94
1700	34.55	49.35	126.55	92.01
1800	35.38	49.91	129.39	94.00
1900	36.16	50.40	132.10	95.94
2000	36.88	50.84	134.70	97.82

TERMODINAMICAS DEL PIRROL

CAPACIDAD CALORIFICA

TEMP.	VAL. OBS.	VAL. CAL.	DIF.
388.20	22.43	22.47	-0.04
415.20	23.96	23.96	-0.00
442.20	25.42	25.38	0.04
471.20	26.83	26.83	0.00
500.20	28.18	28.19	-0.01

DESVIACION ESTANDAR: 0.025

ENTROPIA

TEMP.	VAL. OBS.	VAL. CAL.	DIF
362.11	68.38	68.35	0.03
381.21	69.48	69.46	0.02
402.91	70.70	70.71	-0.01

DESVIACION ESTANDAR: 0.024

TABLA 56

T	H ₂ O	HDO	D ₂ O	PIRROL	PIRROL-ND
300	18.7275	20.0041	19.8497	27.3182	27.4977
400	19.8793	21.1594	21.0114	29.0021	29.2347

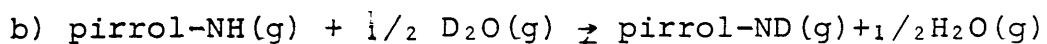
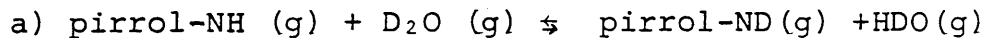
ENERGIA LIBRE MOLAR ESTANDAR: $-(G_R^\circ - E_O^\circ)/RT$

TABLA 57

FRECUENCIAS FUNDAMENTALES DEL H₂O , HDO Y D₂O

H ₂ O	HDO	D ₂ O
3656.7	3707.5	2671.5
1594.6	2726.7	1178.3
3755.8	1402.2	2788.1

sa:



| 1 |

y el estudio del rendimiento en pirrol-ND para diversas composiciones iniciales y temperaturas.

La constante de equilibrio viene dada (59) por:

$$R \ln K_p = \frac{\Delta E_o^\circ}{T} + \sum_P \left| \frac{G_T^\circ - E_o^\circ}{T} \right| - \sum_R \left| \frac{G_T^\circ - E_o^\circ}{T} \right| \quad | 2 |$$

donde las sumas sobre P y R, indican suma sobre las sustancias productos y reaccionantes, respectivamente.

El valor de ΔE_o° para el caso de reacciones isotópicas es simplemente la diferencia de las energías residuales de los productos y de los reaccionantes:

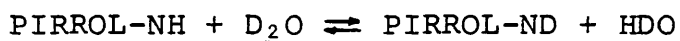
$$\Delta E_o^\circ \text{ (cm}^{-1}\text{)} = \frac{1}{2} \sum_P \nu - \frac{1}{2} \sum_R \nu$$

En las tablas 56 y 57 se dan respectivamente los valores de la energía libre molar, y de las frecuencias fundamentales de las sustancias que intervienen en la reacción, a la temperatura de 300 y 400 K para los cuales se calculan las constantes de equilibrio. Las frecuencias del H₂O, HDO y D₂O, están tomadas de Sinamouchi y Suzuki (60), y sus valores de la energía libre de Friedmand y Haar (61). Para el pirrol y pirrol-ND, los valores son los obtenidos anteriormente.

En la tabla 58 se reproducen los pasos intermedios y los valores finales de K_p para ambas reacciones, calculados aplicando las fórmulas (2) y (3). En dicha tabla se pueden observar dos hechos notables: La pequeñez de las constantes de equilibrio y su rápido aumento con la temperatura. Ambos hechos permiten

CALCULO DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO PARA LA OBTENCION
DE PIRROL-ND POR INTERCAMBIO DIRECTO

T	$\Delta E_{\text{O}}^{\circ}/RT$	$-\sum_{\text{P}} (G_{\text{r}}^{\circ}-E_{\text{O}}^{\circ})/RT$	$-\sum_{\text{R}} (G_{\text{r}}^{\circ}-E_{\text{O}}^{\circ})/RT$	$\ln K_{\text{p}}$	K_{p}
300	-3.993	47.5017	47.1679	-4.327	0.0132
400	-2.995	50.3941	50.0135	-3.375	0.0342



T	$\Delta E_{\text{O}}^{\circ}/RT$	$-\sum_{\text{P}} (G_{\text{r}}^{\circ}-E_{\text{O}}^{\circ})/RT$	$-\sum_{\text{R}} (G_{\text{r}}^{\circ}-E_{\text{O}}^{\circ})/RT$	$\ln K_{\text{p}}$	K_{p}
300	-4.026	36.8635	37.2431	-3.646	0.0261
400	-3.020	39.1743	39.5078	-2.686	0.0682

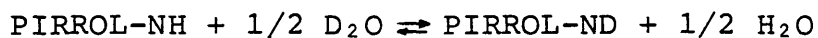


TABLA 59

RENDIMIENTOS EN TANTO POR UNO DE PIRROL-ND PARA DIVERSAS
COMPOSICIONES INICIALES Y TEMPERATURAS

T \ n	1	5	10	20
300	0.131	0.233	0.325	0.365
400	0.212	0.378	0.474	0.580

deducir la gran importancia de eliminar lo mejor posible todo vestigio de humedad en la obtención del pirrol-ND, cualquiera que sea el método utilizado, y en sus posteriores manipulaciones, y la conveniencia de trabajar a temperaturas relativamente altas, para evitar en lo posible el paso de pirrol-ND a pirrol-NH, por intercambio con el vapor de agua residual. Esto permite explicar satisfactoriamente el descenso en el contenido de pirrol-ND de un 80% a un 40%, observado durante una de las pruebas preliminares de obtención del pirrol-ND a partir de pirrol-potasio, al realizar una destilación del producto obtenido en atmósfera de nitrógeno seco que se hacía circular por un tubo de goma ligeramente empañado.

A partir de las expresiones de la constante de equilibrio:

$$K_A = \frac{p_{PD} p_{HDO}}{p_{PH} p_{D_2O}} = \frac{n_{PD} n_{HDO}}{n_{PH} n_{D_2O}} \quad | 4 |$$

$$K_B = \frac{p_{PD} p_{H_2O}^{1/2}}{p_{PH} p_{D_2O}^{1/2}} = \frac{n_{PD} n_{H_2O}^{1/2}}{n_{PH} n_{D_2O}^{1/2}}$$

y de la ecuación de ajuste de masa:

$$n_{PH}^o = n_{PH} + n_{PD}$$

$$n_{D_2O}^o = n_{D_2O} + n_{HDO} + n_{H_2O} \quad | 5 |$$

$$n_{PH}^o = 2n_{H_2O} + n_{HDO} + n_{PH}$$

es posible obtener la cantidad de pirrol-ND formado a partir de cantidades iniciales dadas de pirrol-NH y D₂O. Si es x el número de moles de pirrol-ND formado, y a y n, los de agua pesada y pirrol iniciales, respectivamente, se obtiene:

$$(1+K_B^2-K_A)X^3 + (K_A-K_B^2)(a+n)X^2 - [n(K_A-4K_B^2) - aK_B^2]a\alpha - 2na^2K_B^2 = 0$$

sustituyendo K_A y K_B por los valores calculados y tomando $a=1$ con lo cual x y n son respectivamente el rendimiento en pirrol-ND, y la cantidad relativa de D_2O , ambos en tanto por uno en moles, se obtienen las ecuaciones:

$$\begin{aligned} X^3 + 0,01995 (1+n)X^2 - (0,01063n - 0,00069)X - 0,001377n &= 0 \\ X^3 + 0,02566 (1+n)X^2 - (0,01608n - 0,00479)X - 0,009584n &= 0 \end{aligned} \quad |7|$$

para las temperaturas de 300 y 400 K, respectivamente.

En la tabla 59 se dan, a ambas temperaturas, los rendimientos para los valores de $n=1,5,10$ y 20 , equivalentes a concentraciones de $0,27; 1,35; 2,69;$ y $5,38$ g de D_2O por gramo de pirrol, respectivamente.

Los valores obtenidos para el rendimiento indican la posibilidad de obtener el pirrol-ND por intercambio directo, utilizando cantidades moderadas de agua pesada, si la reacción se efectúa a temperaturas superiores a la de ebullición del pirrol (≈ 130 °C). El rendimiento se mejora considerablemente por un método de extracción, haciendo reaccionar el pirrol con una parte de D_2O , separando luego el pirrol de la mezcla H_2O-D_2O formada, añadiendo una nueva porción de D_2O , etc. Para las condiciones de $T=400$ K, y con una relación de 10 a 1 moles en D_2O , aplicada en dos extracciones sucesivas, hemos calculado un rendimiento de $0,56$ frente a $0,475$ obtenido si se añaden los 10 moles en un solo paso.

Dado que la constante de equilibrio depende fundamentalmente del valor de ΔE° para el H_2O-HDO y H_2O-D_2O , aparece clara la ventaja de utilizar una sustancia portadora de deuterio con mayor contenido en este, y con frecuencias que sufran fuer-

tes desplazamientos isotópicos, en orden a hacer mayor la diferencia entre las sumas de frecuencias de las dos formas isotópicas.

III.D.-CALCULO DE LA FUNCION POTENCIAL DE VIBRACION
PARA LAS VIBRACIONES FUERA DEL PLANO DEL PI-
RROL Y DERIVADOS DEUTERADOS.

El número de constantes de fuerza independientes que definen la función potencial cuadrática, para las vibraciones fuera del plano de la molécula de pirrol, es de 16. Estas, no pueden ser calculadas con sólo 7 frecuencias fundamentales del compuesto primario, sino que ha de disponerse, como ya se indicaba en la introducción a esta Memoria, de los datos independientes que proporciona la asignación de un conjunto suficiente de moléculas isotópicas.

Los resultados obtenidos en la presente investigación, donde se han asignado las vibraciones fuera del plano de un total de diecinueve derivados deuterados de la molécula de pirrol, nos permite el cálculo de estas constantes de fuerza. Disponemos de 140 frecuencias en total, para calcular 16 constantes de fuerza. Si bien estos 140 datos de partida no son totalmente independientes entre sí, ya que han de cumplir entre ellos las reglas isotópicas del producto y la suma, y por otra parte, varias de las frecuencias son prácticamente iguales para dos compuestos distintos, el problema está muy bien condicionado en cuanto a datos se refiere.

En lugar de realizar un cálculo directo de las constantes de fuerza, a partir de las frecuencias experimentales, a través de la resolución de las ecuaciones resultantes del desarrollo

de los siete determinantes seculares , que se originarian , según |21| , por la metodología utilizada para la aseveración de muchas de estas frecuencias, descrita en III.B.3, hemos encontrado más conveniente , tratar de refinar un conjunto inicial de constantes de fuerza, dado por Scott (47), y transformado a coordenadas de simetría por R.Escribano (48).

Como ya indicamos en el capítulo I de esta Memoria, el conjunto de coordenadas que habitualmente se emplea, para describir las vibraciones moleculares, es el constituido por $3N-6$ coordenadas internas independientes, ya que las constantes moleculares que se obtienen con ellas, son físicamente muy significativas. Sin embargo, desde el punto de vista de la resolución matemática de la ecuación secular de vibración , éstas no son las más idóneas, sino que estos cálculos , en general, se simplifican notablemente, utilizando, en vez de las coordenadas internas , un conjunto de coordenadas, llamadas de simetría, formadas por combinaciones lineales de las primeras, y que factorizan en la mayor extensión posible, la ecuación secular. No describimos aquí, desde el punto de vista teórico, los tipos de coordenadas más comunmente usados, la relación entre ellas, y las matrices de coeficientes de las energías potencial y cinética, en función de cada una de éstas coordenadas, por figurar ya en suficientes tratados. En (48), en concreto, se expone con suficiente extensión y rigor, desde el punto de vista teórico, y de realización práctica. Pasamos directamente a indicar, cómo hemos obtenido, la función potencial que se da al final de este epígrafe.

Las coordenadas internas de partida , adoptadas en este

trabajo han sido:

- deformaciones angulares fuera del plano: $\bar{\gamma}_a; \bar{\gamma}'_a; \bar{\gamma}_b; \bar{\gamma}'_b; \bar{\gamma}_s$
- torsiones de los enlaces del anillo: $\bar{\rho}, \bar{\rho}', \bar{\delta}, \bar{\delta}'$ y $\bar{\tau}$.

como se indica en la figura 36, con los convenios de signos indicados en la misma figura.

Con objeto de que estas coordenadas tengan dimensiones de longitud, se han multiplicado todas ellas por un parámetro p_0 definido como:

$$p_0 = |t_0^2 + 2d_0^2 + 2r_0^2| / 5$$

siendo t_0 , d_0 y r_0 , las longitudes de los enlaces del anillo (figura 36,b), en la posición de equilibrio.

En la tabla 60 se indican las coordenadas de simetría adoptadas, construidas a partir de estas coordenadas internas modificadas, así como las redundancias construidas como coordenadas nulas de cada especie de simetría. Todas las coordenadas están normalizadas, y son ortogonales entre sí.

Los elementos de la matriz \underline{g} (que relaciona la energía cinética de la molécula, con las coordenadas internas), pueden obtenerse directamente a partir de las coordenadas internas, y de las masas de los átomos, a los cuáles se refieren dichas coordenadas. El paso de las matrices \underline{g} a las \underline{G} , es decir de coordenadas internas adoptadas, a las de simetría, se lleva a cabo (48) mediante la ecuación: $\underline{G} = \underline{U} \underline{g} \underline{U}^+$,

Los valores numéricos, para los elementos de las matrices \underline{G} de todos los derivados estudiados, se calcularon mediante el programa VIBANC, a partir de las coordenadas cartesianas, las internas, y la matriz \underline{U} , comunes a todos ellos, y de las

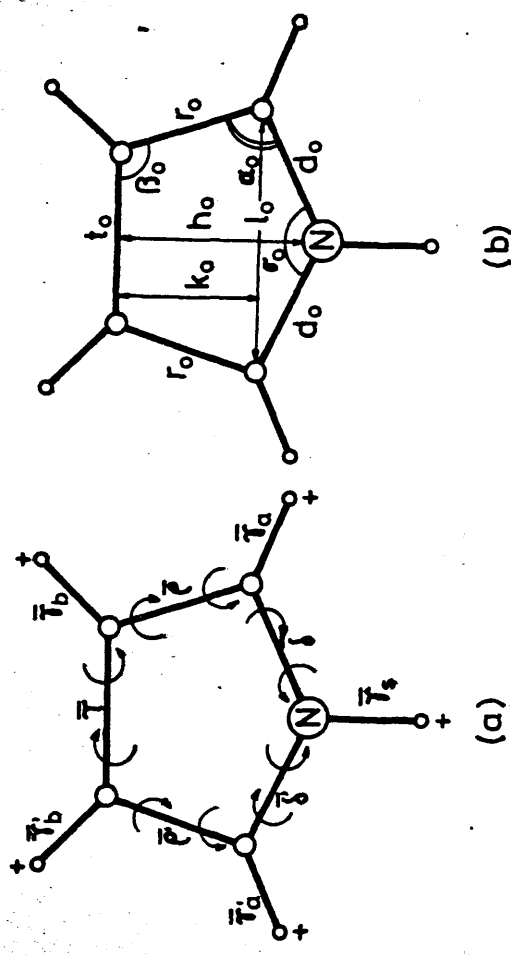


Figura 36. Coordenadas internas y parámetros geométricos del pirrol.

COORDENADAS DE SIMETRIA Y REDUNDANCIAS PARA LAS ESPECIES DE
SIMETRIA FUERA DEL PLANO DEL PIRROL

ESPECIE A₂

Coordenadas de simetría:

$$\Gamma_a = 2^{-1/2} (\gamma_a - \gamma'_a)$$

$$\Gamma_b = 2^{-1/2} (\gamma_b - \gamma'_b)$$

$$T = N \left| (-2l_0 d_0 \sin \alpha_0) \tau + h_0 l_0 (\rho + \rho') - t_0 d_0 \sin \beta_0 (\delta + \delta') \right|$$

Redundancias :

$$\text{I.- } K \left| \tau - \cos \beta_0 (\rho + \rho') + \cos (\alpha_0 + \beta_0) (\delta + \delta') \right| = 0$$

$$\text{II.- } R \left| t_0 \sin \beta_0 \tau - l_0 \sin \alpha_0 (\delta + \delta') \right| + h_0 \tau + d_0 \sin \alpha_0 (\rho + \rho') = 0$$

ESPECIE B₂

Coordenadas de simetría:

$$\Gamma_a = 2^{-1/2} (\gamma_a + \gamma'_a)$$

$$\Gamma_b = 2^{-1/2} (\gamma_b + \gamma'_b)$$

$$\Gamma_s = \gamma_s$$

$$T = M \left| \sin \beta_0 (\delta - \delta') + \sin (\alpha_0 + \beta_0) (\rho - \rho') \right|$$

Redundancia:

$$\text{III.- } M \left| \sin (\alpha_0 + \beta_0) (\delta - \delta') - \sin \beta_0 (\rho - \rho') \right| = 0$$

h_0 , l_0 , α_0 y β_0 son los parámetros geométricos del anillo pentagonal. N, K, R y M , son factores de normalización de sus respectivas expresiones.

masas atómicas, y las especificaciones de simetría, para cada uno de ellos. Este programa fué desarrollado y puesto en funcionamiento, por el grupo del entonces Departamento de Estructura Molecular del Instituto Rocasolano, del C.S.I.C., actual Sección de Física Molecular del Instituto de Estructura de la Materia.

Los datos geométricos utilizados (coordenadas cartesianas (62) y parámetros moleculares calculados a partir de dichas coordenadas), así como las masas atómicas (63), se dan en la tabla 61.

Las matrices \underline{G} obtenidas en coordenadas de simetría, mediante el anterior programa, se dieron junto a las de las especies A_1 y B_1 , en las tablas 41 y 42.

Para la obtención de la matriz \underline{F} , (matriz de coeficientes de la función de energía potencial, en coordenadas de simetría), se partió de un cierto campo de potencial, publicado por Scott (47), en coordenadas internas, y transformado a coordenadas de simetría por R. Escribano (48).

El proceso de refinamiento consistió en la realización iterativa de un proceso de cálculo de correcciones de esa matriz \underline{F} inicial, (expuesta en la tabla 40), de modo que se lograra el mejor ajuste, dentro de un criterio de mínimos cuadrados, entre las frecuencias calculadas, y las observadas, para toda la serie de moléculas isotópicas, según hemos expuesto en III.B. 3.c. El cálculo se llevó a cabo en el ordenador electrónico IBM 7070 del Centro de Cálculo del C.S.I.C., utilizando el programa AJEF, desarrollado igualmente, en la Sección de Física Molecular del Instituto de Estructura de la Materia.

El proceso se suspendió cuando se obtuvo una concordancia

A. COORDENADAS CARTESIANAS

Atomo	x	y	z
N	0	0	-1.12220
C (2,5)	±1.12111	0	-0.33395
C (3,4)	±0.70837	0	0.98522
H (N)	0	0	-2.11771
H (2,5)	±2.10890	0	-0.76050
H (3,4)	±1.35780	0	1.84430

B. MASAS ATOMICAS. ESCALA $^{12}\text{C} = 12,000000$

Atomo	Masa atómica
^1H	1,007825
^2D	2,014102
^{12}C	12,000000
^{14}N	14,003074

C. PARAMETROS MOLECULARES

Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
t_o	1,41674	l_o	2,24222
r_o	1,38223	s_o	0,99551
d_o	1,37048	a_o	1,075953
h_o	2,10742	b_o	1,07693
k_o	1,31917	p_o	1,38453

satisfactoria , entre los valores de las frecuencias observados y calculados, para la totalidad de los compuestos estudiados , como se ha discutido en III.B.3.c. , y puede comprobarse observando las tablas 51 y 52.

El conjunto final obtenido de constantes de fuerza, para las vibraciones fuera del plano del pirrol y derivados deuterados, se da en la tabla 62.

TABLA 62

MATRIZ F (FUERA DEL PLANO) DEL PIRROL Y SUS DERIVADOS EN
COORDENADAS DE SIMETRIA

ESPECIE A₂

	1	2	3
1	0,151		
2	-0,037	0,218	
3	0,087	-0,149	0,287

ESPECIE B₂

	1	2	3	4
1	0,188			
2	-0,015	0,176		
3	-0,008	0,005	0,079	
4	-0,103	0,041	0,027	0,196

IV.- BIBLIOGRAFIA

- (1).- Born, M. y Oppenheimer, J.R.: Ann. Phys. 84, 457, (1927)
- (2).- Wilson, E.B., Jr.; Decius, J.C. y Cross, P.C.: "Molecular Vibrations", Mc Graw-Hill, New York (1955)
- (3).- Pauling, L.; Wilson, E.B.; "Introduction to Quantum Mechanics", Mc Graw-Hill, New York (1935)
- (4).- Redlich, O. y Stricks, W.: Monats. 68 , 47, (1936)
- (5).- Bonino, G.B. y Manzoni-Ansidei, R.: Atti. acad. Lincei. 25, 494, (1937).
- (6).- Miller, F.A.: J. Amer. Chem. Soc., 64 , 1543, (1942).
- (7).- Bak, B., Christensen, D., Hansen, L. y Rastrup, J.: J. Chem. Phys. 24 , 720 , (1956).
- (8).- Orza, J.M.: Tesis Doctoral. Universidad Complutense. Madrid (1958)
- (9).- J.A.C.S. 85, 2859-60 (1963).
- (10).- Oddo, B.: Gazz Chim. Ital. , 42-II , 244, (1912).
- (11).- Kiozumi, M. y Titani, T.: Bull. Chem. Soc. Jap., 12, 107, (1937).
- (12).- Coblentz, W.: Investigations of Infrared Spectra (Carnegie Institution of Washington, 1905) pp. 99, 143, 278.
- (13).- Manzoni-Ansidei, R. y Rolla, M.: Atti. acad. Lincei., 27, 410 (1938).
- (14).- Lord, R.C. y Miller, F.A.: J. Chem. Phys., 10 , 328, (1942).
- (15).- Leconte, J.: Bull. Soc. Chim. Fr., 13 , 415, (1946).
- (16).- Mirone, P.: Gazz. Chim. Ital., 86, 165, (1956).
- (17).- Morcillo, J. y Orza, J.M.: Anales Real Soc. Fis. y Quim., LVI(B) 231, (1960).
- (18).- Tuomikoski, P.: J. Phys. Rad., 15, 318, (1954).
- (19).- Hibben, J.H.: The Raman Effect and its Chemical Applications

- (20).-Kohlrausch,K.W.F.:Der. Smekal-Raman Effekt, Berlin(1943).
- (21).-Bonino,G.B.y Manzoni-Ansidei,R.:Atti. accad. Lincei.,25
489,(1937).
- (22).- Reitz,A.W.:Zeits. Phys. Chem.,B38 , 275,(1938).
- (23).- Manzoni-Ansidei.:Ricerca Scient.,10, 328,(1939)
- (24).- Chiorboli,P. y Manaressi,P.:Gazz.Chim.Ital.,84,269(1954)
- (25).- Mirone,P.:Rend. accad. Lincei (VIII),11, 365, (1951).
- (26).- Josien,M.L.y Fuson,N.:Compt.Rend.,232,658,(1951).
- (27).- Fuson,N.; Josien,M.L.; Powell,R.L. y Utterback,A.:J.Chem.
Phys., 20, 145,(1952).
- (28).- Fuson,N. y Josien,M.L.:J.Chem.Phys., 20, 1043(1952); 22
1169 y 1264, (1954).
- (29).- Tuomikoski,P.:J.Chem.Phys.,20, 1054(1952); 22,2096,(1954)
- (30).- Mirone,P.y Bonino,G.,Jr.:Rend.accad. Lincei(VIII), 17,
250,(1954)
- (31).- Zumwalt,L.R. y Badger,R.M.:J.Chem.Phys.,6 , 711,(1938).
- (32).- Lebas,J.M. y Josien,M.L.:Bull.Soc.Chi.Fr. 251,(1957).
- (33).- Wigner,E.: "Gruppen Theorie".:Vierveg. Braunschweig(1931)
- (34).- Bhagavantam,S. y Venkatarayuder.: "Theory of Groups and
its applications to Physical Problems", Bangalore, Mysore,
India, (1949).
- (35).- Margenau,H. y Murphy,G.M.: "Las matemáticas de la Física
y de la Química".Epasa . Madrid, (1956).
- (36).- Banda,J.F.G. de la ; y Morcillo,J.:Teoria de grupos y
Física Molecular".Monografias de Ciencia Moderna del
C.S.I.C.,Madrid,(1950).

- (37).- Schomaker, V. y Pauling, L.: J. Am. Chem. Soc., 61, 1776, (1939)
- (38).- Ferrero, J. y Ziomek, J.: "Introductory Group Theory", Plenum Press., 1969.
- (39).- Herzberg.: "Infrared and Raman Spectra of Polyatomic molecules", D. van Nostrand. New York., (1945).
- (40).- Cotton, F.A.: "Chemical Applications of Group Theory" (Interscience Publishers.) 1971, 2^a edición.
- (41).- Denninson, D.M.: Rev. Modern. Phys., 3, 280, (1931).
- (42).- Teller, E.: Hand and Jahrb. Chem. Phys., 9(II), 43, (1934)
- (43).- Badger, R.M.; Zumwalt, L.R.: J. Chem. Phys., 6, 711 (1938).
- (44).- Redlich, O.: Z. Phys. Chem., B28, 371 (1935).
- (45).- Brodersen, S.; Langseth, A.: Mat. Fys. Skr. Dan. Vid. Selsk 1, 5, (1958).
- (46).- Brodersen, S.; Langseth, A.: J. Mol. Spectroscopy, 3, 114, (1959).
- (47).- Scott, D.W.: "Force field for Furans and Pyrroles", J. of Mol. Spectr., 37, 77, (1971).
- (48).- Escribano, R.: Memoria de Licenciatura. Universidad Complutense. Madrid (1971).
- (49).- Rico, M.; Barrachina, M.; Orza, J.M. y Michel, G.: An. R. Soc. Esp. Fis. Quim., 61A, 141, (1965).
- (50).- Rico, M.; Barrachina, M y Orza, J.M.: J. of Mol. Spec., 24, 133-148, (1967).
- (51).- Lippincott, E.R. y Nelson, D.R.: Spectr. Acta, 10, 307, (1958).
- (52).- Reitz, A.W.: Zeits. Physik. Chem., B33, 179, 368 (1936);
ibid. B38, 275, 381, (1937).
- (53).- Biarge, J.F.; Orza, J.M.; Rico, M. y Morcillo, J.: An. R. Soc. Esp. Fis. Quim., 57A, 117, (1961)

- (54).- Sado,A., West,R. Fritz y Schafer.: Spectr. Acta, 22
509, (1966).
- (55).- Mayer,J.E. and Mayer,M.G.: Statical Mechanics. Wiley,
New York, 1940
- (56).- Diaz Peña, M.: "Elementos de termodinámica Estadística"
Madrid (1961).
- (57).- Glasstone,S.: "Theoretical Chemistry", van Nostrand, New
York, 1958.
- (58).- Cohen,E.R.; Dumond,J.W.M.: J.O.S.A., 54, 281, (1964)
- (59).- Herberg.: "Molecular Spectra and Molecular Structure
Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules. D. van
N.Co., Inc. New York XII, (1949).
- (60).- Simanouchi,T.; Suzuki,I.: J.Chem.Phys., 42, 296, (1965)
- (61).- Friedmand,A.S.; Haar,L.: J.Chem.Phys., 22, 2051, (1954).
- (62).- Nygaard, L.;Nielsen,J.T.;Kircheiner,J.;Maltesen,G.;
Rastrup-Andersen,J.;Sorensen,G.O.: J.Mol.Structure, 3,
491-506, (1969).
- (63).- Konig, Mattauch,Wapstra:Nuclear Physics, 31 ,18, (1962).

V. RESUMEN Y CONCLUSIONES

La presente Memoria , recoge la labor experimental y de interpretación, llevada a cabo en la investigación espectroscópica de la molécula de pirrol y de sus diecinueve posibles derivados deuterados.

Consta de tres partes: En la primera , se hace un breve tratamiento teórico sobre las vibraciones normales y los espectros infrarrojo y Raman , conceptos fundamentales, que se utilizan en el desarrollo del trabajo.

En la segunda parte, se describen los métodos utilizados en la síntesis de los derivados deuterados del pirrol, así como la técnica experimental empleada en la obtención de los espectros infrarrojos y Raman.

Se ha puesto a punto un método de síntesis para la obtención de los derivados deuterados aislables del pirrol (pirrol-ND, pirrol-D₄ y pirrol-D₅), por intercambio en fase gaseosa entre pirrol y agua pesada. El control de estas preparaciones se realizó por espectroscopía infrarroja, demostrando que, además de ser un método mucho más rápido y sencillo , los productos obtenidos son de una pureza superior a la conseguida hasta ahora por los autores que obtuvieron con anterioridad estos compuestos.

También se estudiaron diversas condiciones de intercambio isotópico entre el agua pesada y el pirrol, habiéndose conseguido distintos tipos de mezclas del resto de los derivados deuterados.

Se han estudiado los correspondientes espectros infrarrojos de los compuestos y mezclas anteriormente citados, en fase

líquida y de vapor. Se han obtenido espectros de diversas zonas en fase líquida y de vapor, de los distintos compuestos, extremando las condiciones de operación del espectrógrafo. Así, en estado de vapor, hemos conseguido resolver la estructura de muchas bandas, hasta ahora no resueltas.

Se obtuvieron también los espectros Raman del pirrol, pirrol-ND, pirrol-D₄ y pirrol-D₅, y los espectros de R.M.N. de la mayoría de las mezclas de los derivados deuterados no aislables.

En la tercera parte, se discuten diversos aspectos relacionados con el problema de la asignación de frecuencias a los modos normales de vibración, y se justifica ampliamente la asignación propuesta para las vibraciones fundamentales de los compuestos estudiados.

Esta asignación, se utiliza para calcular las propiedades termodinámicas del pirrol y pirrol-ND, en el estado gaseoso ideal, y la función potencial para las vibraciones fuera del plano de la molécula de pirrol y derivados deuterados.

Para la interpretación teórica de los espectros de vibración de los compuestos estudiados, se han utilizado los siguientes criterios:

- actividad de las vibraciones en los espectros infrarrojo y Raman.
- contorno de vibración-rotación de las bandas, en los espectros infrarrojos de los vapores.
- polarización de las líneas Raman.
- aplicación sistemática de las reglas isotópicas conoci-

das. En este sentido, se ha estudiado el efecto isotópico de sustitución de hidrógeno por deuterio sobre las frecuencias de vibración del pirrol, calculando las razones de los productos de las frecuencias, para cada una de las especies de simetría, entre todos los posibles derivados deuterados.

- comparación con los espectros de otras moléculas heterocíclicas pentagonales.

Para el estudio de las mezclas, debido a la dificultad que conlleva, además de los criterios anteriores, nos hemos basado en una serie de hipótesis y datos previos:

- evaluación global de la proporción D/H en las muestras
- análisis de las bandas de tensión NH/ND y CH/CD
- evaluación de la proporción de deuterio en la posición 2 ó 3.
- cálculos teóricos de las proporciones relativas de compuestos deuterados, en las distintas mezclas posibles.
- cálculo de las frecuencias teóricas de vibración, realizado a partir de un campo de potencial publicado por Scott.
- posibilidad de identificación del espectro de los compuestos aislables.
- otras consideraciones.

Las conclusiones más importantes que se han podido deducir de nuestro trabajo son las que se indican a continuación:

- 1º- Para el caso de los derivados deuterados aislables del pirrol (pirrol-ND, pirrol-D₄ y pirrol-D₅), los pro-

ductos obtenidos por nuestro método de intercambio en fase gaseosa, entre pirrol y agua pesada, son de una pureza superior a la conseguida hasta ahora por los autores que obtuvieron con anterioridad estos productos.

2º- Se ha comprobado que existen cuatro factores que influyen de forma notable en las condiciones de intercambio isotópico entre el agua pesada y el pirrol. Estos son:

- la temperatura , tanto de obtención , como de posterior conservación de la muestra.
- el tiempo, igualmente, de obtención y conservación de la muestra.
- el pH del medio.
- la presencia de algunas sustancias que catalizan el proceso, como por ejemplo, el óxido de aluminio.

3º- En ciertas condiciones de intercambio, descritas en esta Memoria, parece ser más reactiva la posición 2 de la molécula de pirrol que la 3, como puede comprobarse en los espectros de R.M.N., de algunas mezclas obtenidas de derivados deuterados no aislables.

4º- Se ha conseguido medir numerosas bandas, hasta ahora no detectadas por los autores anteriores, tanto en el espectro infrarrojo líquido como en fase de vapor de los derivados deuterados aislables.

5º- Hemos conseguido resolver la estructura de muchas bandas del espectro en estado de vapor del pirrol y de-

- rivados deuterados aislables, hasta ahora no resueltas.
- 6º- Se han obtenido, aunque no nos ha sido posible aislarlos como compuestos puros, y estudiado espectroscópicamente, dieciseis nuevos derivados del pirrol.
 - 7º- Se ha propuesto una nueva asignación de frecuencias a modos normales aproximados de vibración, para las cuatro especies de simetría posibles del pirrol y derivados deuterados aislables, utilizando los criterios anteriormente expuestos. Esta asignación se justifica y comprueba ampliamente.
 - 8º- Se propone por primera vez, una asignación de frecuencias a modos normales de vibración fuera del plano de la molécula, para todos los derivados deuterados posibles del pirrol.
 - 9º- Se han calculado las funciones termodinámicas primarias del pirrol y pirrol-ND, en estado gaseoso ideal, a partir de la asignación elaborada, con la aproximación del rotor rígido-oscilador armónico. Los valores calculados concuerdan con los experimentales reseñados hasta ahora en la bibliografía.
 - 10º- A partir de estas funciones termodinámicas primarias se ha calculado el calor de formación, la energía libre de formación y la constante de equilibrio de la reacción de intercambio pirrol-agua pesada, a diversas temperaturas.
 - 11º- Por último, se han calculado las constantes de fuerza,

de la función de energía potencial, para las vibraciones fuera del plano del pirrol y sus derivados isotópicos. Esta función potencial reproduce, con gran precisión, todas las frecuencias fundamentales de los derivados estudiados.

Otras conclusiones de menor importancia, se describen a lo largo de la Memoria.

Raquel Martínez