R= 25.499

UNIVERSIDAD DE GRANADA

FACULTAD DE CIENCIAS. SECCION DE QUIMICAS

DEPARTAMENTO DE QUIMICA-FISICA

EFECTOS ISOTOPICOS DE ^{15}N EN EL ESPECTRO VIBRACIONAL DE ACETONITRILO, TRICLOROACETONITRILO Y TRICLOROACETAMIDA

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA
GRANADA
N.º Documento b13493565
N.º Copia i15441970

TESIS DOCTORAL

presentada por

JESUS PEREZ PEÑA

UNIVERSIDAD DE GRANADA
Facultad de Ciencias
Fecha 22-9-75
ENTRADA NUM. 4436 Ses

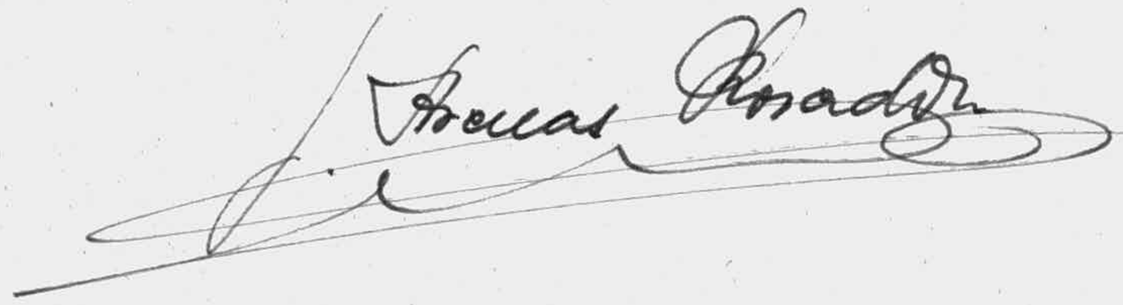
GRANADA

1975

EFECTOS ISOTOPICOS DE ^{15}N EN EL ESPECTRO VIBRACIONAL DE ACETONITRILO, TRICLOROACETONITRILO, Y TRICLOROACETAMIDA.

VISADO en Granada a
22 de Septiembre de 1975.

EL DIRECTOR DE LA TESIS



Firmado: Prof.Juan Francisco Arenas Rosado, Agregado de "Química física (Espectrografía)", de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada.

Trabajo presentado para aspirar al grado de DOCTOR EN CIENCIAS.

Granada 22 de Septiembre de 1975.



Firmado: Jesús Pérez Peña, Licenciado en Ciencias, Sección de Químicas.

A mis padres

A mi esposa.

Este trabajo se ha realizado durante los cursos 1972-73,1973-74 y 1974-75.

El autor se complace en expresar su agradecimiento al Dr.D. Juan F. Arenas Rosado, director de esta tesis, cuya continua orientación científica, perseverante estímulo personal y apoyo permanente durante todo el trabajo han hecho posible el emprendimiento y logro de la misma.

Asímismo agradece al Dr.D. Ricardo Parellada Bellod, de la Junta de Energía Nuclear, Madrid, por su invaluable asistencia técnica y por sus orientaciones en el desarrollo del trabajo experimental.

El autor desea hacer también extensiva su gratitud al Dr. D. Manuel Cortijo Mérida, Jefe del Departamento de Química-Física. A los compañeros J.A. Ruiz López y E. López-Cantarero y Vargas por su ayuda tanto material como moral.

Gracias, también, a D. Arturo Molina, soplador de vidrio de la Facultad de Ciencias por la presteza en la ejecución de los encargos.

A todos éllos, su sincero reconocimiento.

INDICE GENERAL

I.- INTRODUCCION..... 1

II.-PARTE EXPERIMENTAL.

A.- Instrumental utilizado..... 10

B.- Productos y reactivos diversos..... 12

C.- Técnicas de preparación de muestras..... 12

D.- Medida de las frecuencias de las bandas de absorción en los espectros infrarrojos..... 14

E.- Síntesis de las moléculas isotópicas.

1.- Síntesis y purificación de la acetamida-^{15}N..... 18

2.- Síntesis y purificación del acetonitrilo-^{15}N.... 21

3.- Síntesis y purificación de la tricloroacetamida-^{15}N..... 22

4.- Síntesis y purificación del tricloroacetonitrilo-^{15}N..... 24

III.-INTERPRETACION DE LOS EFECTOS ISOTOPICOS EN LOS ESPECTROS VIBRACIONALES DE LAS MOLECULAS INDIVIDUALES.

A.- Acetonitrilo y tricloroacetonitrilo.

1.- Generalidades..... 27

2.- Espectro infrarrojo del acetonitrilo líquido.

a.- Discusión de los resultados experimentales..... 34

- Vibraciones del CH_3..... 35

Vibraciones de tensión C-H..... 35

Vibraciones de deformación C-H..... 37

- Vibraciones de esqueleto..... 41

Vibraciones de tensión C-C y C≡N 41

Vibraciones del esqueleto fuera del eje.... 45

- Sobretonos, bandas combinación y bandas diferencia..... 46

b.- Aplicación de la regla isotópica de Teller y Redlich..... 56

c.- Asignaciones de las bandas observadas..... 60

3.- Espectro infrarrojo del acetonitrilo gaseoso.

a.- Espectro de vibración-rotación de moléculas trompo-simétricas..... 62

- Bandas paralelas..... 63

- Bandas perpendiculares..... 65

- Interacción de Coriolis..... 66

b.- Discusión de los resultados experimentales..... 68

- Cálculo de las constantes A y B..... 71

- Bandas de tipo paralelo..... 73
$\nu_1;\nu_s(CH_3)$ A_1..... 74
$\nu_2;\nu(C\equiv N)$ A_1..... 76
$\nu_3;\delta_s(CH_3)$ A_1..... 77
$\nu_4;\nu(C-C)$ A_1..... 79

- Bandas de tipo perpendicular..... 81
$\nu_5;\nu_{as}(CH_3)$ E..... 82
$\nu_6;\delta_{as}(CH_3)$ E..... 86
$\nu_7;r(CH_3)$ E..... 92
$\nu_8;\beta(CCN)$ E..... 96

c.- Resumen de los parámetros moleculares A,B, y $_o$ 98

d.- Aplicación de la regla isotópica de Teller y Redlich..... 100

4.- Espectro infrarrojo del tricloroacetonitrilo líquido.

a.- Discusión de los resultados experimentales..... 103
- Vibraciones del Cl_3C- 107
Vibraciones de tensión C-Cl..... 107
Vibraciones de deformación C-Cl..... 109
- Vibraciones de esqueleto..... 111
$\nu_2;\nu(C\equiv N)$ A_1 111
$\nu_4;\nu(C-C)$ A_1 112
$\nu_7;r(Cl_3C)$ E y $\nu_8;\beta(CCN)$ E 114
- Sobretonos, bandas combinación y bandas diferencia..... 115

b.- Aplicación de la regla isotópica de Teller y Redlich..... 122

c.- Asignaciones de las bandas observadas..... 127

B.- Tricloroacetamida.

1.- Espectro infrarrojo de la tricloroacetamida..... 129

a.- Discusión de los resultados experimentales..... 135

- Zona de 3000 cm^{-1}..... 135
- Vibraciones con acoplamientos típicos de amida. 138
- Vibraciones de deformación de esqueleto del grupo $-CONH_2$..... 141
- Vibraciones de tensión C-Cl..... 142
- Vibraciones de deformación C-Cl..... 144
- Otras vibraciones de deformación del grupo $-CONH_2$..... 146
- Otras vibraciones de deformación de esqueleto.. 147
- Sobretonos, bandas combinación y bandas diferencia..... 147

b.- Aplicación de la regla isotópica de Teller y Redlich..... 149

c.- Asignaciones de las bandas observadas..... 155

IV.- FIGURAS..... 162

V.- CONCLUSIONES..... 191

VI.- BIBLIOGRAFIA..... 198

INDICE DE TABLAS

Tabla I 28

Tabla II..... 29

Tabla III 32

Tabla IV 33

Tabla V 54

Tabla VI 61

Tabla VII..... 61

Tabla VIII 74

Tabla IX 76

Tabla X 77

Tabla XI 79

Tabla XII 83

Tabla XIII 84

Tabla XIV 87

Tabla XV 88

Tabla XVI 89

Tabla XVII 93

Tabla XVIII 94

Tabla XIX 98

Tabla XX 105

Tabla XXI 127

Tabla XXII 128

Tabla XXIII 132

Tabla XXIV 136

Tabla XXV 156

Tabla XXVI 157

Tabla XXVII 161

I.- INTRODUCCION

Las sustituciones isotópicas son desde hace ya bastante tiempo un medio valiosísimo en conexión con la interpretación de los espectros moleculares de vibración. De todas éllas, la sustitución de hidrógeno por deuterio es desde luego la más antigua y más generalizada no sólo por la facilidad de adquisición de agua pesada é incluso por la relativa simplicidad de muchas "deuteraciones", sino también y especialmente porque los desplazamientos producidos en las bandas de los espectros vibracionales son muy grandes, a veces espectaculares, y por lo tanto susceptibles de observación con instrumentos de bajo costo. No obstante, la sustitución de hidrógeno por deuterio tiene el inconveniente de que ha de llevarse a cabo ineludiblemente en posición terminal; R – H ——→ R – D, con lo que las vibraciones normales afectadas son casi exclusivamente aquéllas en que intervienen las coordenadas internas de tensión ó deformación R – H. Por su parte, las vibraciones normales que comprometan fundamentalmente a los átomos del esqueleto de la molécula, se afectarán poco ó nada por la sustitución de hidrógeno por deuterio, debido precisamente a la localización periférica de dichos átomos.

De las sustituciones isotópicas no terminales, las más conocidas son las de carbono natural por ^{13}C, oxígeno natural por ^{18}O y nitrógeno natural por ^{15}N. En todos estos casos, los isótopos son estables y además el elemento existe naturalmente con una composición isotópica de casi el 100% de un isótopo, como puede verse a continuación:

Hidrógeno natural: 99,985% ^{1}H, 0,015% ^{2}H.

Nitrógeno natural: 99,634% ^{14}N, 0,366% ^{15}N.

Oxígeno natural: 99,759% ^{16}O, 0,037% ^{17}O, 0,204% ^{18}O.

Carbono natural: 98,893% ^{12}C, 1,107% ^{13}C.

con lo que el compuesto correspondiente, y en general cualquier molécula orgánica conteniendo C, H, O y N, es un isotopómero prácticamente puro, de hasta casi un 99% de pureza isotópica.

La utilidad de las sustituciones isotópicas en el estudio de los espectros de vibración tiene varias vertientes.

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

A su vez , la vibración normal puede describirse en términos de tensión de enlaces, con alargamiento y acortamiento periódico de los mismos, ó deformación periódica de án-

gulos de enlace, de modo que toda la vibración normal se puede escribir como una combinación lineal de esas tensiones o deformaciones de enlaces a las que se les reserva el nombre de coordenadas internas. Uno de los primeros problemas que interesan al espectroscopista es averiguar cómo participan las coordenadas internas en cada vibración normal, ya que éso le da una idea de la forma de cada vibración. La mayoría de las veces es suficiente un conocimiento cualitativo de cuáles son las coordenadas internas predominantes, ya que con éllo es suficiente para saber si una cierta banda del espectro es asignable como debida a tensión de ciertos enlaces, deformación de ciertos ángulos de enlace, deformación del esqueleto de la molécula, etc...

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

El estudio de tales efectos isotópicos puede servir por una parte para comprobar de una forma experimental las asignaciones basadas en cálculos de coordenadas normales y de distribuciones de energía potencial entre coordenadas internas, ya que " dichos cálculos de máquina se pueden tomar como numéricamente correctos, pero no pueden ser contrastados " (1,2). De esta forma, si al menos pueden comprobarse, adquieren un verdadero sentido físico y dejan de ser una fría tabulación de números sin ningún significado. Hsto es de gran interés sobre todo en conexión con el concepto de frecuencias y vibraciones características de grupo que se supone que prácticamente son de la misma naturaleza en todos los términos de una serie homóloga, por lo que las distribuciones de energía potencial de las vibraciones normales y las coordenadas normales mismas variarán poco de un término a otro de la serie .

Por otra parte, en el caso más frecuente de que para una determinada molécula no se disponga de ninguno de los mencionados cálculos, los efectos isotópicos son un poderoso instrumento auxiliar para la asignación misma de las vibraciones normales a las bandas observadas en el espectro de vibración, al menos las correspondientes a las vibraciones características del grupo,en el mismo que se ha llevado a efecto la sustitución isotópica. En este sentido, las reglas isotópicas, tales como la de Teller-Redlich (3,4) que es la de uso más sencillo y otras como las de Decius-Wilson-Sverdlov (5,6) y otras de mayor orden, pueden ser muy útiles para comprobar las asignaciones hechas por es-

pecies de simetría comparando los valores numéricos calculados por dichas reglas, con los obtenidos experimentalmente.

En nuestro caso hemos centrado la atención sobre tres moléculas pequeñas, íntimamente relacionadas entre sí tanto desde el punto de vista químico como estructural, y en las que la información proporcionada por los efectos isotópicos ha sido prácticamente suficiente para la asignación de las bandas observadas en el espectro infrarrojo, que a su vez, dada la simetría de las moléculas estudiadas, permite la observación de todo el espectro vibracional.

Las moléculas estudiadas han sido:

$CH_3C^{14}N$	y su isotopómero	$CH_3C^{15}N$
$CCl_3C^{14}N$	" " "	$CCl_3C^{15}N$
$CCl_3CO^{14}NH_2$	y	$CCl_3CO^{15}NH_2$

Los dos nitrilos son moléculas tromposimétricas con simetría C_{3v}, que se han estudiado por este motivo dentro de un mismo apartado, y con un mismo punto de vista. En el caso del acetonitrilo, se ha estudiado el espectro infrarrojo del líquido, tanto el infrarrojo medio como el lejano, en el que las sustituciones isotópicas han proporcionado la información necesaria sobre la asignación de las vibraciones normales y además de un gran número de sobretonos, combinaciones y diferencias, que sin los datos sobre desplazamientos isotópicos son muy inseguros de iden-

tificar. Asímismo se ha estudiado el espectro del vapor, que - permite observar la estructura fina de vibración-rotación, de la cual se han podido calcular los valores de la frecuencia de la vibración fundamental, y de las constantes de Coriolis en el caso de las bandas perpendiculares, previo cálculo de las constantes rotacionales. Tanto en el caso del líquido como del va-- por se ha podido aplicar satisfactoriamente la regla isotópica de Teller y Redlich para soportar las asignaciones realizadas.

Del tricloroacetonitrilo, se ha estudiado primera-- mente el espectro infrarrojo del líquido, tanto en el infrarrojo medio como en el lejano, y de igual modo que en el caso anterior se han podido asignar con bastante confianza no sólo las vibraciones fundamentales, que en este caso estaban totalmente sin explorar sino también algunos sobretonos, combinaciones, etc... La regla isotópica de Teller y Redlich se ha aplicado no sólo a las dos moléculas isotopómeras sino también a la pareja compuesta por el acetonitrilo y por el tricloroacetonitrilo, con objeto de soportar las asignaciones hechas por especies de simetría. Se ha intentado estudiar el espectro del vapor para ver la estructura de vibración-rotación; no obstante, con la tensión de vapor del tricloroacetonitrilo a la temperatura ambiente, no llega a resolverse la estructura fina debido a que para esta molécula las constantes rotacionales son mucho más pequeñas que en el acetonitrilo, por lo que habría que operar a baja presión y en células de largo recorrido.

Aunque químicamente es un precursor del nitrilo, la tricloroacetamida ha sido estudiada después del tricloroacetonitrilo, cuya estructura es más simple así como su espectro vibracional y cuya simetría es mayor. Basados en las asignaciones hechas para el primero y en los desplazamientos isotópicos se han asignado asímismo vibraciones fundamentales, sobretonos,etc... tanto en el infrarrojo medio como en el infrarrojo lejano, y -- gracias a la correlación entre los espectros de ambos se han podido esclarecer algunas asignaciones dudosas de vibraciones de deformación de esqueleto.

II.- PARTE EXPERIMENTAL

II. A. Instrumental utilizado.

A lo largo de todo este trabajo hemos utilizado en la obtención de los espectros infrarrojos el siguiente instrumental:

1º Un espectrofotómetro Perkin-Elmer 125. Este aparato, de doble haz, dispone como sistema de disprsión de dos redes de difracción que operan en dos órdenes cada una y de un antepris-ma de bromuro potásico. El rango espectral abarcado es de 10.000 cm^{-1} a 400 cm^{-1}, esto es, desde 1 a 25 micras, registrándose el espectro lineal en transmisión-número de ondas. La calidad de los espectros registrados con este modelo es excelente, con un pequeñísimo ruido de fondo. En aquellas zonas espectrales en las que existe absorción atmosférica debida al vapor de agua (3.800 cm^{-1} a 3.500 cm^{-1} y 1.700 cm^{-1} a 1.400 cm^{-1}), se requiere para obtener una buena resolución desecar el aire del interior del aparato para eliminar el agua del camino óptico. Esto se ha efectuado gracias a la instalación del accesorio de desecación Perkin-Elmer " Dry air purging unit ". Este accesorio hace pasar el aire del interior del aparato, en circuito cerrado, a través de una columna de deseca-- ción, obteniéndose en unos minutos la casi total eliminación de las bandas debidas a la absorción de agua atmosférica.

Los espectros de los sólidos se registraron en pastillas de bromuro potásico, empleando para éllo BrK especial para espectros copía (Harshaw). Se empleó un troquel RIIC (Research and Industrial

Instruments Company), y una prensa hidráulica Perkin-Elmer de 12 toneladas para la preparación de los comprimidos.

Para los líquidos fueron utilizadas células semiper-- manentes Beckman-RIIC tipo F-125 KT con ventanas de bromuro potásico y espaciadores de teflón de distintos tipos o calibres.

En los espectros de gases, se han empleado células de 10 cm. de paso de luz, desmontables, Beckman-RIIC tipo UG-03 K con ventanas de BrK. Para la limpieza de las ventanas hemos empleado una caja de accesorios de pulido RIIC, modelo PK-01.

2º Un espectrofotómetro Perkin-Elmer 325, de características análogas al anterior, pero que opera en el rango de 5.000 cm^{-1} a 200 cm^{-1}. Los accesorios utilizados fueron los mismos que los descritos anteriormente.

3º Un espectrofotómetro de infrarrojo lejano Beckman FS-720, que utiliza como fuente de radiación una lámpara de vapor de mercurio, refrigerando el sistema con agua, que tiene un rango útil de registro de 400 cm^{-1} a 20 cm^{-1} y con una velocidad en los espejos de 0'5 a 500 micras por segundo. Utiliza como detector una célula Golay Pye Unicam.

Para las operaciones numéricas en general se ha utilizado una máquina de calcular CANON modelo Canola 167 P.

II. B. Productos y reactivos diversos.

En la síntesis de las moléculas marcadas se han empleado: ácido acético glacial (Sharlau), tricloroacetato de etilo (Merck), carbonato potásico anhidro, pentóxido de fósforo (Carlo Erba), así como alcohol etílico, éter sulfúrico, sosa, potasa, Sikkon (Fluka), acetona, cloroformo, ácido clorhídrico, y reactivos comunes en el laboratorio de síntesis.

Em todos los casos, el nitrógeno-15 necesario para la síntesis de las moléculas isotópicas fué obtenido a partir de cloruro amónico (J.E.N.) cuyo contenido isotópico expresado en la forma:

$$100 . \frac{^{15}N}{^{14}N + ^{15}N}$$

era siempre superior al 99 % (99'4 a 99'6 %), determinada por espectrometría de masas según datos del proveedor.

II.- C Técnicas de preparación de las muestras.

Las pastillas de BrK empleadas contenían siempre del orden de un miligramo de muestra a la que se agregaban 350 mg de BrK , salvo en el caso en que para registrar bandas muy débiles se ha puesto mayor cantidad de la muestra. Como referencia se prepararon pastillas de 350 mg del haluro alcalino. En la preparación

de los comprimidos hemos empleado el siguiente procedimiento: la muestra pesada, (1 mg.), se pone en un mortero de ágata de 4 cm. de diámetro y se tritura a mano persistentemente para reducir el tamaño de grano tanto como sea posible. A continuación se agrega en pequeñas porciones el bromuro potásico pesado -- (350 mg.), y se va mezclando íntimamente con la muestra triturada pero sin machacar el bromuro, cuyo tamaño de grano viene controlado de origen como óptimo para la espectroscopía. Seguidamente se transfiere al troquel y se procede al prensado con las condiciones operativas siguientes:

Tiempo de aplicación de vacío previo	5 min.
Vacío conseguido con bomba rotatoria	1 mm.Hg.
Presión aplicada al troquel	12 Kg/cm^2
Tiempo de compresión	10 min.

(Es necesario al disminuir la presión que no se produzca un descenso brusco de la misma que pueda originar la rotura de las pastillas). Estas se guardan en un desecador hasta su utilización. Mediante este método hemos observado que la calidad de los espectros se mejora a medida que el triturado de la muestra es más exhaustivo y se procura que la dispersión en el seno del bromuro sea más perfecta, obteniéndose con éllo pastillas perfectamente transparentes. Los fondos espectrales van haciéndose cada vez más altos y regulares.

Para los espectros de los líquidos, inyectamos direc tamente en la célula el líquido puro a presión mediante una jerin

ga, hasta lograr un llenado de las células sin burbujas. Posterior mente, las células se limpiaron mediante el mismo sistema de in-- yección con Cl_4C, repitiendo la operación varias veces, y final-- mente se efectuó el secado de las mismas haciendo pasar aire a través de las células por medio de una bomba de vacío.

Para los espectros realizados en fase gaseosa, se introdujo en la célula de gases, sin evacuar, una gota de líquido puro, pues la tensión de vapor del mismo era más que suficiente para lograr excelentes resultados en la realización de los espectros.

II. D. Medida de la frecuencia de absorción en los espectros infrarrojos.

Para la medida exacta de los números de onda en los espectros infrarrojos, ha sido necesario en primer lugar, hacer una calibración del aparato para comprobar la exactitud de las lecturas que da el dial de frecuencias del mismo. La calibración ha sido verificada antes de cada serie de medidas, utilizándose para éllo película de poliestireno de 0'06 mm. de espesor, cotejando las frecuencias experimentales con los valores de las tablas de calibrado (7) y determinando así las correcciones de escala en cada zona.

Para efectuar las medidas sobre las gráficas registradas se ha procedido de la siguiente manera: a intervalos regulares se detiene el registro y se hace que la pluma marque un trazo sobre la carta de registro, anotándose la frecuencia exacta que indica el dial del aparato. De esa forma cada banda de absorción queda encuadrada entre dos líneas de referencia de frecuencia conocida, una a la derecha y otra a la izquierda. Midiendo la distancia L entre ambas líneas de referencia y las distancias del máximo de absorción a cada una de ellas, se tiene el valor de la frecuencia de absorción gracias a las expresiones siguientes:

$$\nu = \nu_o + a \frac{\nu_1 - \nu_0}{L} \qquad \text{ó} \qquad \nu = \nu_1 - b \frac{\nu_1 - \nu_0}{L}$$

según se deduce de la Fig. 1. De esta manera aunque la longitud del registro varíe por la acción de la humedad y de la temperatura ambientes, se obtiene un valor correcto de las frecuencias midiendo las distancias L, a y b en un momento cualquiera.

Como los desplazamientos originados por la sustitución con nitrógeno-15 son del orden de 1-10 cm^{-1}, es necesario realizar siempre más de una medida de frecuencias.

II. E. Síntesis de las moléculas isotópicas.

Existen descritos en la bibliografía un cierto nú-

mero de métodos preparativos de compuestos marcados con nitrógeno-15, la mayor parte de los cuales han sido reunidos por Murray y Williams (8). En este trabajo, proyectamos realizar la preparación de los compuestos conteniendo ^{15}N siguiendo los métodos clásicos ó generales descritos para la obtención de los correspondientes compuestos con ^{14}N, realizando las modificaciones necesarias a fin de operar en escala semimicro.

Los métodos generales de obtención de amidas seleccionados fueron esencialmente dos: el primero, a partir de la formación de la sal amónica correspondiente y el segundo, a partir de la amonolisis del ester. Realizados los ensayos previos, la elección del método conveniente para cada síntesis en particular ofreció más dificultades de las previstas, pues si bien la preparación de la acetamida se realizó modificando algunos pasos del método descrito en la bibliografía a partir de la formación de la sal amónica para, por deshidrataciones sucesivas llegar al nitrilo, según se describe en el apartado correspondiente, este método no fué factible para la preparación de CCl_3CONH_2 ya que en el primer intento de deshidratación se formaba cloroformo, fenómeno sin duda debido al fuerte efecto inductivo ejercido por los cloros. Esta operación fué repetida varias veces y siempre dió el mismo resultado negativo de cara a la obtención del producto.

A la vista de ésto, se puso en marcha un nuevo método general de síntesis que consistía en la amonolísis del

éster correspondiente que ya nos condujo a la preparación de la tricloroacetamida como se indica en páginas posteriores.

No obstante, también intentamos preparar por este método la acetamida, dado que era bastante más rápido y de mejores rendimientos en cuanto a producto final se refiere, pero no dió resultado pues el compuesto aparecía en pequeñas madejas sin llegar a cristalizar. Por lo tanto, hubimos de preparar dos tipos de síntesis para cada una de las amidas.

Para la obtención de los nitrilos, se eligió el método general que consiste en la deshidratación de la amida por mezcla íntima con P_2O_5, método que dió buenos resultados tanto para el CH_3CN como para el CCl_3CN; pero dado que operamos en escala semimicro, con muy pequeñas cantidades, tuvimos que preparar un montaje adecuado (Fig. 4) para evitar ó reducir al mínimo las pérdidas en la destilación y lograr así rendimientos óptimos, detalle muy a tener en cuenta sobre todo en las síntesis de las moléculas isotópicas.

A continuación, se describe individualmente las cantidades y resultados obtenidos en la preparación de cada uno de los productos.

II. E. 1.- Síntesis y purificación de la acetamida ^{15}N.

Como punto de partida se emplearon 5,15 g de cloruro amónico con un contenido isotópico del 99,4% en nitrógeno-15. Para la preparación del acetato amónico anhidro, ha sido ventajoso emplear el procedimiento siguiente: se disuelve la sal amónica en agua y se coloca en un matraz de 500 ml., calentando a continuación progresivamente hasta ebullición; por un tubo de adición adosado lateralmente se introducen durante el calentamiento unos 200 ml. de NaOH 2N, adicionándola en porciones sucesivas a fin de mantener un desprendimiento homogéneo de amoniaco. A la salida del matraz, se ha dispuesto un refrigerante de reflujo, conectado a su vez a unos tubos en U con lentejas de KOH con el fin de que llegue seco el NH_3 al matraz colector. Durante todo el transcurso de la destilación se borboteó en el matraz generador una corriente de nitrógeno para favorecer el arrastre de amoniaco hacia el matraz colector.

El amoniaco desprendido, se recogió sobre una mezcla;éter anhidro y 11 c.c. de ácido acético glacial; esta cantidad de acético está ligeramente en exceso sobre la que corresponde al cálculo equimolecular con el cloruro amónico de partida con objeto de neutralizar bien los últimos restos de amoniaco.

Todo el sistema colector se refrigera introduciéndolo en un baño de acetona y nieve carbónica que ejerce la misión de evitar el desprendimiento de éter con el paso de ni-

trógeno y favorecer la fijación de amoniaco.

En la boca del tubo colector iba colocada una salida que comunicaba con dos frascos lavadores, el último de los cuales contenia ClH 0,1 N, con el fín de retener las posibles porciones de amoniaco que no quedasen retenidas en el matraz colector. Todo el montaje queda pues de la forma que se describe en la Fig. 2.

El $CH_3COO^{15}NH_4$ se va formando como un polvo fino en suspensión que poco a poco va depositándose en el fondo; conforme iba aumentando el depósito de la sal, se tomó la precaución de raspar con una varilla la boca del tubo por donde borboteaba el gas en el matraz colector, ya que poco a poco se iba obturando evitando así que el amoniaco desprendido penetrase en el matraz que contiene la mezcla de éter y ácido acético.

Después de 32 horas y cuando todo el amoniaco hubo destilado, se separa del líquido el acetato amónico-15 obtenido, por filtración a través de una placa de vidrio filtrante; se lava el residuo un par de veces con éter para eliminar las trazas de ácido acético restantes, guardándose después en un desecador a vacío para eliminar el éter adsorbido y preservar el producto de la hidrólisis ya que el polvo cristalino de $CH_3COO^{15}NH_4$ así formado es altamente higroscópico y delicuescente, observándose este fenómeno en poco tiempo, si se deja en contacto con la atmósfera.

Para la síntesis de la acetamida, se mezcló todo el acetato amónico obtenido con 18 c.c. de ácido acético glacial y se introdujeron en un matraz de 50 ml . provisto de un refrigerante; se calentó la mezcla suavemente y se tuvo a reflujo durante una hora; el sistema quedaba completado con un codo y un termómetro para controlar la temperatura de salida a fin de cerciorarnos de que el reflujo era total y no había pérdidas de ácido acético. A continuación se sustituyó el refrigerante por una columna de rectificación tipo Vigreux. El exceso de ácido acético se pone para que actúe de portador y para que caliente inicialmente toda la columna. El matraz se calentó hasta ebullición suave, recogiéndose el destilado en una probeta (Fig. 3). Cuando hubieron destilado unos 20 ml . de líquido, correspondientes al ácido acético y al agua procedente de la deshidratación de la sal amónica, se calentó fuertemente hasta que la temperatura de la cabeza de la columna alcanzó unos 140°C deteniéndose entonces el proceso. Se dejó enfriar el matraz y apareció cristalizada la acetamida-^{15}N en forma de cristales blancos, guardándose el producto en un desecador.

El rendimiento de la operación fué del 75% aproximadamente. Así queda preparada la $CH_3CO^{15}NH_2$ para el paso posterior de la obtención del nitrilo.

II. E. 2. Síntesis y purificación del acetonitrilo-^{15}N.

Para la preparación del $CH_3C^{15}N$ se siguieron los métodos clásicos descritos en la bibliografía sobre la obtención de nitrilos. Para éllo, y previo montaje adecuado (Fig.4) se mezcló íntimamente toda la acetamida obtenida anteriormente con 11 gr. de P_2O_5 en un mortero de ágata; la cantidad de P_2O_5 fué puesta en exceso para asegurar bien la deshidratación completa de la acetamida; una vez logrado el polvo fino de la mezcla se introdujo en un matraz de corazón en cuya cabeza se colocó un termómetro para controlar la temperatura de destilación; el dispositivo se completó con un codo descendente unido a un refrigerante corto vertical para terminar con el matraz colector, según se describe en el esquema. Tanto la cabeza del matraz como el codo se calorifugaron con hilo de amianto para evitar pérdidas de calor y lograr una buena corriente de destilación. Todo el montaje era de tamaño reducido para evitar pérdidas en el nitrilo destilado ya que operamos con muy pequeñas cantidades.

Una vez preparada la mezcla dentro del matraz, se introdujo éste en un baño de aceite calentando suavemente hasta 100°C; conforme va aumentando el calentamiento aparece en el matraz una espuma negra típica y el nitrilo comienza a destilar cuando la temperatura de cabeza es de 70°C; la destilación continúa, manteniéndose la temperatura a unos 80°C; cuando ya ha destilado prácticamente todo el nitrilo, se calienta fuertemente aumentando la temperatura del baño para arrastrar las últimas fracciones.

Posteriormente, dejamos enfriar, y el nitrilo, recogido sobre un dispositivo análogo al anterior, se redestila un par de veces añadiendo CO_3K_2 anhidro para eliminar las últimas trazas posibles de ácido. La redestilación se recoge sobre un colector de unos 4 c.c. de capacidad, apareciendo un líquido transparente, ya purificado, correspondiente al $CH_3C^{15}N$. El colector se cerró herméticamente y se guardó en un desecador para evitar la posible entrada de humedad. La cantidad de $CH_3C^{15}N$ obtenido fué de unos 2 c.c. que corresponden a un rendimiento del 40% respecto al producto final.

Por este método, se prepararon tanto el acetonitrilo normal, $CH_3C^{14}N$, como el isotópico, $CH_3C^{15}N$; la pureza de las moléculas sintetizadas se consideró adecuada comparando sus espectros infrarrojos con los del $CH_3C^{14}N$ de la bibliografía.

II. E. 3. Síntesis y purificación de la tricloroacetamida-^{15}N.

Para la preparación de la tricloroacetamida-^{15}N, intentamos seguir el mismo método descrito anteriormente para la obtención de $CH_3CO^{15}NH_2$; es decir, formación de la sal amónica correspondiente ($CCl_3COO^{15}NH_4$ en este caso), y posterior deshidratación. El ensayo por este método dió resultado negativo, pues la formación de la amida no tenía lugar, sino que en la deshidratación de la sal amónica se formaba cloroformo. A la vista de esto, pusimos a punto la obtención por medio

de la amonolisis del éster, según se describe a continuación: utilizando un montaje idéntico al de la síntesis anterior, introdujimos la variación de colocar en el tubo colector tricloroacetato de etilo y alcohol, en lugar del ácido correspondiente y éter. Se pesaron 4 gramos de $Cl^{15}NH_4$, que se disolvieron en agua y se introdujeron en un matraz de 500 ml., calentando progresivamente hasta ebullición; mantuvimos la adición de -- NaOH 2N y la corriente de nitrógeno para favorecer el desprendimiento de amoníaco; el refrigerante colocado a la salida del matraz va conectado a dos tubos en U con lentejas de KOH para mantener seco el amoníaco que llega al tubo colector.

El amoníaco desprendido se recogió sobre una mezcla de 14'3 gramos de tricloroacetato de etilo y 24 gramos de al-- cohol etílico, manteniendo todo en un baño de acetona y nieve carbónica para fijar así mejor el amoníaco recogido. Cuando hubo destilado todo el amoníaco, se cerró bien el tubo con un tapón roscado y se introdujo durante 24 horas en un baño de aceite a 100°C. Al cabo de ese tiempo, se sacó el colector y se dejó enfriar, apareciendo posteriormente los cristales de tricloroacetamida-^{15}N ($CCl_3CO^{15}NH_2$); el líquido restante, se decantó y se volvió a recristalizar; la amida obtenida se introdujo en un desecador a vacío para eliminar las trazas de disolvente y dejarla seca. Una vez seco el producto, se pesó y se obtuvieron 9'48 gramos de $CCl_3CO^{15}NH_2$, lo que equivale a un rendimiento del 77'5%, rendimiento bastante bueno para una síntesis orgánica.

Para preparar $CCl_3CO^{14}NH_2$ en gran cantidad a fin de disponer de élla para pruebas y preparación de $CCl_3C^{14}N$, destilamos amoníaco sobre un tubo colector pero introduciendo éste en un baño de agua a 90°C, con lo que la amida se iba formando directamente cristalizando cuando el colector se enfriaba. Por este método , preparamos siempre la cantidad necesaria del compuesto no marcado.

II. E. 4. Síntesis y purificación del tricloroacetonitrilo-^{15}N

Una vez preparada la tricloroacetamida-^{15}N, procedimos a la obtención del $CCl_3C^{15}N$. Seguimos el mismo método utilizado para la síntesis del acetonitrilo, con un montaje idéntico.

La deshidratación de la tricloroacetamida-^{15}N es un poco más difícil que en el caso anterior, por lo que tuvimos que cuidar mucho de la homogeneización de la mezcla de amida y de P_2O_5. Para éllo, y dadas las dificultades de manejo del pentóxido de fósforo, utilizamos una caja de guantes con atmósfera inerte, en donde mezclamos íntimamente 4 gramos de $CCl_3CO^{15}NH_2$ y -- 7 gramos de P_2O_5; el polvo fino resultante, se introdujo en el matraz de destilación realizando esta operación dentro también de la caja de guantes; posteriormente, se colocó el sistema dentro del baño de aceite, comenzando a calentar suavemente; la destilación, lenta, empezó cuando la temperatura de cabeza marcaba

140°C, recogiéndose todas las fracciones entre 140°C y 170°C; al final, calentamos enérgicamente para arrastrar los últimos res-- tos de $CCl_3C^{15}N$.

Cuando hubo destilado todo, procedimos a la purificación por redestilación con CO_3K_2 anhidro, obteniéndose unos 2 c.c. de $CCl_3C^{15}N$, de olor muy característico y penetrante, que corresponde a un rendimiento aproximado del 50% respecto al producto final. Por este procedimiento, obtuvimos tanto el $CCl_3C^{15}N$ como el tricloroacetonitrilo-^{14}N, dada la dificultad de obtener el preparado comercial del compuesto no marcado.

III.- INTERPRETACION DE LOS EFECTOS ISOTOPICOS EN LOS ESPECTROS VIBRACIONALES DE LAS MOLECULAS INDIVIDUALES.

III. A. ACETONITRILO Y TRICLOROACETONITRILO.

III. A. 1.- Generalidades.

El acetonitrilo, así como el ααα- tricloroacetonitrilo tienen estructuras moleculares con simetría C_{3v}, según demuestran las determinaciones de Damford y Livingstone (9) y Jenkins, Kenney y Sugden (10) respectivamente. Dada la elevada simetría y el número relativamente pequeño de átomos en la molécula, resulta fácil clasificar las vibraciones normales por especies de simetría, e incluso la descripción e identificación de las mismas.

En la Figura 5 pueden verse representadas las estructuras moleculares del acetonitrilo y de los posibles ααα-trihalógeno derivados. Los elementos de simetría presentes en una estructura de este tipo son :

- Un eje ternario, que según Herzberg se hace coincidir con el eje z del sistema de coordenadas cartesianas en el que se sitúe la molécula; las operaciones de este eje con C_3^1 y C_3^2 , ambas en la misma clase de simetría dentro del grupo.

- Tres planos de simetría definidos por los átomos NCCH', NCCH'' y NCCH''' denominados σ_v y cuyas operaciones de simetría, ésto es las reflexiones producidas por cada uno de ellos están todas contenidas en la misma clase de simetría dentro del grupo.

El grupo C_{3v} es un grupo de 6° orden no abeliano, cuya Tabla de multiplicación se puede ver a continuación, así como la correspondiente Tabla de caracteres. (Tablas I y II respectivamente).

TABLA I.- Tabla de multiplicación del grupo C_{3v}

	C_3^1	C_3^2	σ_v'	σ_v''	σ_v'''	E
C_3^1	C_3^2	E	σ_v'''	σ_v'	σ_v''	C_3^1
C_3^2	E	C_3^1	σ_v''	σ_v'''	σ_v'	C_3^2
σ_v'	σ_v''	σ_v'''	E	C_3^1	C_3^2	σ_v'
σ_v''	σ_v'''	σ_v'	C_3^2	E	C_3^1	σ_v''
σ_v'''	σ_v'	σ_v''	C_3^1	C_3^2	E	σ_v'''
E	C_3^1	C_3^2	σ_v'	σ_v''	σ_v'''	E

TABLA II.- Tabla de caracteres del grupo C_{3v}

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	$\alpha_{zz}, \alpha_{xx}+\alpha_{yy}$
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	x, y, R_x, R_y	$\alpha_{xx}-\alpha_{yy}, \alpha_{xy}, \alpha_{xz}, \alpha_{yz}$

El grupo C_{3v} por poseer un eje ternario presenta representaciones irreductibles, una en este caso, que son de dos dimensiones, por lo tanto las moléculas con esta simetría tendrán vibraciones doblemente degeneradas cuyas autofunciones serán bases de representación para la representación irreductible bidimensional E.

En general para una molécula que posee un eje de orden p, existen p-1 diferentes tipos de vibraciones que son degeneradas, para las que 1=1, 1=2, 1=3, ... 1=p-1, en donde las correspondientes a 1=1 y 1=p-1, 1=2 y 1=p-2, ... son equivalentes (12). En el caso del eje de orden 3, como el C_3, 1 puede tomer los valores 1 y 2, por lo tanto sólo son posibles los términos 1=1 y 1=p-1 que son equivalentes lo que conduce a una sola especie de posibles vibraciones degeneradas en la molécula.

Por otro lado puesto que el orden del eje es impar una vibración determinada puede ser sólo simétrica o degenerada

pero no antisimétrica con respecto al eje. Consecuentemente tenemos para el grupo C_{3v}:

- Sólo dos especies de vibraciones no degeneradas ambas ellas simétricas con respecto al eje C_3.

- Una de las especies anteriores será simétrica y la otra antisimétrica con respecto a los tres planos de simetría σ_v; según costumbre se denominan como A_1 y A_2 respectivamente.

- Una única especie de vibraciones doblemente degeneradas de carácter 0 respecto a las operaciones de reflexión en los tres planos σ_v, y de carácter $2 \cos 2\pi 1/p = 2 \cos 120° = -1$ respecto a las operaciones del eje C_3. También según la terminología de Mulliken, se denominan con la letra E.

Las vibraciones normales de una molécula con simetría C_{3v} se pueden clasificar por especies de simetría de la manera siguiente:

- En primer lugar, una serie de núcleos equivalentes que se encuentren en posición genérica dentro del recinto fundamental en la proyección estereográfica del grupo C_{3v} (Fig.6), proporciona tres grados de libertad a cualquier especie de simetría

no degenerada. Si es una especie degenerada contribuye con 12 grados de libertad, es decir, con seis vibraciones degeneradas de tipo E. Ello es debido en primer lugar, a que a cualquier desplazamiento de uno de los núcleos, corresponden dos diferentes desplazamientos de los otros dos núcleos, que son originados a partir de él por las operaciones C_3^1 y C_3^2 ; ésto proporciona 2 x 3 = 6 grados de libertad. Pero dichos tres núcleos sólo constituyen media serie puesto que hay otra media generada por los planos σ_v . Como con respecto a tales planos el movimiento de una media serie puede ser simétrico o antisimétrico con respecto al de la otra se duplica el número de grados de libertad por tanto para dar 12, es decir seis parejas de vibraciones E doblemente degeneradas. Por tanto si hay m series de núcleos equivalentes en posición genérica, producirán 3m vibraciones de tipo A_1 ó A_2 y 6m de tipo E.

- Una serie de núcleos en los planos σ_v dispone de dos grados de libertad para contribuir a la especie A_1, según que se muevan a lo largo del eje z o en dirección radial, pero sólo de un grado de libertad para A_2 moviéndose en sentido tangencial. Para la especie E, proporciona 3 grados de libertad por el mismo razonamiento del apartado anterior. Si hay m_v series de núcleos sobre planos σ_v , contribuirán con $2m_v$ grados de libertad a A_1, m_v a A_2 y $3m_v$ a E.

- Una serie sobre todos los elementos de simetría, ésto es, sobre el eje ternario, sólo tiene un grado de libertad

con simetría A_1 moviéndose a lo largo del eje z. Una serie de este tipo está siempre formada por un sólo átomo. No hay ninguna posibilidad para A_2, y para E hay dos grados de libertad en dirección perpendicular al eje C_3, lo que da una vibración E. Si hay m_o series de este tipo, contribuirán con m_o grados de libertad a A_1 y con otros tantos a E.

- Finalmente, hay que descontar las vibraciones no genuinas, ésto es, las que corresponden a rotación o desplazamiento de la molécula como un todo; éstas tienen la simetría de los vectores x,y,z y de los R_x, R_y, R_z, tal como puede verse en la Tabla II, con lo que en resumen podemos escribir el número de vibraciones normales en cada especie de simetría como sigue:

TABLA III.- Número de vibraciones normales de cada especie en el grupo puntual C_{3v}.

A_1	$3\,m + 2\,m_v + m_o - 1$
A_2	$3\,m + m_v - 1$
E	$6\,m + 3\,m_v + m_o - 2$

Una buena prueba para saber si se han contado bien las series de núcleos equivalentes de una molécula, es recalcular el número total de átomos de la molécula. Como un núcleo en

el dominio fundamantal origina otros cinco, un núcleo en un plano σ_v origina otros dos, y las series de núcleos sobre el eje constan sólo de un átomo, tenemos que:

$$N = 6\ m + 3\ m_v + m_o$$

En los compuestos como CH_3CN y Cl_3CCN, tenemos que N = 6, así que el número total de vibraciones normales genuinas serán 3 N - 6 = 12. Como tanto en uno como en otro caso m = 0, m_v = 1 y m_o = 3, estas vibraciones se distribuyen como 4 A_1 + 4 E. Tanto las vibraciones A_1 como las E son activas en infrarrojo con lo que tenemos que en el infrarrojo aparecerá toda la información sobre niveles energéticos del espectro vibracional.

La descripción de todas las vibraciones fundamentales se ha realizado siguiendo la nomenclatura de la Tabla que a continuación se expone:

TABLA IV.- Nomenclatura para la descripción de las vibraciones normales.

ν	- tensión.	t	- twisting o torsión.
ν_s	- tensión simétrica.	w	- wagging o aleteo.
ν_{as}	- tensión asimétrica.	γ	- deformación fuera del plano.
δ	- deformación en el plano.	β	- deformación de esqueleto en el plano.
δ_s	- deformación simétrica.	γ_N	- deformación de esqueleto fuera del eje.
δ_{as}	- deformación asimétrica.		
r	- rocking o balanceo.		

III.A.2. ESPECTRO INFRARROJO DEL ACETONITRILO LIQUIDO.

a) Discusión de los resultados experimentales.

Perteneciendo el compuesto al grupo de simetría C_{3v}, con $m=0$, $m_v=1$ y $m_o=3$, es de esperar en el espectro la aparición de ocho vibraciones fundamentales, cuatro de éllas pertenecientes a la especie A_1 y las otras cuatro, doblemente degeneradas, a la especie E.

La propia estructura del CH_3CN, (9-11), presenta una cadena lineal - C - C - N que puede considerarse como el esqueleto de la molécula, quedando el grupo $-CH_3$, de bajo peso y pequeño respecto al resto de la cadena, unido a un extremo de élla.

Por tanto, para la asignación de las bandas que aparecen en el espectro infrarrojo del acetonitrilo, podemos hacer una división en dos grupos :uno, en el que encuadramos todas las vibraciones fundamentales debidas al CH_3, que en este caso pueden ser estudiadas bajo el punto de vista de frecuencias características de grupo, formando como una entidad independiente del resto de la molécula y por lo tanto, las frecuencias observadas no estarán, o estarán muy poco desplazadas por efecto de la sustitución isotópica de ^{14}N por ^{15}N. En el otro grupo, enmarcamos las vibraciones fundamentales que corresponden a lo que se llama " esqueleto de la molécula ", vibra-

ciones de esqueleto que por contener al átomo de nitrógeno se verán afectadas por un desplazamiento en las frecuencias, siempre hacia zonas más bajas siguiendo la Regla de Rayleigh. Dicho desplazamiento será de mayor o menor grado según sea el tipo de vibración a que pertenezca la banda estudiada. Bajo este punto de vista, exponemos a continuación las asignaciones de bandas realizadas en el espectro infrarrojo del acetonitrilo. En la Fig.7 puede verse un registro general del mismo y en las Tablas VI y VII, el resumen de las asignaciones realizadas.

Vibraciones del CH_3.

1.- Vibraciones de tensión C-H.

La discusión de estas vibraciones, en general, puede ser fundamental para conocer la conformación del CH_3 con respecto al resto de la molécula cuando se estudian moléculas más complicadas, dependiendo de dicha conformación la simetría global del compuesto y la asignación de las vibraciones fundamentales.

De un modo general, las frecuencias e intensidades relativas de estas bandas dependen de la orientación del radi-

cal metilo con respecto al grupo al que está unido, variando de un isómero rotacional a otro, que generalmente son de distinta simetría, habiéndose averiguado en algunos casos la -- orientación de los CH_3 a partir de los espectros Raman e infrarrojo, estableciéndose correlaciones entre la orientación de los metilos y su espectro en algunos hidrocarburos metilados (13).

En nuestro caso, se conoce bien la estructura geométrica del acetonitrilo, y el grupo metilo está unido a otro grupo con simetría $C_{\infty h}$, lo que dará lugar a una vibración de tensión C-H totalmente simétrica, y a dos vibraciones de tensión asimétrica, degeneradas,apareciendo estas dos últimas - juntas en el espectro. En total, tendremos dos bandas debidas a tensiones C-H, siendo la de más baja frecuencia la de tensión simétrica, y la de más alta frecuencia, la de tensión asimétrica.

A efectos de asignaciones, siempre podremos considerar que la discusión de estas vibraciones es independiente de la sustitución de ^{14}N por ^{15}N, permaneciendo prácticamente insensibles a dicha sustitución, por lo que es de esperar un desplazamiento nulo de las bandas de absorción y la medida de frecuencias arrojará los mismos resultados para la especie -- normal que para la isotópica.

En el espectro del acetonitrilo, aparecen dos bandas muy intensas a 2.945 cm^{-1} y a 3.000 cm^{-1} no sensibles a la sustitución isotópica según se indica en la Tabla de desplazamientos (Tabla V). La asignación de cada una de éllas es relativamente fácil y en la bibliografía se cita la zona de registro de estas dos vibraciones de tensión (14).

Nosotros hemos realizado la asignación de la banda de 2.945 cm^{-1} a la ν_1: $\nu_s(CH_3)$, y la de 3.000 cm^{-1} a la vibración fundamental ν_5: $\nu_{as}(CH_3)$. La vibración de tensión simétrica pertenece a la especie de simetría A_1 y la de tensión asimétrica a la especie E. Estas dos asignaciones parecen estar de acuerdo con los datos recogidos por Herzberg (12) sobre los trabajos de Reitz y Skrabal (16) y Dadieu (17) que en el espectro Raman del acetonitrilo tienen asignaciones realizadas a -- 2.942 cm^{-1} y 2999 cm^{-1} para $\nu_s(CH_3)$ y $\nu_{as}(CH_3)$ respectivamente, reforzándose nuestra asignación por el hecho de que dichas bandas no sufren desplazamiento aparente por la sustitución isotópica.

2.- Vibraciones de deformación C-H.

El comportamiento de las bandas en la zona comprendida entre 1.370 cm^{-1} y 1.450 cm^{-1} permite estudiar conjuntamente las vibraciones de deformación del radical metilo. Haciendo

las mismas consideraciones que para las vibraciones de tensión, un radical CH_3 unido a otro grupo de simetría $C_{\infty h}$ como es el resto de la molécula, dará origen a dos vibraciones de deformación, una simétrica a 1.370 cm^{-1} y otra asimétrica doblemente degenerada sobre los 1.475 cm^{-1} (14), cuyas dos componentes aparecerán juntas en el espectro pues no hay pérdida de degeneración, debido a la alta simetría del grupo unido al metilo. El orden de aparición de las mismas, será igual que en el caso de las vibraciones de tensión C-H; es decir, la vibración de deformación asimétrica aparecerá a mayor frecuencia y la de deformación simétrica a frecuencia más baja.

En el espectro del acetonitrilo, observamos dos bandas muy intensas que hemos asignado como la de deformación simétrica ν_3: $\delta_s(CH_3)$ a 1.378 cm^{-1}, banda de tipo paralelo, perteneciente a la especie de simetría A_1, y la de deformación asimétrica ν_6: $\delta_{as}(CH_3)$, de tipo perpendicular y perteneciente a la especie E, a 1.444 cm^{-1}. Esta última, que presenta un máximo de absorción difícil de medir, no sufre desplazamiento alguno aparente por efecto de la sustitución isotópica (Tabla V).

Sin embargo, la ν_3: $\delta_s(CH_3)$ presenta un desplazamiento de 2 cm^{-1} en el espectro de la molécula marcada, apareciendo a 1.376 cm^{-1}. Este pequeño desplazamiento es justificable puesto que la $\delta_s(CH_3)$ es la vibración comúnmente denominada de " paraguas " del CH_3, lo que hace que en el movimiento

de vibración total, tengan también lugar acortamientos y alargamientos sucesivos de la cadena lineal para no variar de posición el centro de masas; por tanto, este tipo de vibración, compromete en cierto modo al átomo de nitrógeno por lo que resulta afectada por la sustitución isotópica (Fig.8).

La magnitud de desplazamiento está relacionada con la amplitud de la vibración; en nuestro caso, dado que el átomo de hidrógeno, debido a su menor masa, vibra con gran amplitud, la anarmonicidad será grande y en este tipo de vibraciones el factor de corrección a los cálculos derivados sobre un supuesto de armonicidad será considerable.

La asignación realizada por nosotros para ν_3 y ν_6, coincide en muy buena aproximación con los trabajos de Reitz y Skrabal y Dadieu (16 y 17) que tienen asignadas dichas vibraciones a las bandas de frecuencias a 1.376 cm^{-1} y 1.440 cm^{-1} - para $\delta_s(CH_3)$ y $\delta_{as}(CH_3)$ respectivamente.

Williams (19) registró el espectro del acetonitrilo gaseoso en la región de 6μ deteniéndose en el estudio de estas vibraciones para las que daremos los datos obtenidos cuando discutamos el espectro del acetonitrilo gaseoso.

Por último, el grupo metilo del acetonitrilo deberá presentar una vibración $r(CH_3)$ doblemente degenerada y per-

teneciente por lo tanto a la especie de simetría E,siendo esta banda de tipo perpendicular. Como anteriormente consideramos, debido a que no hay disminución de simetría, no se perderá la degeneración y ambas bandas aparecerán juntas en el espectro.

Nosotros hemos asignado dicha vibración ν_7: r(CH_3) a la banda muy intensa que aparece a 1.040 cm^{-1}. Dicha banda, por tratarse de una que corresponde al balanceo de los átomos de hidrógeno, situados en posición periférica y de muy pequeña masa en relación con el resto de la molécula, no deberá afectarse prácticamente por el cambio isotópico, como efectivamente se ve en el espectro del $CH_3C^{15}N$, en el que dicha banda aparece también a 1.040 cm^{-1} con un desplazamiento aparentemente nulo por lo tanto según indica la Tabla V.

Reitz y Skrabal (16), tienen realizada la asignación de ν_7: r(CH_3) en el espectro Raman del acetonitrilo a 1.124 cm^{-1}, pero señalan una intensidad de banda muy débil por lo que apuntan una duda sobre dicha asignación. Herzberg comenta una asignación a 1.040 cm^{-1} que coincide con el resultado obtenido por nosotros.

Vibraciones de esqueleto.

Aquí estudiaremos las tres vibraciones fundamentales que aún quedan por asignar y que corresponderán a aquellas vibraciones propias del esqueleto de la molécula, es decir, las que afectan a los átomos del tramo lineal de la misma -C-C-N.

Es de esperar que este tipo de vibraciones, por -- implicar directamente al átomo de nitrógeno, sean las más sensibles a la sustitución isotópica y por tanto serán las que -- muestren mayor desplazamiento de las bandas de absorción correspondientes. Las tres vibraciones fundamentales a asignar serán la ν_4: ν(C-C), ν_2: $\nu(C\equiv N)$ y ν_8: β(CCN), es decir, las dos tensiones de los enlaces C-C-N, que serán de tipo paralelo, y la de deformación de esqueleto fuera del eje, que será de tipo -- perpendicular.

1.- Vibraciones de tensión C-C y $C\equiv N$.

La banda correspondiente a ν_4: ν(C-C), aparece en un rango comprendido entre 1.150 cm^{-1} y 850 cm^{-1} variando según el número de carbonos de la cadena (14).

En nuestro caso, es de esperar que aparezca a baja frecuencia una única banda correspondiente al único enlace C-C

existente en la molécula. Dicha vibración, perteneciente a la especie A_1, y por tanto no degenerada, de tipo paralelo, la hemos asignado a la banda muy intensa que aparece a 918 cm^{-1}, valor bastante acorde con los encontrados en la bibliografía referentes a este tipo de vibración.

El trabajo de Reitz y Skrabal (16) y Dadieu (17), asigna la vibración a una banda intensa que aparece justo a 918 cm^{-1}, lo que confirma la asignación realizada por nosotros.

Por otro lado, observando el espectro de la molécula isotópicamente sustituída, ($CH_3C^{15}N$), vemos que dicha banda ha sufrido un desplazamiento de 8 cm^{-1} hacia una zona más baja, midiéndose el máximo de absorción a 910 cm^{-1}. Este resultado era lógico esperarlo, pues según la Fig.8, esta vibración implica en su movimiento al átomo de nitrógeno, unido lineal y directamente al enlace C-C, lo que traerá consigo el desplazamiento observado.

El enlace C≡N ha sido estudiado ampliamente por varios autores y existen recogidos en la bibliografía abundantes datos referentes a las frecuencias propias de este enlace.

Rao (14), se refiere específicamente a los nitrilos indicando que generalmente absorben en la región de 2.300 a 2.200 cm^{-1} pero haciendo constar que los sustituyentes influyen considerablemente tanto en la frecuencia como en las in-

tensidades de las bandas.

Bellamy (20), hace unas consideraciones en las que pone de manifiesto el orden de frecuencias a las que aparece la $\nu(C\equiv N)$ según esté unido a F, CH_3, Cl, Br, I, ...; relaciona dicho orden con el de las constantes de fuerza de los enlaces X-C y en resumen, apunta que el rango de aparición de la banda variará en unas 30 unidades, dependiendo del grupo unido al $C\equiv N$. Como veremos después, no se trata de una tensión $\nu(C\equiv N)$ pura, sino que están afectados también los átomos vecinos.

De cualquier forma, la asignación de ν_2: $\nu(C\equiv N)$ es fácil pues está muy definida la zona de aparición de la banda correspondiente a dicha vibración y por otra parte es de esperar que dicha banda sea el fundamental más sensible a la sustitución isotópica pues se trata de la vibración que afecta más directamente al átomo de nitrógeno en su movimiento.

En nuestro trabajo, hemos asignado la vibración fundamental ν_2: $\nu(C\equiv N)$, que será de tipo paralelo y pertenecerá a la especie A_1, a la banda muy intensa que aparece a 2.256 cm^{-1}, valor muy próximo al asignado por Reitz y Skrabal y Dadieu (16 y 17) de 2.249 cm^{-1} y dentro del rango que cita la bibliografía. Lógicamente dicha banda sufre un desplazamiento considerable por la sustitución isotópica como lo demues--

tra el hecho de que el máximo de absorción de esta banda en el espectro infrarrojo del acetonitrilo-15 se mide a 2.225 cm^{-1} - con un desplazamiento total de 31 unidades según se indica en la Tabla V.

De los desplazamientos isotópicos se desprende que en realidad, no tendremos dos vibraciones puras de tensión, una de ν(C-C) y otra de ν(C≡N), sino que en cada una de éllas habrá una participación en mayor o menor grado de la producida por el enlace vecino y por lo tanto podremos considerar a estas dos vibraciones en conjunto como vibraciones de tensión del grupo -C-C-N ó ν(CCN), lo que trae consigo el desplazamiento observado en ν_4, lógico bajo este punto de vista por existir una participación según indicamos anteriormente del -C-C-N.

En resumen, y para establecer una comparación de tipo cualitativo, podemos considerar estos dos tipos de vibración como similares a las de ν_s y ν_{as} de la molécula de CO_2, ejemplo clásico en la bibliografía (21 - 23). En nuestro caso, la más parecida a la ν_s será la ν_4: ν(CCN) y la similar a la ν_{as} será la ν_2: ν(CCN); en la Fig.8 se ve de un modo gráfico las consideraciones realizadas acerca de estas dos vibraciones fundamentales.

2.- Vibraciones de esqueleto fuera del eje; ν_8: β(CCN).

Esta vibración degenerada perteneciente a la especie E y de tipo perpendicular, no pudo ser registrada en el rango espectral del aparato utilizado para las restantes vibraciones fundamentales por aparecer a más baja frecuencia; para observarla, utilizamos un aparato de infrarrojo de baja frecuencia (Interferómetro F-720). La banda correspondiente a esta vibración puede apreciarse en la Fig.9.

Reitz y Skrabal (16), tienen asignada esta vibración en el $CH_3C^{14}N$ líquido a 380 cm^{-1}. Nakagawa y Shimanouchi (24), asignan la ν_8: β(CCN) E, a una frecuencia de 362 cm^{-1} para el acetonitrilo gaseoso. Bauer (25), en su trabajo de microondas la asigna a 362 cm^{-1} y Evans y Bernstein (26) registran el espectro Raman del $CH_3C^{14}N$ líquido, asignando la ν_8 a 379 cm^{-1}.

Nosotros hemos realizado la asignación a 387 cm^{-1} para el $CH_3C^{14}N$. El valor para el $CH_3C^{15}N$ ha podido deducirse a partir del primer sobretono de esta vibración que aparece a 748 cm^{-1} para el acetonitrilo-14 y a 744 cm^{-1} para el acetonitrilo-15, con un desplazamiento isotópico como puede observarse de 4 cm^{-1}. Como el producto isotópico ha de mantenerse del

fundamental al primer sobretono, asignamos para la ν_8 del compuesto marcado un valor de 385 cm^{-1}.

Es lógico que aparezca este desplazamiento por tratarse de una vibración que implica en su movimiento directamente al átomo de nitrógeno.

El resumen de las asignaciones realizadas para las vibraciones fundamentales del acetonitrilo líquido se encuentra tabulado en la tabla VI.

Sobretonos, bandas combinación y bandas diferencia.

Una vez asignadas las vibraciones fundamentales, para la muestra líquida, hemos procedido a la asignación é identificación de las restantes bandas que aparecen en el registro.

En cuanto a sobretonos se refiere, en el rango espectral de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} hemos identificado los siguientes:

La banda de 748 cm^{-1} que aparece en el registro del $CH_3C^{14}N$ líquido, la hemos asignado al primer sobretono de la vibración fundamental ν_8; corresponderá por lo tanto a $2\nu_8$ que

tendrá dos componentes de simetría A_1 + E: en el gas daría lugar por lo tanto a una componente de tipo paralelo y a otra de tipo perpendicular. Nakagawa y Shimanouchi (24), tienen asignado un valor de 716,69 cm^{-1} para la componente paralela de la $2\nu_8$ en el $CH_3C^{14}N$ gaseoso; Reitz y Skrabal no han logrado identificar este sobretono y en su trabajo no dan datos referentes a $2\nu_8$. Evans y Bernstein (26) asignan el primer sobretono de la ν_8 en el Raman del líquido a la banda de 750 cm^{-1}, valor próximo al obtenido por nosotros.

En el $CH_3C^{15}N$ líquido, esta banda intensa aparece a 744 cm^{-1} con un desplazamiento isotópico de 4 cm^{-1} sobre el correspondiente compuesto no marcado; como ya indicamos anteriormente, esto nos sirvió para asignar la ν_8:β (CCN) E en el $CH_3C^{15}N$.

La banda débil que aparece a 1828 cm^{-1} en el registro del acetonitrilo-14, ha sido identificada como el primer sobretono de la ν_4: ν(C-C), A_1; esta $2\nu_4$, pertenecerá por lo tanto a la especie de simetría A_1 también. Tanto en el trabajo de Nakagawa y Shimanouchi, como en el trabajo de Evans y Bernstein, así como en el de Reitz y Skrabal, no se ha podido identificar este sobretono y no hay por lo tanto datos referentes a esta banda.

A 2070 cm^{-1}, aparece una banda débil que se ha asignado al primer sobretono de la vibración ν_7: r(CH_3),E; en el

$CH_3C^{15}N$, también aparece a 2070 cm^{-1}, con un desplazamiento isotópico aparentemente nulo como cabe esperar de esta vibración. La diferencia entre el valor exacto de 2 x 1040 con respecto al valor medido de 2070 cm^{-1} debe explicarse por razones de anarmonicidad. La simetría resultante será A_1 + E, para la que en el gas, Nakagawa y Shimanouchi (24) han asignado un valor de 2074,98 cm^{-1} para la componente paralela y 2081,97 cm^{-1} para la perpendicular. Reitz y Skrabal (16), sugieren este primer sobretono de la ν_7, ($2\nu_7$), a una banda débil de 2287 cm^{-1}. Esta asignación es dudosa pues se aparta notablemente del valor que debería dar el doble de la frecuencia del fundamental correspondiente.

En cuanto a bandas diferencia, hemos identificado la $2\nu_2-\nu_2$, que corresponde a la diferencia entre el primer y el segundo nivel excitado (v=1 ⟶ v=2). Dicha banda, de intensidad débil, próxima al fundamental ν_2: $\nu(C\equiv N)$, A_1, la hemos medido a 2200 cm^{-1} en el $CH_3C^{14}N$ y a 2178 cm^{-1} en el $CH_3C^{15}N$, con un desplazamiento isotópico de 22 cm^{-1}, lógico pues corresponde a la vibración que más se afecta por la sustitución de ^{14}N por ^{15}N.

También hemos asignado las siguientes bandas combinación:

A 1420 cm^{-1} aparece un hombro que se ha identificado como la suma $\nu_7 + \nu_8$, cuya suma daría un valor teórico de 1427 cm^{-1}, explicándose la diferencia por la anarmonicidad; la simetría resultante de esta combinación será $A_1 + E$. En el $CH_3C^{15}N$, encontramos esta banda a 1416 cm^{-1} lo que indica un desplazamiento de 4 cm^{-1}; en realidad, solo debería desplazarse 2 cm^{-1} de acuerdo con los cálculos teóricos, pudiéndose explicar la diferencia por la dificultad en medir el hombro que se registra. Kondo y Person (27) hacen referncia a la resonancia Fermi entre esta banda y la correspondiente a la vibración fundamental ν_6 a lo que también nos referiremos nosotros cuando hagamos el estudio del gas.

A 2290 cm^{-1}, se registra una banda muy intensa en el $CH_3C^{14}N$, líquido; en el compuesto marcado aparece a 2280 cm^{-1}, lo que equivale a un desplazamiento isotópico de 10 cm^{-1}. A la vista de ésto, hemos asignado esta banda a la combinación $\nu_3 + \nu_4$ que daría un valor teórico de 2296 cm^{-1} y manteniéndose perfectamente la suma de los desplazamientos isotópicos 8 cm^{-1} + 2 cm^{-1}, de cada fundamental; apoyándonos en ésto, confirmamos esta banda como combinación $\nu_3 + \nu_4$, perteneciente a la especie de simetría A_1. Evans y Bernstein (26) realizan para esta combinación una asignación de 2289 cm^{-1} en el Raman del líquido no marcado, valor perfectamente acorde con el obtenido por nosotros. Nakagawa y Shimanouchi (24), asignan la $\nu_3 + \nu_4$ en el $CH_3C^{14}N$ gaseoso a 2305,27 cm^{-1}.

La banda de intensidad media a 2410 cm^{-1}, la hemos identificado y asignado a la combinación $\nu_7 + \nu_3$. Para confirmar nuestra asignación nos hemos basado en el hecho de que en el acetonitrilo-15, también aparece a 2410 cm^{-1} por lo que no se observa desplazamiento isotópico aparente como cabía esperar de una combinación de vibraciones fundamentales prácticamente insensibles a la sustitución de ^{14}N por ^{15}N. Dicha combinación, pertenecería a la especie de simetría E, y daría una componente de tipo perpendicular en el gas. Nakagawa y Shimanouchi (24), la tienen asignada a 2416,42 cm^{-1}, valor próximo al nuestro, con la diferencia lógica en la medida del registro de la muestra líquida con respecto a la gaseosa.

A 2480 cm^{-1}, aparece una banda débil que según el desplazamiento isotópico (aparentemente nulo, puesto que en el acetonitrilo-15 aparece también a 2480 cm^{-1}), pudiera asignarse a la combinación $\nu_7 + \nu_6$, con simetría $A_1 + E$. Cada fundamental considerado independientemente es insensible a la sustitución isotópica y la suma de sus frecuencias da un valor de 2484 cm^{-1} que coincide salvo correcciones de anarmonicidad con el medido por nosotros.

En el gas daría dos componentes, una de tipo perpendicular y otra de tipo paralelo. Nakagawa y Shimanouchi (24), registran y asignan la componente perpendicular a 2486,99 cm^{-1}, valor un poco más elevado, lógico si tenemos en cuenta que la asignación está realizada en la muestra gaseosa.

Sobre 2.630 cm^{-1}, se registra una banda de intensidad media en el líquido no marcado; en el acetonitrilo-15, esta misma banda aparece a 2.595 cm^{-1} lo que indica un desplazamiento isotópico de 35 cm^{-1}. Un desplazamiento tan elevado, debe implicar necesariamente al fundamental más sensible a la sustitución isotópica, ν_2: $\nu(C\equiv N)$ y a otra vibración que también sufra el desplazamiento por el cambio de ^{14}N por ^{15}N. Nosotros hemos asignado dicha banda a la combinación $\nu_2 + 2\nu_4 - \nu_6$, cada una de éllas registrada independientemente en el espectro. El desplazamiento isotópico teórico de tal combinación sería de 47 cm^{-1} y la frecuencia total debería medirse a 2.640 cm^{-1}, explicándose la diferencia del valor teórico con respecto al observado por razones de anarmonicidad. Tal combinación resultante, pertenece a la especie de simetría E.

La banda fuerte que se registra a 3.165 cm^{-1} en el $CH_3C^{14}N$ líquido, ha sido asignada a la combinación $\nu_2 + \nu_4$ perteneciente a la especie de simetría A_1. Para tal asignación nos hemos basado en los desplazamientos isotópicos. Esta banda, aparece en el espectro del $CH_3C^{15}N$ a 3.130 cm^{-1}, lo que implica un desplazamiento de 35 cm^{-1}; siguiendo el mismo razonamiento anterior, un desplazamiento de tal magnitud debe implicar al fundamental ν_2; la suma teórica de las frecuencias de cada uno de los fundamentales implicados en la combinación debería dar un valor de 3.174 cm^{-1}, valor perfectamente de a-

cuerdo con el medido en nuestro trabajo para tal asignación. Nakagawa y Shimanouchi (24), registran la banda paralela en el gas a 3.178,46 cm^{-1}, valor que coincide en muy buena aproximación con el obtenido por nosotros.

A 3.200 cm^{-1}, se registra una banda débil en el espectro del $CH_3C^{14}N$ que sufre un desplazamiento isotópico de 20 cm^{-1}, pues en el correspondiente compuesto marcado con ^{15}N aparece a 3.180 cm^{-1}. Esta banda la hemos asignado a la combinación $2\nu_4 + \nu_3$ perteneciente a la especie de simetría A_1. Los desplazamientos isotópicos se mantienen en la combinación, y el valor teórico que correspondería a las frecuencias de los fundamentales implicados en la combinación, 3.206 cm^{-1}, entra dentro del obtenido y asignado en el presente trabajo a 3.200 cm^{-1}.

Próxima al límite del registro, aparece una banda débil a 3.970 cm^{-1} en el espectro del acetonitrilo-14. En la molécula isotópica, aparece también a la misma frecuencia, es decir a 3.970 cm^{-1}, por lo que no se observa un desplazamiento aparente. Sobre esta base, es lógico pensar que dicha banda corresponda a una combinación que implique vibraciones fundamentales que tampoco se desplacen por la sustitución isotópica. Nosotros hemos asignado esta banda a la combinación de fundamentales $\nu_1 + \nu_7$, perteneciente a la especie de simetría E. El valor teórico de 3.985 cm^{-1} entra dentro de la aproxima-

ción sobre el observado a 3.970 cm^{-1} por nosotros, si tenemos en cuenta las razones de anarmonicidad. En el gas, tendríamos una componente perpendicular, registrada por Nakagawa y Shimanouchi (24) a 3.988,9 cm^{-1}.

En la Tabla V, quedan reflejados los desplazamientos observados por efecto de la sustitución isotópica para todas las bandas discutidas anteriormente.

TABLA V.-Resumen de las frecuencias y desplazamientos isotópicos en las bandas del espectro infrarrojo del acetonitrilo líquido.

I	$\nu(cm^{-1})(^{14}N)$	$\nu(cm^{-1})(^{15}N)$	$\Delta\nu(cm^{-1})$	$\nu^{14}N/\nu^{15}N$	Asignación
s	387	385(calc)	-2(calc)	1'005	ν_8; β(CCN) E
s	748	744	-4	1'005	$2\nu_8$; $A_1 + E$
vs	918	910	-8	1'008	ν_4; ν(C-C) A_1
vs	1040	1040	0	1'000	ν_7; r(CH_3) E
vs	1378	1376	-2	1'001	ν_3; $\delta_s(CH_3)$ A_1
sh	1420	1416	-4	$1'002_8$	$\nu_7 + \nu_8$; $A_1 + E$
sb	1444	1444	0	1'000	ν_6; $\delta_{as}(CH_3)$ E
w	1828	1810	-18	1'010	$2\nu_4$; A_1
w	2070	2070	0	1'000	$2\nu_7$; $A_1 + E$
w	2200	2178	-22	1'010	$2\nu_2 - \nu_2$; A_1
vs	2256	2225	-31	1'014	ν_2; ν(C≡N) A_1
vs	2290	2280	-10	1'004	$\nu_3 + \nu_4$; A_1
m	2410	2410	0	1'000	$\nu_7 + \nu_3$; E
w	2480	2480	0	1'000	$\nu_7 + \nu_6$; $A_1 + E$

TABLA V.- (Continuación).

I	$\nu(cm^{-1})(^{14}N)$	$\nu(cm^{-1})(^{15}N)$	$\Delta\nu(cm^{-1})$	$\nu^{14}N/\nu^{15}N$	Asignación
m	2630	2595	-35	1'013	$\nu_2 + 2\nu_4 - \nu_6$; E
vs	2945	2945	0	1'000	ν_1; $\nu_s(CH_3)$ A_1
vs	3000	3000	0	1'000	ν_5; $\nu_{as}(CH_3)$ E
s	3165	3130	-35	1'011	$\nu_2 + \nu_4$; A_1
w	3200	3180	-20	1'006	$2\nu_4 + \nu_3$; A_1
w	3970	3970	0	1'000	$\nu_1 + \nu_7$; E

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

Para aplicar la regla isotópica del producto de Teller y Redlich, lo mismo que hemos hecho en la discusión del espectro, hemos tomado una estructura como la de la Figura 5, partiendo para el cálculo de los momentos de inercia de los datos estructurales de Damford y Livingstone (9), y de los de Thomas, Scherrard y Sheridan (11). Los parámetros moleculares seleccionados a partir de los mismos han sido:

C-H = 1'110 Å C≡N = 1'155 Å

C-C = 1'460 Å HCH = 109'5°

El valor del ángulo HCH es el que corresponde a una estructura tetraédrica en torno al átomo de carbono del grupo metilo. Para calcular el centro de masas de la molécula hemos empezado situando dicho átomo en el origen de coordenadas, el eje z coincidiendo con el eje C-C y los ejes x e y de modo que uno de los átomos de hidrógeno quede sobre uno de los planos xz o yz. Dada la simetría qqe presenta la molécula, el centro de masas se encontrará sobre el eje z con lo que una vez calculadas las posiciones de los átomos la expresión que hemos utilizado ha sido simplemente:

$$Z = \sum_i m_i z_i \; / \; M$$

siendo M el peso molecular y m_i cada uno de los pesos atómicos. Según esto, las coordenadas para el centro de masas de la moléaula normal son:

$$(x_o, y_o, z_o) = (0'000, 0'000, 1'293) \text{ Å}$$

y las respectivas para la molécula isotópica:

$$(x_o^i, y_o^i, z_o^i) = (0'000, 0'000, 1'325) \text{ Å}$$

en este caso el centro de masas se encuentra más próximo al átomo de nitrógeno como era de esperar después de sustituirlo por un isótopo más pesado.

Dada la simetría de la molécula, tendremos un elipsoide de inercia de revolución con $I_x = I_y$ y además comoquiera que I_z es el más pequeño de los tres, será precisamente un elipsoide prolato o fusiforme. El momento de inercia I_z no depende nada más que de las coordenadas y las masas de los átomos que se encuentran fuera del eje z, por lo que en nuestro caso particular al hacer la sustitución isotópica del átomo de nitrógeno , que se encuentra sobre el mismo, dicho momento de inercia será el mismo para las dos especies isotópicas. Una vez referidas al centro de masas las coordenadas de todos los átomos de la molécula y puesto que con los ejes cartesianos utilizados ya tenemos la orientación de los ejes propios del elipsoide de inercia, los momentos de inercia principales se calculan simplemente como:

$$I_x = \sum_i m_i (y_i^2 + z_i^2)$$

$$I_y = \sum_i m_i (x_i^2 + z_i^2)$$

$$I_z = \sum_i m_i (x_i^2 + y_i^2)$$

Los valores calculados para los momentos de la molé-

cula normal y la isotópica, son respectivamente los siguientes:

$$I_x = 53'166 \text{ u.a.m.}\mathring{A}^2 \qquad I_x^i = 54'872 \text{ u.a.m.}\mathring{A}^2$$

$$I_y = 53'166 \quad " \qquad I_y^i = 54'872 \quad "$$

$$I_z = 3'284 \quad " \qquad I_z^i = 3'284 \quad "$$

Como se observa de los resultados obtenidos, vemos que hay dos momentos de inercia iguales en cada una de las moléculas y que dichos momentos I_x e I_y son mayores en el caso de la molécula sustituída con nitrógeno-15, asímismo el momento I_z más pequeño que los otros dos se mantiene constante en ambas moléculas.

Los productos isotópicos teóricos se han calculado de acuerdo con la fórmula de Teller y Redlich (ref.12 pág. 232):

$$\prod_i \omega_i^i/\omega_i = \sqrt{\left(\frac{m_1}{m_1^i}\right)^{\alpha} \cdot \left(\frac{m_2}{m_2^i}\right)^{\beta} \cdots \left(\frac{M^i}{M}\right)^{\tau} \cdot \left(\frac{I_x^i}{I_x}\right)^{i\delta x} \cdot \left(\frac{I_y^i}{I_y}\right)^{i\delta y} \cdot \left(\frac{I_z^i}{I_z}\right)^{i\delta z}}$$

extendido el productorio a todas las vibraciones de una misma especie de simetría. En nuestro caso como sólo hay vibraciones de dos especies A_1 y E , dicho producto se calculará exclusivamente para estas dos pero no para la especie A_2 del grupo C_{3v} ya que no existe ninguna vibración con dicho tipo de simetría.

Para la especie de simetría A_1 la expresión de Teller y Redlich queda como :

$$\prod_i \omega_i^i/\omega_i = \sqrt{\frac{14}{15} \cdot \frac{42}{41}} = 0'978$$

en donde se ha hecho m = 14 y m^i = 15, que son los pesos atómicos de los isótopos de nitrógeno que intervienen en la sustitución, M = 41 y M^i = 42 que son los pesos moleculares de la molécula normal e isotópica respectivamente.

El valor experimental para la especie de simetría A_1 puede obtenerse fácilmente ya que tenemos los datos de las frecuencias de las cuatro vibraciones que tienen esta simetría medidas en el espectro del líquido. A partir de ellas se obtiene:

$$\prod_i \nu_i^i/\nu_i = \frac{2945 . 2225 . 1376 . 910}{2945 . 2256 . 1378 . 918} = 0'976$$

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

Tratándose de pequeños desplazamientos y con objeto de simplificar el cálculo del producto isotópico experimental hemos utilizado también la expresión;

$$\prod_i \nu_i^i/\nu_i = \left(1 - \sum_i \delta_i/\nu_i\right)$$

siendo δ_i el desplazamiento isotópico registrado en la vibración de frecuencia ν_i.

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

$$\prod_i \omega_i^i/\omega_i = \sqrt{\frac{14}{15} \cdot \frac{42}{41} \cdot \frac{54'782}{53'166}} = 0'993$$

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

$$\prod_i \nu_i^i/\nu_i = \frac{3000.1444.1040.385}{3000.1444.1040.387} = 0'995$$

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

c.- Asignaciones de las bandas observadas.

Aunque ya se han expuesto en la parte correspondiente a la discusión e interpretación de los resultados las asignaciones realizadas para las bandas observadas en el espectro vibracional del acetonitrilo líquido, los datos correspondientes a dichas asignaciones tanto de las vibraciones fundamentales como de las bandas sobretonos, combinaciones y diferencias, se han resumido en las Tablas VI y VII respectivamente según puede verse a continuación:

TABLA VI. Resumen de las asignaciones realizadas de las vibraciones fundamentales del CH_3CN. (+)

N°de vibración	Tipo de vibración		$\nu(cm^{-1})$
ν_1	$\nu_s(CH_3)$	A_1	2945
ν_2	$\nu(C\equiv N)$	A_1	2256
ν_3	$\delta_s(CH_3)$	A_1	1378
ν_4	$\nu(C-C)$	A_1	918
ν_5	$\nu_{as}(CH_3)$	E	3000
ν_6	$\delta_{as}(CH_3)$	E	1444
ν_7	$r(CH_3)$	E	1040
ν_8	$\beta(CCN)$	E	387

(+). Datos referidos al acetonitrilo-^{14}N.

TABLA VII. Resumen de las asignaciones realizadas de los sobretonos, bandas combinación y bandas diferencia del acetonitrilo.(+)

Asignación	$\nu(cm^{-1})$	Asignación	$\nu(cm^{-1})$
$2\nu_8$; A_1+E	748	$\nu_7+\nu_8$; A_1+E	1420
$2\nu_4$; A_1	1828	$\nu_2+\nu_4$; A_1	3165
$2\nu_7$; A_1+E	2070	$\nu_1+\nu_7$; E	3970
$\nu_3+\nu_4$; A_1	2290	$2\nu_4+\nu_3$; A_1	3200
$\nu_7+\nu_3$; E	2410	$\nu_2+2\nu_4-\nu_6$; E	2630
$\nu_7+\nu_6$; A_1+E	2480	$2\nu_2-\nu_2$; A_1	2200

III. A. 3. ESPECTRO INFRARROJO DEL ACETONITRILO GASEOSO.

a.- Espectro de vibración-rotación de moléculas trompo-simétricas.

Las moléculas trompo-simétricas son aquéllas que tienen dos momentos de inercia idénticos y el tercero, diferente pero distinto de cero. Si el momento de inercia que es distinto a los otros dos, es también menor que éllos, se utiliza el término " prolato " o " fusiforme " para definir el elipsoide de inercia de la molécula; en el caso contrario, si es mayor, lo denominaremos " oblato " o " lentiforme ". En el caso de los nitrilos estudiadps, y teniendo en cuenta los valores de los momentos de inercia definidos anteriormente tanto para el acetonitrilo como para el tricloroacetonitrilo (ver páginas 58 y 125), se deduce que el elipsoide de inercia para ambas moléculas será de tipo prolato.

Los niveles de energía de una molécula tromposimé-- trica en un estado vibracional no degenerado serán:

$$T_{v,r} = E_{v,r}/hc = G(v_1, v_2, \ldots) + B_v J(J+1) + (A_v - B_v)K^2 .$$

Los números cuánticos están regidos por la restricción $J \geq K$, es decir: J = K, K+1, K+2,... variando J según J= 0,1,2,3,... y todos los niveles con K ≠ 0 estarán doblemente degenerados, correspondiendo a las dos direcciones de rotación alrededor del eje.

Las transiciones que pueden darse quedan reflejadas en la -- Figura 12. Las constantes rotacionales A_v y B_v difieren ligeramente para cada nivel considerado y los valores para los diferentes niveles vibracionales estarán definidos por ecuaciones del tipo:

$$A_v = A_e - \Sigma\alpha_i^A (v_i + d_i/2) + \ldots$$

$$B_v = B_e - \Sigma\alpha_i^B (v_i + d_i/2) + \ldots$$

A continuación expondremos someramente las consideraciones sobre los dos tipos de bandas a los que se dará lugar:

Bandas paralelas.-

Todas las transiciones en el infrarrojo entre dos estados vibracionales no degenerados, darán lugar a bandas que corresponden a vibraciones fundamentales de tipo paralelo, es decir, con variación del momento dipolar en la dirección del eje, y sus reglas de selección serán:

$$\Delta K = 0, \qquad \Delta J = \pm 1 \qquad \text{para } K = 0$$

$$\Delta K = 0, \qquad \Delta J = 0, \pm 1 \qquad \text{para } K \neq 0$$

Para estas bandas, sólo pueden combinarse con otros, niveles rotacionales que tengan el mismo valor de K. Para cada nivel K particular, de acuerdo con $\Delta J = 0, \pm 1$, tendremos una ban-

da completa que puede poseer dos o tres ramas. Cada banda determinada por un valor de K, se denomina sub-banda y la banda de -- vibración-rotación completa estará compuesta por la superposi-- ción de todas las sub-bandas, el número de las cuales dependerá de cuántos niveles K estén excitados. Cada rama se denomina R,Q ó P estando la Q ausente para K=0.

Debido a las diferencias de las constantes rotacionales en los diversos niveles vibracionales, los orígenes de las sub-bandas (J=0), no coinciden exactamente, pudiendo escribirse la siguiente relación:

$$\nu_0^{sub} = \nu_0 + \left[(A'_v - A''_v) - (B'_v - B''_v) \right] K''^2$$

Si $B'_v = B''_v$ y $A'_v = A''_v$, todas las líneas de las ramas Q de cada sub-banda coinciden. La banda completa entonces, consiste en una rama Q neta, y líneas de la rama P y de la rama R con un espaciado igual a 2B. Si B'_v y A'_v difieren ligeramente de B''_v y A''_v , las ramas P y R muestran una convergencia similar a la de las moléculas lineales.

La intensidad relativa de la rama Q respecto a las ramas P y R varía según el cociente I_A/I_B. Cuanto más pequeña sea la relación, más baja es la intensidad relativa de la rama Q respecto de las P y R, hasta llegar al caso límite en que para I_A/I_B igual a cero, la rama Q no existe, caso de las moléculas lineales.

Bandas perpendiculares.-

Cuando el momento de la transición tiene lugar en una dirección perpendicular al eje de simetría de más alto orden, la banda resultante se denomina banda perpendicular. Las vibraciones fundamentales que dan origen a bandas de tipo perpendicular, para moléculas que son tromposimétricas, tienen lugar por transiciones que van desde un estado no degenerado hasta un nivel vibracional doblemente degenerado. Para estas bandas, las reglas de selección serán:

$$\Delta J = 0, \pm 1 \ , \qquad \Delta K = \pm 1$$

A diferencia con las bandas de tipo paralelo, aún cuando $B'_v = B''_v$ y $A'_v = A''_v$, debido a la regla de selección $\Delta K = \pm 1$, las posiciones cero de las sub-bandas no coincidirán. La expresión general para las frecuencias haciendo $A'_v = A''_v = A$ y $B'_v = B''_v = B$, es de la forma:

$$\nu_0^{sub} = \nu_0 + (A - B) \pm 2 (A-B) K''$$

donde K'' es el número cuántico del estado vibracional más bajo (fundamental), y ν_0, la frecuencia de la vibración fundamental. El signo +, en la ecuación anterior, se refiere a la rama R de las sub-bandas ($\Delta K=+1$) para las cuales K''= 0,1,2,... y el signo menos corresponde a la rama P de las sub-bandas ($\Delta K= -1$) para las que K'' = 1,2,3,...

La ecuación de la página anterior, da las frecuencias de las posiciones cero de las diversas sub-bandas y representa una serie de ramas R separadas por un espaciado igual a 2(A - B). Las ramas Q se denominan $^{R}Q_{K''}$ ó $^{P}Q_{K''}$ según sea $\Delta K=+1$ ó $\Delta K=-1$, respectivamente. Así, la primera línea de la sub-banda positiva es $^{R}Q_{0}$, la segunda $^{R}Q_{1}$,etc... y la primera línea de la sub-banda negativa es $^{P}Q_{1}$, la segunda $^{P}Q_{2}$, y así sucesivamente.

Para las moléculas con simetría C_{3v}, que poseen tres núcleos idénticos con spin I=1/2, los niveles rotacionales del estado fundamental con K = 0,3,6,9,... tienen doble peso estadístico sobre los niveles con K = 1,2,4,5,... por lo que en cuanto a consideraciones de intensidad se refiere, aparecerá una alternancia de una raya fuerte junto a dos más débiles y así sucesivamente como puede verse en las figuras que representan a las bandas perpendiculares del acetonitrilo (Figuras 11 y 20).

Interacción de Coriolis.-

Aunque de acuerdo con la ecuación de la página 65 , la separación de las ramas Q debería ser la misma para todas las vibraciones de tipo perpendicular, se observan discrepancias en los resultados experimentales. Esta desviación es un resultado de una interacción específica de vibración y rotación, denominada interacción de Coriolis. La interacción tiene lugar como consecuen-

cia de unas fuerzas, fuerzas de Coriolis, que surgen cuando un sistema de partículas (moléculas) está vibrando y rotando a la vez.

A causa de la interacción de Coriolis, la molécula en etsos modos degenerados adquiere un momento angular vibracional, adicional: $\zeta_i h/2\pi$ ($0 \leqslant |\zeta_i| \leqslant 1$) a lo largo del eje, del mismo sentido u opuesto al momento angular de rotación, desdoblándose cada nivel rotacional K en dos subniveles, desdoblamiento que aumenta conforme aumenta la rotación (K) alrededor del eje y que es nulo para K=0. Es interesante señalar esta última consideración, es decir: en el estado fundamental no hay desdoblamiento por el efecto Coriolis.

El valor del término rotacional de una molécula trompositimétrica en donde una vibración degenerada está simplemente excitada, es:

$$F_v(J,K) = B_v J(J+1) + (A_v - B_v)K^2 \mp 2A_v\zeta_i K \qquad (I)$$

$$T_{v,r} = E_{v,r}/hc = G(v_1, v_2, \ldots) + B_v J(J+1) + (A_v - B_v)K^2 \mp 2A_v\zeta_i K \qquad (II)$$

donde ζ_i es la componente de Coriolis cuyos valores dependen del modo considerado, entendiéndose bien que el signo $\mp$ no implica que se dupliquen las transiciones porque para $\Delta K = +1$, las transiciones van del estado fundamental al nivel con $-2A_v\zeta_i K$ y para $\Delta K = -1$, irán al nivel $+2A_v\zeta_i K$.

La ecuación (II) anteriormente expuesta, difiere de la de la página 62, en el término $\mp 2A_v\zeta_i K$ que es el término adicional debido a la interacción de Coriolis. Las frecuencias de la rama Q estarán dadas por la expresión:

$$\nu_0^{sub} = \nu_0 + A(1 - 2\zeta_i) - B \pm 2\sqrt{A(1 - \zeta_i) - B}\ K''$$

Esta expresión, análoga a la de la página 65, representa una serie de ramas Q separadas por $2A(1-\zeta_i)-B$; la frecuencia de la $^{R}Q_0$ será $\nu_0 + A(1 - 2\zeta_i) - B$ y la de la $^{P}Q_1$ será $\nu_0-(A-B)$, lo que quiere decir que el centro de la banda, ν_0, estará a una distancia (A-B) de la primera línea de la rama P.

A continuación y de acuerdo con las consideraciones realizadas, exponemos la descripción sobre cada banda en particular del acetonitrilo gaseoso estudiado.

b.- Discusión de los resultados experimentales.

Algunos autores han estudiado con anterioridad el espectro infrarrojo del $CH_3C^{14}N$ así como el correspondiente a la molécula resultante de sustituir el hidrógeno por deuterio, es decir el $CD_3C^{14}N$. Sobre el $CH_3C^{15}N$ sólo se encontró en la bibliografía un trabajo realizado por Bauer (25) en el que estudia el espectro

rotacional de las moléculas $CH_3C^{14}N$ y $CH_3C^{15}N$ en el estado vibracional $v_3 = 2$, para las transiciones J = 0→1, 2→3, 3→4, 4→5, 5→6, 6→7, y 7→8, obteniendo por procedimientos gráficos la asignación de los números cuánticos K y l para estos espectros.

Thompson y Williams (19), han medido la estructura fina de algunas bandas en el espectro infrarrojo del acetonitrilo gaseoso. La estructura fina y los contornos de las bandas de absorción los calcularon a partir de la estructura geométrica y con los factores de acoplamiento de Coriolis ζ propios en cada caso.

Williams (19), registra el espectro infrarrojo del acetonitrilo-^{14}N gaseoso en la región de 6μ obteniendo valores para las frecuencias de las vibraciones ν_3 y ν_6.

Nakagawa y Shimanouchi (24), han analizado la estructura fina de rotación del acetonitrilo normal ($CH_3C^{14}N$), deteniéndose principalmente en el estudio de las bandas perpendiculares, haciendo cálculos relativos a las constantes de fuerza. Sus datos, son recogidos para comparación por Kondo y Person (27) que analizan la resonancia Coriolis entre las bandas ν_4 y ν_7 del $CH_3C^{14}N$ y entre las ν_1 y ν_5, ν_3 y ν_6 y ν_4 y ν_7 del CD_3CN. Los resultados obtenidos se irán comparando con los valores calculados por nosotros y con nuestros resultados experimentales con el fin de asegurar las asignaciones realizadas.

Evans y Bernstein (26), registran el espectro Raman del $CH_3C^{14}N$ y $CD_3C^{14}N$ en estado líquido, realizando asignaciones que se irán comentando en el texto junto con las realizadas en el presente trabajo.

Anttila (28), también estudia el espectro infrarrojo del $CD_3C^{14}N$ en la zona de frecuencias de 3.250 cm^{-1}, asignando -- frecuencias a diversos sobretonos y bandas combinación hasta los 4.500 cm^{-1}; realiza también cálculos referentes al coeficiente de anarmonicidad α^A y constantes de acoplamiento de Coriolis ζ a partir de la observación de las bandas perpendiculares.

Masri, Duncan y Speirs (29), analizan la estructura rotacional en dos bandas paralelas y cinco perpendiculares del CD_3CN con una resolución de 0'2 a 0'3 cm^{-1}, reproduciendo el contorno no resuelto de la vibración fundamental ν_8 por un contorno simulado y determinando un valor de ζ_8^z. Estudios similares sobre el derivado deuterado han sido realizados por diversos investigadores (30 y 31).

En los espectros registrados por nosotros del acetonitrilo gaseoso, se ha resuelto la estructura de vibración-rotación de las bandas de tipo perpendicular para las que se han identificado las componentes, midiendo la frecuencia de cada una y asignando cada línea de la rama correspondiente, excepto para la ν_8, que aparece a baja frecuencia y que en el líquido hubo de ser i--

dentificada en los espectros del infrarrojo lejano. En las bandas de tipo paralelo, se registra el contorno de banda; hemos medido la frecuencia para las tres ramas P,Q y R y la distancia entre máximos para hacer un cálculo estimativo de la constante de rotación B como veremos a continuación.

A fin de sistematizar el estudio de cada banda en particular, haremos una división en dos grupos: 1°) Bandas de tipo paralelo, en el que incluiremos las correspondientes a las cuatro vibraciones no degeneradas, pertenecientes a la especie A_1 y que en definitiva serán las que nos permitan calcular B, y 2°) Bandas de tipo perpendicular, grupo que abarcará a las tres vibraciones degeneradas pertenecientes a la especie E en las que ha llegado a resolverse la estructura de rotación.

Cálculo de las constantes A y B.

El valor de las constantes rotacionales A y B, nos permitirá mediante las ecuaciones necesarias abordar el cálculo de las constantes de Coriolis ζ_i para cada banda perpendicular que es en donde únicamente tiene lugar la interacción de Coriolis, y a partir de A,B y ζ_i podremos determinar ν_o para cada banda.

La constante A la hemos estimado de forma aproximada a partir del momento de inercia respecto del eje de rotación de

la molécula calculado en la página 58; como dicho momento de inercia (I_z) es invariante en la sustitución isotópica de ^{14}N por ^{15}N al estar el nitrógeno situado en el eje C_3, lógicamente debemos obtener el mismo valor de A para la molécula normal que para la marcada con ^{15}N. El cálculo realizado es el siguiente:

$$A = \frac{h}{8\pi^2 I_z^A c} = \frac{27'986}{I_z^A} \cdot 10^{-40} \text{ cm}^{-1} \qquad (32)$$

$$I_z^A = 3'284 \text{ u.a.m. } \mathring{A}^2 = 3'284/\ 6'023.10^{23} \text{ gr.}\mathring{A}^2 =$$

$$3'284.10^{-16}/\ 6'023.10^{23} \text{ gr.cm}^2 = 5'45198.10^{-40} \text{ gr.cm}^2$$

Por lo tanto:

$$A = 27'986.10^{-40}/\ 5'45198.10^{-40} \text{ cm}^{-1} = 5'133 \text{ cm}^{-1}$$

$$A = \underline{5'133 \text{ cm}^{-1}}$$

Para la determinación de B, hemos utilizado la ecuación que relaciona los espaciados entre máximos de una banda paralela con la constante rotacional B:

$$\Delta\nu = (8kTB/hc)^{1/2} = 2'358\ (TB)^{1/2} \text{ cm}^{-1} \qquad (33)$$

Como $\Delta\nu$ es un dato experimental, es lógico que sea diferente para la molécula con ^{14}N que para la de ^{15}N por lo que -- tendremos dos valores de B: uno para el acetonitrilo-14 y otro para el acetonitrilo-15. Como medida de $\Delta\nu$ para nuestros cálculos

hemos tomado la distancia entre máximos de la banda ν_4:ν(C-C) que es la que mejor se mide y por lo tanto, la que menos puede inducirnos a error. De cualquier forma, comparando los datos obtenidos de este tipo de cálculo aproximado con los que se encuentran en la bibliografía, se aprecia un error en los valores de B. Bauer (25) en su trabajo de microondas, obtiene unos valores de B para la $2\nu_8$ del $CH_3C^{14}N$ y $CH_3C^{15}N$ de 9.254 MHz y de -- 8.976 MHz respectivamente; teniendo en cuenta que estos valores corresponden a un estado intermedio entre dos estados excitados y que ya hemos realizado la aproximación $B'_v = B''_v = B$, lo que equivale a considerar también un valor intermedio entre dos niveles excitados, podremos tomar como datos para la constante rotacional B los obtenidos por Bauer, con menos error en la medida que el que tendríamos por medio del cálculo aproximado teniendo en cuenta la distancia entre los máximos de una banda paralela. A la vista de estas consideraciones, hemos resuelto tomar como valores más precisos los del trabajo de Bauer. es decir:

$$B^{14} = 9.284 \text{ MHz} = 0'3084 \text{ cm}^{-1}$$

$$B^{15} = 8.976 \text{ MHz} = 0'2992 \text{ cm}^{-1}$$

Bandas de tipo paralelo.-

Como ya hemos indicado anteriormente, de este tipo de bandas, que serán como las paralelas de las moléculas lineales pero con una rama Q neta, hemos podido efectuar una evaluación a--

proximada de las constantes rotacionales B para cada una de las moléculas normal e isotópica. Como ν_o daremos el valor de la frecuencia de la rama Q en cada banda, valor que tomaremos como frecuencia de asignación para cada vibración fundamental. Exponemos conjuntamnte los resultados obtenidos para el $CH_3C^{14}N$ y para el $CH_3C^{15}N$ para hacer las estimaciones necesarias referentes a los desplazamientos isotópicos.

$\underline{\nu_1;\nu_s(CH_3)\ A_1}$.

Los datos obtenidos para las frecuencias de las componentes de la banda asignada a esta vibración están recogidos en la Tabla siguiente:

TABLA VIII.- Frecuencias de las ramas de vibración--rotación de la $\nu_1;\nu_s(CH_3)\ A_1$ de acetonitrilo.

$CH_3C^{14}N$			$CH_3C^{15}N$		
$\nu(cm^{-1})$	Asignación	$\Delta\nu_{PR}$	$\nu(cm^{-1})$	Asignación	$\Delta\nu_{PR}$
2943'6	P_{ν_1}		$2940'1_5$	P_{ν_1}	
2951'0	Q_{ν_1}	--	2947'6	Q_{ν_1}	--
---	R_{ν_1}		---	R_{ν_1}	

Desplazamiento isotópico: $Q^{14}_{\nu_1} - Q^{15}_{\nu_1} = 3'4\ cm^{-1}$.

A la vista de la tabla anteriormente expuesta podemos deducir lo siguiente:

La rama R no ha podido medirse con exactitud dado que en todos los registros realizados queda enmascarada por la línea $^{P}Q_5$ correspondiente a la vibración ν_5 , según se ve en la Figura 10, por lo que no es posible dar datos referentes a la - rama R.

Se observa un desplazamiento de 3'4 cm^{-1} a más baja frecuencia en las ramas del acetonitrilo-15 con respecto al acetonitrilo-14, desplazamiento que no fué observado en el líquido. Este dato es poco seguro, ya que según hemos indicado, no ha sido posible efectuar exacta por la superposición de otra banda - próxima. El valor más elevado de ν_0 en el gas (2.951'0 cm^{-1} en el $CH_3C^{14}N$ y 2.947'6 cm^{-1} en el $CH_3C^{15}N$) que para el líquido (2.945 cm^{-1}), tiene explicación en el sentido de que en el líquido existe una asociación molecular mucho más acusada que en la molécula gaseosa, por lo que aparecerán puentes de hidrógeno C-C-N-----H-C que debilitarán la unión X-H disminuyendo la frecuencia de absorción.

$\underline{\nu_2 : \nu(C\equiv N)\ A_1}$.-

Los datos relativos a esta banda están recogidos en la Tabla IX.

TABLA IX. Frecuencias de las ramas de vibración-rotación de la vibración ν_2: $\nu(C\equiv N)$ A_1 del acetonitrilo.

$CH_3C^{14}N$			$CH_3C^{15}N$		
$\nu(cm^{-1})$	Asignación	$\Delta\nu_{PR}$	$\nu(cm^{-1})$	Asignación	$\Delta\nu_{PR}$
2248'9	P_{ν_2}		2223'2	P_{ν_2}	
$2265'1_5$	Q_{ν_2}	26'2	$2238'1_5$	Q_{ν_2}	23'7
2275'1	R_{ν_2}		2246'9	R_{ν_2}	

Desplazamiento isotópico: $Q^{14}_{\nu_2} - Q^{15}_{\nu_2} = 27\ cm^{-1}$.

En esta vibración sí ha podido medirse la rama R y por tanto podemos deducir el valor del espaciado de la banda, dato que está recogido en la tabla, tanto para una como para otra molécula. En la Figura 13, queda reflejada la banda obtenida en el registro.

Al igual que en la banda correspondiente a la vibración anterior, se observan valores más altos para la ν_0 del gas

que para el líquido, explicándose por el mismo fenómeno de asociación molecular al que hemos hecho alusión en la vibración anterior. El desplazamiento isotópico observado en el gas es de unos 27 cm^{-1}, valor elevado y lógico dado que esta vibración -- $\nu(C\equiv N)$ es la que más debe desplazarse al implicar en su movimiento directamente al átomo de nitrógeno que es el isotópicamente sustituído.

ν_3: $\delta_s(CH_3)$ A_1.-

En la Tabla X están contenidos los datos medidos para esta vibración:

TABLA X. Frecuencias de las ramas de vibración-rotación de la vibración ν_3: $\delta_s(CH_3)$ A_1 del acetonitrilo.

$CH_3C^{14}N$			$CH_3C^{15}N$		
$\nu(cm^{-1})$	Asignación	$\Delta\nu_{PR}$	$\nu(cm^{-1})$	Asignación	$\Delta\nu_{PR}$
1370'1	P_{ν_3}		1367'0	P_{ν_3}	
1386'5	Q_{ν_3}	29'4	1386'5	Q_{ν_3}	29'0
1399'5	R_{ν_3}		1396'0	R_{ν_3}	

Desplazamiento isotópico: $Q^{14}_{\nu_3} - Q^{15}_{\nu_3} \simeq 0'0\ cm^{-1}$

La asignación de las tres ramas P,Q y R, tanto del $CH_3C^{14}N$ como del $CH_3C^{15}N$ ha resultado difícil por estar entremezcladas con todas las líneas de las componentes correspondientes a la banda perpendicular de la vibración ν_6: $\delta_{as}(CH_3)$ E como puede verse en la Figura 15. En el líquido se observó un desplazamiento isotópico de 2 cm^{-1}, desplazamiento que no se observa en el registro del gas; de cualquier forma y a pesar de la dificultad en la medida de las frecuencias de las tres ramas, el resultado obtenido de un desplazamiento isotópico aparentemente nulo es lógico, pues esta vibración no debe afectarse prácticamente por la sustitución de ^{14}N por ^{15}N.

Williams (19), registra el espectro del acetonitrilo normal ($CH_3C^{14}N$) en la región de 6 micras. Para la ν_3, tiene asignados los siguientes valores:

$\nu(cm^{-1})$	Asignación
1372'6	P_{ν_3}
1386'9	Q_{ν_3}
1399'2	R_{ν_3}

Como se observa, son valores muy próximos a los obtenidos por nosotros, lo que confirma la asignación realizada.

$\underline{\nu_4: \nu(C\text{-}C)\ A_1}$.-

Para esta banda recogemos los siguientes datos:

TABLA XI. Frecuencias de las ramas de vibración-rotación de la vibración ν_4: ν(C-C) A_1 del acetonitrilo.

$CH_3C^{14}N$			$CH_3C^{15}N$		
$\nu(cm^{-1})$	Asignación	$\Delta\nu_{PR-}$	$\nu(cm^{-1})$	Asignación	$\Delta\nu_{PR-}$
$906'2_5$	P_{ν_4}		$897'7_5$	P_{ν_4}	
$919'2_5$	Q_{ν_4}	$25'5$	$910'7$	Q_{ν_4}	$23'4_5$
$931'7_5$	R_{ν_4}		$921'2$	R_{ν_4}	

Desplazamiento isotópico: $Q^{14}_{\nu_4} - Q^{15}_{\nu_4} = 8'5_5\ cm^{-1}$.

Esta banda, cuyo contorno está bien registrado según se aprecia en la Figura 14, ha servido de base para nuestro cálculo aproximado de las constantes de rotación B^{14} y B^{15}. El efecto de la asociación molecular en el líquido se manifiesta de igual forma que en las vibraciones anteriores de tensión, como lo demuestra el hecho de que ν_0 tenga un valor más alto en el gas que en el líquido, aunque este efecto es mucho menor que en

las de $\nu(CH_3)$ dado que el enlace C-C en la supuesta asociación N-C-C-H---N-C-C está mucho menos afectado.

Los desplazamientos isotópicos son del mismo orden (unos 8 cm^{-1}), lo que viene a confirmar lo que ya dijimos en el líquido, es decir: la ν_4: ν(C-C) no es una vibración pura del enlace C-C sino que puede describirse como una combinación lineal de la ν_2: $\nu(C\equiv N)$ A_1 con la ν_4: ν(C-C) A_1 con participación fundamental de esta última; ésto explica el desplazamiento isotópico notable que se observa en esta banda. La ν_2: $\nu(C\equiv N)$ A_1 sí quedaría como una vibración prácticamente pura del enlace $C\equiv N$.

Para el acetonitrilo-14, Kondo y Person (27), tienen asignado un valor de 919'64 cm^{-1} para la vibración fundamental ν_4. Nakagawa y Shimanouchi (24), obtienen un valor para esta misma vibración de 920'25 cm^{-1}. Como puede comprobarse, estos datos están perfectamente de acuerdo con los obtenidos por nosotros.

Las gráficas correspondientes a las bandas de las vibraciones fundamentales de tipo paralelo, como ya hemos indicado en cada una de éllas, están representadas en las Figuras 10, 13, 14 y 15.

Bandas de tipo perpendicular.-

Como hemos indicado en párrafos anteriores, este tipo de bandas están perfectamente resueltas en los registros realizados y de éllas vamos a sacar los datos necesarios para el cálculo de la constante de Coriolis. Teniendo en cuenta los valores ya calculados de A y B (para la molécula normal y para la marcada con ^{15}N) y la ecuación de la página 68 , representaremos gráficamente la recta correspondiente a las asignaciones realizadas para las líneas de cada banda en particular, ajustándolas después por el método de los mínimos cuadrados. De acuerdo con la ecuación de la página 68, tenemos:

$$\nu_o^{sub} = \nu_o + \sqrt{A(1 - 2\xi_i)} - B\,J \pm 2\sqrt{A(1 - \xi_i)} - B\,J\,K'' .$$

en donde K'' se refiere al nivel de partida, esto es, al fundamental. Los valores sacados del ajuste por mínimos cuadrados serán los que correspondan al $\nu_{calc.}$ de las Tablas expuestas, y los ν_{ob} serán los medidos experimentalmente. Así podremos siempre definir la ecuación de la recta para cada tipo de vibración y de ella, mediante el cálculo de las pendientes obtendremos el valor del término $2\sqrt{A(1 - \xi_i)} - B\,J$ en donde A y B son conocidas y determinaremos por lo tanto ξ_i .Por último, obtendremos el valor de ν_o para cada banda a partir de la ecuación

$$R_{Q_o} = \nu_o + \sqrt{A(1 - 2\xi_i)} - B\,J$$

A continuación expeнemos los resultados obtenidos individualmente para cada vibración en particular:

$\underline{\nu_5;\nu_{as}(CH_3)\ E.}$

El espectro obtenido en los registros correspondientes a esta banda del acetonitrilo está represeentado en la Figura 10 , y los resultados obtenidos están expuestos en la Tabla XII para el $CH_3C^{14}N$ y en la Tabla XIII para el $CH_3C^{15}N$.

Con los valores expuestos en la Tabla , y de la representación gráfica de las rectas correspondientes a cada molécula, (Figs. 16 y 17), sacamos como ecuación de cada una de ellas:

$$\text{Para el } CH_3C^{14}N \ ; \quad \nu_m = 3009'6 + 8'98966\ m$$
$$\text{Para el } CH_3C^{15}N \ ; \quad \nu_m = 3009'3 + 9'10405\ m$$

en donde m es positiva para la rama R y negativa para la rama P, y siempre $|m| = K$. Con arreglo a estas ecuaciones hemos recalculado las frecuencias de las compoentes tanto para la molécula normal como para la isotópica.

A la vista de los datos de las Tablas y de las ecuaciones de las rectas ya deducidas para la molécula normal y la isotópica, podemos calcular el valor de la constante de Coriolis ξ_5^z y de la ν_o para esta banda en ambos tipos de compuestos.

TABLA XII. Resumen de las frecuencias de las componentes de vibración-rotación de la banda de tipo perpendicular ν_5: $\nu_{as}(CH_3)$ E del acetonitrilo-14.

$\nu_{obs}(cm^{-1})$	m	$\nu_{calc}(cm^{-1})$	$\Delta\nu(cm^{-1})$	Asignación
2936'1	-8	2937'7	-1'6	P_{Q_8}
2954'5	-6	2955'7	-1'2	P_{Q_6}
2963'5	-5	2964'7	-1'2	P_{Q_5}
2973'4	-4	2973'7	-0'3	P_{Q_4}
2983'4	-3	2982'7	+0'7	P_{Q_3}
2992'1	-2	2991'7	+0'4	P_{Q_2}
3000'8	-1	3000'7	+0'1	P_{Q_1}
3010'8	0	3009'6	+1'2	R_{Q_0}
3019'5	+1	3018'6	+0'9	R_{Q_1}
3028'2	+2	3027'6	+0'6	R_{Q_2}
3038'2	+3	3036'6	+1'6	R_{Q_3}
3046'9	+4	3045'6	+1'3	R_{Q_4}
3055'6	+5	3054'6	+1'0	R_{Q_5}
3064'3	+6	3063'6	+0'7	R_{Q_6}
3073'0	+7	3072'6	+0'4	R_{Q_7}
3081'7	+8	3081'6	+0'1	R_{Q_8}
3090'5	+9	$3090'5_7$	-0'07	R_{Q_9}
3097'9	+10	3099'6	-1'7	$R_{Q_{10}}$
3106'6	+11	3108'5	-1'9	$R_{Q_{11}}$
3116'6	+12	3117'5	-0'9	$R_{Q_{12}}$

$$\Delta\nu = \nu_{obs} - \nu_{calc}$$

TABLA XIII . Resumen de las frecuencias de las componentes de vibración-rotación de la banda de tipo perpendicular ν_5: $\nu_{as}(CH_3)$ E del acetonitrilo-15.

$\nu_{obs}(cm^{-1})$	m	$\nu_{calc}(cm^{-1})$	$\Delta\nu(cm^{-1})$	Asignación
2933'9	-8	2936'5	-2'6	$^{P}Q_{8}$
2954'6	-6	2954'7	-0'1	$^{P}Q_{6}$
2962'6	-5	2963'8	-1'2	$^{P}Q_{5}$
2972'6	-4	2972'9	-0'3	$^{P}Q_{4}$
2982'5	-3	2982'0	+0'5	$^{P}Q_{3}$
2992'5	-2	2991'1	+1'4	$^{P}Q_{2}$
3001'2	-1	3000'2	+1'0	$^{P}Q_{1}$
3009'9	0	3009'3	+0'6	$^{R}Q_{0}$
3019'9	+1	3018'4	+1'5	$^{R}Q_{1}$
3028'7	+2	3027'5	+1'2	$^{R}Q_{2}$
3037'4	+3	3036'6	+0'8	$^{R}Q_{3}$
3046'1	+4	3045'7	+0'4	$^{R}Q_{4}$
3054'8	+5	3054'8	0'0	$^{R}Q_{5}$
3064'8	+6	3063'9	+0'9	$^{R}Q_{6}$
3072'3	+7	3073'0	-0'7	$^{R}Q_{7}$
3082'3	+8	3082'2	+0'1	$^{R}Q_{8}$
3089'7	+9	3091'2	-1'5	$^{R}Q_{9}$
3098'5	+10	3100'4	-1'9	$^{R}Q_{10}$

$\Delta\nu = \nu_{obs} - \nu_{calc}$

A la vista de los datos de las tablas y de las ecuaciones de las rectas ya deducidas tanto para el $CH_3C^{14}N$ como para el $CH_3C^{15}N$, podemos calcular el valor de la constante de Coriolis ζ_5^z y de la ν_0 para esta banda en ambas moléculas.

Según hemos indicado anteriormente, la pendiente de la recta será igual a $2\sqrt{A(1-\zeta_i)-B}$; sustituyendo los valores conocidos tendremos:

Para el $CH_3C^{14}N$: $8'98966 = 2\sqrt{5'133(1-\zeta_5)-0'3084}$

$$\zeta_5^z = 0'0642$$

Para el $CH_3C^{15}N$: $9'10405 = 2\sqrt{5'133(1-\zeta_5)-0'2992}$

$$\zeta_5^z = 0'0549$$

De la misma forma, operamos para el cálculo de ν_0; sabemos que $R_{Q_0} = \nu_0 + \sqrt{A(1-2\zeta_i) - B}$; efectuando las sustituciones correspondientes, obtenemos los siguientes valores para ν_0:

Para el $CH_3C^{14}N$: $\nu_0 = 3005'4\ cm^{-1}$

Para el $CH_3C^{15}N$: $\nu_0 = 3005'0\ cm^{-1}$

Como puede observarse, los valores de ν_0 son también mayores que en el líquido ($3.000cm^{-1}$ para ambos compuestos); al ser una vibración de tensión, es lógico esperar este resultado por efecto de la asociación molecular. El desplazamiento isotó-

pico es aparentemente nulo, resultado que coincide con el obtenido para la muestra líquida y que era de esperar puesto que esta vibración no implica direstamente al átomo de nitrógeno que es el isotópicamente sustituído.

En ambos casos ha sido imposible asignar o identificar la componante P_{Q_7} por estar enmascarada por la rama R de la vibración $\nu_1;\nu_s(CH_3)$ A_1 como puede verse en la Figura 10 lo que ha hecho que no pueda darse una lectura segura de P_{Q_7} ni de R_{ν_1}. Nakagawa y Shimanouchi (24) tienen resuelta esta banda en el registro del espectro del acetonitrilo-14, obteniendo para la ν_5 unos valores de los parámetros moleculares perfectamente concordantes con los obtenidos por nosotros para la molécula no sustituída isotópicamente. Thompson y Williams (19) calculan asímismo parámetros moleculares parecidos.

$\nu_6;\delta_{as}(CH_3)$ E.

Esta banda está representada en la Figura 15. Los resultados experimentales y los valores teóricos deducidos del ajuste por mínimos cuadrados, así como las asignaciones correspondientes, se encuentran en las Tablas XIV y XV para uno y otro compuesto. En las gráficas de las rectas correspondientes a la banda ν_6 de ambas moléculas (Fig. 18 y 19), puede apreciarse una desviación de los puntos a partir de los correspondientes a R_{Q_1} en ambos casos desviación que en un principio puede deberse a la compresión

TABLA XIV. Resumen de las frecuencias de las componentes de vibración-rotación de la banda de tipo perpendicular ν_6: $\delta_{as}(CH_3)$ del acetonitrilo-14.

$\nu_{obs}(cm^{-1})$	m	$\nu_{calc}(cm^{-1})$	$\Delta\nu(cm^{-1})$	Asignación
1294'3	-12	1293'5	+0'8	$^{P}Q_{12}$
1307'7	-11	1307'6	+0'1	$^{P}Q_{11}$
1321'7	-10	1321'6	+0'1	$^{P}Q_{10}$
1336'1	-9	1335'6	+0'5	$^{P}Q_{9}$
1349'6	-8	1349'7	-0'1	$^{P}Q_{8}$
1362'6	-7	1363'7	-1'1	$^{P}Q_{7}$
1375'5	-6	1377'8	-2'3	$^{P}Q_{6}$
1392'5	-5	1391'8	+0'7	$^{P}Q_{5}$
1406'5	-4	1405'9	+0'6	$^{P}Q_{4}$
1419'9	-3	1419'9	0'0	$^{P}Q_{3}$
1433'9	-2	1433'9	0'0	$^{P}Q_{2}$
1448'4	-1	1448'0	+0'4	$^{P}Q_{1}$
1462'3	0	1462'0	+0'3	$^{R}Q_{0}$
1478'3	+1			$^{R}Q_{1}$
1494'7	+2			$^{R}Q_{2}$
1513'2	+3			$^{R}Q_{3}$
1527'7	+4			$^{R}Q_{4}$
$1541'1_5$	+5			$^{R}Q_{5}$
1554'1	+6			$^{R}Q_{6}$
1566'6	+7			$^{R}Q_{7}$

$\Delta\nu = \nu_{obs} - \nu_{calc}$

TABLA XV. Resumen de las frecuencias de las componentes de vibración-rotación de la banda de tipo perpendicular ν_6: $\delta_{as}(CH_3)$ E del acetonitrilo-15.

$\nu_{obs}(cm^{-1})$	m	$\nu_{calc}(cm^{-1})$	$\Delta\nu(cm^{-1})$	Asignación
1293'7	-12	1292'8	+0'9	$^{P}Q_{12}$
$1307'1_5$	-11	1306'9	+0'25	$^{P}Q_{11}$
1321'6	-10	$1320'9_5$	+0'65	$^{P}Q_{10}$
1335'1	-9	1335'0	+0'1	$^{P}Q_{9}$
1348'6	-8	1349'1	-0'5	$^{P}Q_{8}$
1361'5	-7	1363'2	-1'7	$^{P}Q_{7}$
1375'5	-6	1377'2	-1'7	$^{P}Q_{6}$
1391'5	-5	1391'3	+0'2	$^{P}Q_{5}$
1406'0	-4	1405'4	+0'6	$^{P}Q_{4}$
1419'9	-3	1419'5	+0'4	$^{P}Q_{3}$
1433'9	-2	1433'6	+0'3	$^{P}Q_{2}$
1447'9	-1	1447'6	+0'3	$^{P}Q_{1}$
1461'9	0	1461'7	+0'2	$^{R}Q_{o}$
1477'4	+1			$^{R}Q_{1}$
1493'8	+2			$^{R}Q_{2}$
1511'8	+3			$^{R}Q_{3}$
1527'3	+4			$^{R}Q_{4}$
1540'7	+5			$^{R}Q_{5}$
1552'7	+6			$^{R}Q_{6}$
1566'7	+7			$^{R}Q_{7}$

$\Delta\nu = \nu_{obs} - \nu_{calc}$

TABLA XVI . Resumen de las frecuencias de las componentes de vibración-rotación de la ν_6: $\delta_{as}(CH_3)$ E obtenidas por Williams (19) pra el $CH_3C^{14}N$.

$\nu_{vac}(cm^{-1})$	N°de línea	Asignación
1294'5	35	$^{P}Q_{12}$
1308'6	34	$^{P}Q_{11}$
1322'9	33	$^{P}Q_{10}$
1336'5	31	$^{P}Q_{9}$
1350'2	30	$^{P}Q_{8}$
1363'7	28	$^{P}Q_{7}$
1378'2	26	$^{P}Q_{6}$
1393'0	24	$^{P}Q_{5}$
1408'9	22	$^{P}Q_{4}$
1421'7	21	$^{P}Q_{3}$
1435'7	20	$^{P}Q_{2}$
1449'8	18	$^{P}Q_{1}$
1464'2	17	$^{R}Q_{0}$
1480'8	16	$^{R}Q_{1}$
1496'2	14	$^{R}Q_{2}$
1515'2	11	$^{R}Q_{3}$
1529'2	9	$^{R}Q_{4}$
1541'2	7	$^{R}Q_{5}$
1558'1	5	$^{R}Q_{6}$
1578'9	2	$^{R}Q_{7}$ (?)

de la rama R en las bandas perpendiculares. Duncan, Ellis y Wright (34) y Amat y Nielsen (35) han analizado la interacción de Coriolis para las bandas ν_3 y ν_6 del acetonitrilo y Kondo y Person (27), comenta los resultados obtenidos por los autores anteriores y observa este mismo fenómeno de dispersión de los puntos atribuyéndolo al hecho de la existencia de resonancia Fermi entre la ν_6 y la combinación $\nu_7 + \nu_8$, efecto muy intenso que hace que el papel de la interacción de Coriolis entre la ν_3 y la ν_6 sea bastante menor.

Debido a esto el ajuste por mínimos cuadrados se ha realizado sólo para los puntos alineados, hasta el correspondiente a R_{Q_o} inclusive, por ser los de lectura más segura y para estar en el rango de validez de las fórmulas empleadas. En las Tablas XIV y XV también pueden apreciarse los valores calculados sólo para los puntos coincidentes en mayor o menor grado con la recta teórica.

También puede apreciarse en el registro de esta banda un comportamiento anómalo en diversas ramas R_Q sucesivas, observándose un desdoblamiento en ciertas líneas; este hecho está recogido también en el trabajo de Nakagawa y Shimanouchi (24), y discutido por Parker y colaboradores (36). A la vista de esto, Nakagawa y Shimanouchi, utilizan los valores que mejor se ajustan a la línea recta para el cálculo de A, B y la constante de Coriolis ζ_6^z.

Los cálculos referentes a la determinación de la ecuación de las rectas (Figs. 18 y 19), así como a la obtención de ζ_6^z y ν_0 para el acetonitrilo-14 y acetonitrilo-15, condujeron a los siguientes resultados:

Para el $CH_3C^{14}N$: $\nu_m = 1462,03 + 14,04185\ m$

Para el $CH_3C^{15}N$: $\nu_m = 1461,72 + 14,07544\ m$

donde m tiene el mismo significado ya visto en la vibración anterior.

Para ζ_6^z, después de sustituir los datos conocidos y operando igual que en el caso anterior, tenemos:

Para el $CH_3C^{14}N$: $\zeta_6^z = -0,4278$

Para el $CH_3C^{15}N$: $\zeta_6^z = -0,4293$

Para ν_0, obtenemos:

Para el $CH_3C^{14}N$: $\nu_0 = 1452,8\ cm^{-1}$

Para el $CH_3C^{15}N$: $\nu_0 = 1452,4_5\ cm^{-1}$

Los valores de ν_0, difieren muy poco del $CH_3C^{14}N$ al $CH_3C^{15}N$, resultado que corrobora la apreciación hecha en la muestra líquida sobre el desplazamiento casi nulo de esta banda que permanece prácticamente insensible a la sustitución isotópica.

Williams (19), analiza esta vibración y las asignaciones realizadas estan representada en la Tabla XVI. Como puede apreciarse, los valores experimentales estan de acuerdo con los medidos por nosotros para el compuesto natural, aunque no realiza correciones de tipo teórico ni saca conclusiones referentes al cálculo de ν_o y de ζ_6^z.

Los valores obtenidos por Nakagawa y Shimanouchi (24) y por Thompson y Williams (19) para los parámetros moleculares, referidos todos al acetonitrilo-14 estan en concordancia con los de nuestro trabajo.

Kondo y Person (27), tienen realizados estos cálculos para el compuesto deuterado, así como también Masri, Duncan y Speirs (29), que realizan cálculos teóricos a partir de datos experimentales sobre el CD_3CN.

ν_7: $r(CH_3)$ E.

Esta banda quizás sea la mejor resuelta y en élla puede apreciarse claramente (Figura 20) el efecto relativo a la alternancia en la intensidad de las bandas al que hemos hecho alusión anteriormente al describir de un modo general las bandas perpendiculares. Los resultados obtenidos y asignaciones referen-

TABLA XVII. Resumen de las frecuencias de las componentes de vibración-rotación de la banda de tipo perpendicular ν_7: r(CH_3) E del acetonitrilo-14.

$\nu_{obs}(cm^{-1})$	m	$\nu_{calc}(cm^{-1})$	$\Delta\nu(cm^{-1})$	Asignación
987'4	-10	986'7	+0'7	$^{P}Q_{10}$
993'4	-9	992'2	+1'2	$^{P}Q_{9}$
998'4	-8	997'7	+0'7	$^{P}Q_{8}$
1003'4	-7	1003'2	+0'2	$^{P}Q_{7}$
1008'3	-6	1008'7	-0'4	$^{P}Q_{6}$
1014'4	-5	1014'2	+0'2	$^{P}Q_{5}$
1019'3	-4	1019'7	-0'4	$^{P}Q_{4}$
1024'3	-3	1025'3	-1'0	$^{P}Q_{3}$
1030'3	-2	1030'7	-0'4	$^{P}Q_{2}$
1035'3	-1	1036'3	-1'0	$^{P}Q_{1}$
1041'3	0	$1041'7_8$	$-0'4_8$	$^{R}Q_{0}$
1046'2	+1	1047'3	-1'1	$^{R}Q_{1}$
1052'2	+2	1052'8	-0'6	$^{R}Q_{2}$
1058'2	+3	1058'3	-0'1	$^{R}Q_{3}$
1064'2	+4	1063'8	+0'4	$^{R}Q_{4}$
1069'2	+5	1069'3	-0'1	$^{R}Q_{5}$
1074'2	+6	1074'8	-0'6	$^{R}Q_{6}$
$1081'1_5$	+7	$1080'3_5$	+0'8	$^{R}Q_{7}$
1087'1	+8	1085'8	+1'3	$^{R}Q_{8}$
1092'1	+9	1091'3	+0'8	$^{R}Q_{9}$

$\Delta\nu = \nu_{obs} - \nu_{calc}$

TABLA XVIII. Resumen de las frecuencias de las componentes de vibración-rotación de la banda de tipo perpendicular ν_7: r(CH_3) E del acetonitrilo-15.

$\nu_{obs}(cm^{-1})$	m	$\nu_{cal}(cm^{-1})$	$\Delta\nu(cm^{-1})$	Asignación
986'4	-10	986'3	+0'1	$^{P}Q_{10}$
993'4	-9	991'8	+1'6	$^{P}Q_{9}$
998'3	-8	997'3	+1'0	$^{P}Q_{8}$
1003'3	-7	1002'8	+0'5	$^{P}Q_{7}$
1008'3	-6	1008'3	0'0	$^{P}Q_{6}$
1013'3	-5	1013'8	-0'5	$^{P}Q_{5}$
1018'3	-4	1019'3	-1'0	$^{P}Q_{4}$
1024'2	-3	1024'8	-0'6	$^{P}Q_{3}$
1029'7	-2	1030'3	-0'6	$^{P}Q_{2}$
1035'2	-1	1035'8	-0'6	$^{P}Q_{1}$
1040'7	0	$1041'3_5$	$-0'6_5$	$^{R}Q_{0}$
1046'2	+1	1046'8	-0'6	$^{R}Q_{1}$
1052'2	+2	1052'4	-0'2	$^{R}Q_{2}$
1057'1	+3	1057'9	-0'8	$^{R}Q_{3}$
1063'1	+4	1063'4	-0'3	$^{R}Q_{4}$
1068'6	+5	1068'9	-0'3	$^{R}Q_{5}$
1075'1	+6	1074'4	+0'7	$^{R}Q_{6}$
1080'6	+7	1080'0	+0'6	$^{R}Q_{7}$
1086'0	+8	1085'4	+0'6	$^{R}Q_{8}$
1092'0	+9	1091'0	+1'0	$^{R}Q_{9}$

$\Delta\nu = \nu_{obs} - \nu_{cal}$

tes a esta vibración estan expuestos en las Tablas XVII y XVIII para la molécula normal y para la isotópica respectivamente.

Las rectas correspondientes a cada molécula estan representadas en las Figuras 21 y 22, y los valores calculados teóricamente a partir de ellas son los siguientes:

$$\text{Para el } CH_3C^{14}N : \quad \nu_m = 1041'8 + 5'50898\ m$$

$$\text{Para el } CH_3C^{15}N : \quad \nu_m = 1041'4 + 5'50945\ m$$

Para la constante de Coriolis ζ_7^z , hemos obtenido los siguientes valores :

$$\text{Para el } CH_3C^{14}N : \quad \zeta_7^z = 0'403$$

$$\text{Para el } CH_3C^{15}N : \quad \zeta_7^z = 0'405$$

y el valor de ν_o será :

$$\text{Para el } CH_3C^{14}N : \quad \nu_o = 1041'1\ cm^{-1}$$

$$\text{Para el } CH_3C^{15}N : \quad \nu_o = 1040'7\ cm^{-1}$$

Los resultados obtenidos coinciden prácticamnete con los del líquido (1040 cm^{-1}) y el desplazamiento isotópico es prácticamente nulo como cabe esperar de este tipo de vibración ajena a la sustitución de ^{14}N por ^{15}N.

Kondo y Person (27), registran esta banda para el acetonitrilo-14, y calculan A_o tomando datos del trabajo de Venkateswarlu y Gordy (37), obteniendo valores muy concordantes con los nuestros, así como Nakagawa y Shimanouchi (24) y Thompson y Williams (19), no habiéndose encontrado referencia alguna sobre el acetonitrilo-15.

ν_8 : β(CCN) E

Esta vibración fundamental, que daría lugar a otra banda de tipo perpendicular, no ha podido resolverse por entrar fuera del rango espectral del instrumento utilizado por nosotros; ya indicamos anteriormente, esta banda tuvo que resolverse en el equipo de infrarrojo lejano. No obstante, podemos hacer una estimación del valor de la constante de Coriolis para esta vibración, aplicando la regla de la suma de ζ_i de Longuet-Higgins (38) :

"La suma de los valores de ζ_i para todas las vibraciones degeneradas de una misma especie de simetría es independiente de la función potencial, dependiendo sólo de la geometría de la molécula y pudiendo expresarse por tanto como una función muy simple del momento de inercia".

Para el caso de los compuestos con simetría C_{3v}, tenemos como vibraciones degeneradas las que pertenecen a la especie de simetría E y el valor de la suma de ζ_i será :

$\Sigma\zeta_i$ = n°de átomos que están sobre el eje de simetría -2+B/2A

Para el acetonitrilo tenemos tres átomos sobre el eje de simetría C_3 y como A y B son conocidos, podremos calcular ζ_8^z ; aplicando la fórmula anteriormente expuesta quedaría

$$\Sigma\zeta_i = 3 - 2 + B/2A = 1 + B/2A$$

Para el $CH_3C^{14}N$:

$$(0'064) + (-0'4278) + 0'403 + \zeta_8^z = 1 + \frac{0'3084}{2 \times 5'133}$$

de donde

$$\zeta_8^z = 0'990$$

Para el $CH_3C^{15}N$:

$$(0'0549) + (-0'4293) + 0'405 + \zeta_8^z = 1 + \frac{0'2992}{2 \times 5'133}$$

de donde

$$\zeta_8^z = 0'998$$

Thompson y Williams (19) utilizan el mismo método para el cálculo de ζ_8^z y tanto el valor calculado por éllos como el de Nakagawa y Shimanouchi (24) están en muy buena aproximación con el obtenido por nosotros para el compuesto no marcado, que es el único sobre el que tienen realizados cálculos .

c.- Resumen de los parámetros moleculares A, B, ξ_i y ν_o.

Una vez descrita la discusión e interpretación de los resultados experimentales, expondremos en la Tabla XIX el resumen de los valores de los parámetros moleculares A, B, ξ_i y ν_o calculados a partir de los datos experimentales tanto para la molécula normal como para la isotópica:

TABLA XIX.- Valores de los parámetros A, B, ξ_i, ν_o.

a) $CH_3C^{14}N$

Vibración	A(cm^{-1})	B(cm^{-1})	ξ_i	ν_o(cm^{-1})
ν_1	5'133	0'3084		2951'0
ν_2	5'133	0'3084		$2265'1_5$
ν_3	5'133	0'3084		1386'5
ν_4	5'133	0'3084		$919'2_5$
ν_5	5'133	0'3084	0'0642	3005'4
ν_6	5'133	0'3084	-0'4278	1452'8
ν_7	5'133	0'3084	0'4030	1041'1
ν_8	5'133	0'3084	0'9900	([357])

La frecuencia del fundamental ν_8 se ha calculado a partir de la frecuencia del sobretono que aparece a 714 cm^{-1} en el espectro del vapor.

b) $CH_3C^{15}N$

Vibración	A(cm^{-1})	B(cm^{-1})	ζ_i	ν_o(cm^{-1})
ν_1	5'133	0'2992		2947'6
ν_2	5'133	0'2992		$2238'1_5$
ν_3	5'133	0'2992		1386'5
ν_4	5'133	0'2992		910'7
ν_5	5'133	0'2992	0'0549	3005'0
ν_6	5'133	0'2992	-0'4293	$1452'4_5$
ν_7	5'133	0'2992	0'4050	1040'7
ν_8	5'133	0'2992	0'9980	(354'5)

Igualmente la frecuencia del fundamental ν_8 se ha calculado a partir de la frecuencia del sobretono que aparece a 709 cm^{-1} en el espectro del vapor.

d.- Aplicación de la regla isotópica de Teller y Redlich.

De la misma forma que aplicamos la regla isotópica del producto para las vibraciones fundamentales cuyas frecuencias fueron asignadas en el espectro de la muestra líquida, podemos hacerlo ahora con los resultados obtenidos del espectro del acetonitrilo gaseoso, obteniendo así nuevos datos que permitan confirmar y reforzar las asignaciones realizadas en el presente trabajo , por especies de simetría.

El valor teórico del producto $\prod_i \omega_i^i/\omega_i$ va a permanecer constante respecto al calculado anteriormente puesto que operamos con los mismos datos de masas moleculares , momentos de inercia etc., ya utilizados en el caso del líquido. Para el cálculo del producto experimental $\prod_i \nu_i^i/\nu_i$, utilizamos los valores de ν_o obtenidos a partir de las componentes de vibración-rotación de cada vibración fundamental que se encuentran tabuladas en el cuadro resumen de los parámetros moleculares (Tabla XIX).

A la vista de estos datos experimentales, los valores obtenidos para cada especie de simetría fueron los siguientes:

Para la especie A_1:

Como dato de ν_o para las bandas que corresponden a las vibraciones de esta especie de simetría, que son las de tipo paralelo, tomaremos la frecuencia del centro de la banda

que corresponde al valor de Q_{ν_i} para cada vibración. Según ésto, el cálculo del producto experimental será:

$$\prod_i \nu_i^i/\nu_i = \frac{2947'6.2238'15.1386'5.910'7}{2951'0.2265'15.1386'5.919'25} = 0'978$$

como puede observarse, para el acetonitrilo gaseoso los cálculos derivados de la aplicación de la regla de Teller y Redlich muestran una concordancia absoluta entre el producto teórico y el experimental para la especie de simetría A_1 valor a su vez análogo al calculado para la muestra líquida. Esto viene a confirmar las asignaciones realizadas en el presente trabajo y la precisión de los datos experimentales para las frecuencias de las vibraciones fundamentales.

Para la especie E :

Los valores experimentales para las frecuencias de los fundamentales de simetría E han sido los ν_o calculados a partir del análisis de las componentes de vibración-rotación de las bandas perpendiculares, recogidas en la Tabla XIX, teniendo en cuenta que la ν_8 ha sido calculada a partir de la frecuencia del primer sobretono. El valor experimental del producto isotópico es pues:

$$\prod_i \nu_i^i/\nu_i = \frac{3005'0.1452'45.1040'7.354'5}{3005'4.1452'8.1041'1.357} = 0'992$$

La estupenda concordancia entre los productos isotópicos experimentales y teóricos queda recogida en la siguiente Tabla en donde pueden verse los valores teóricos calculados para las dos especies de simetría y los correspondientes experimentales calculados con los datos del espectro del líquido y los del gas:

	A_1	E	
$\prod_i \omega_i^i/\omega_i$	0'978	0'993	
$\prod_i \nu_i^i/\nu_i$	0'978	0'992	Gas
$\prod_i \nu_i^i/\nu_i$	0'976	0'995	Líquido

Evidentemente es mejor la conccordancia para el espectro del gas, como puede esperarse debido a que en el gas las interacciones intermoleculares son mucho más pequeñas que en el líquido por lo que las fórmulas teóricas responderán mejor que en este último.

III.A.4.- ESPECTRO INFRARROJO DEL TRICLOROACETONITRILO LIQUIDO.

a.- Discusión de los resultados experimentales.

Al igual que en el CH_3CN, el tricloroacetonitrilo tiene una simetría molecular que pertenece al grupo puntual C_{3v} por lo que en el espectro vibracional las $3N - 6 = 8$ vibraciones fundamentales se distribuirán en la forma: 4 de la especie de simetría A_1 y las otras cuatro en la especie de simetría E.

Ahora bien, en este caso el grupo unido a lo que hemos considerado el esqueleto de la molécula (-C-C≡N) , está constituído por los tres átomos de cloro, de peso molecular muy grande en relación con el resto de la molécula por lo que en general cualquier desplazamiento de los átomos de cloro exigirá importantes desplazamiantos de los átomos de la cadena lineal CCN para que se conserve el centro de masas y el momento angular durante la vibración, por lo que en el caso del Cl_3CCN no será posible ya describir las vibraciones moleculares a base de vibraciones características de grupo como hacíamos en el caso del acetonitrilo. Además, es de esperar que todas las vibraciones que impliquen los átomos de cloro, por implicar también al resto de la molécula originen desplazamientos del átomo de nitrógeno, por lo que prácticamente todas las vibraciones serán sensibles a la sustitución isotópica del mismo, a diferencia de lo que ocurría en el acetonitrilo en donde las vibraciones del esqueleto CCN sí que se desplazaban hacia menores frecuencias, pero las del CH_3 prácticamente no lo hacían.

Esto queda reflejado en la Tabla XX en la que pueden verse resumidas las frecuencias de las bandas de absorción infrarrojas del tricloroacetonitrilo líquido normal y de su isotopómero $Cl_3CC^{15}N$, y en donde puede apreciarse que efectivamente salvo un par de bandas, todas las demás se desplazan a menor frecuencia cuando se lleva a cabo la sustitución isotópica del nitrógeno natural por el ^{15}N.

En la Figura 23 se han representado cualitativamente las vibraciones normales del tricloroacetonitrilo habida cuenta de las consideraciones anteriores y de los datos experimentales sobre la sensibilidad a la sustitución isotópica de cada una de las bandas asignadas a las vibraciones fundamentales.

Para realizar la asignación de las bandas de absorción que aparecen en el espectro infrarrojo del tricloroacetonitrilo, aunque como hemos dicho antes no podemos utilizar estrictamente el concepto de vibraciones características de grupo, hacemos una discusión de las bandas observadas clasificando las vibraciones en dos apartados establecidos arbitrariamente: en uno de éllos estudiamos las vibraciones fundamentales en las que hay tensiones o flexiones del radical Cl_3C- que cualitativamente pueden derivarse de las correspondientes del CH_3- aunque ahora sean mucho más deformantes del esqueleto, y en el otro grupo estudiamos las restantes más emparentadas con las correspondientes vibraciones de deformación del esqueleto CCN en la molécula de acetonitrilo.

TABLA XX.- Resumen de las frecuencias y desplazamientos isotópicos en las bandas del espectro infrarrojo del tricloroacetonitrilo líquido.

I	$\nu(cm^{-1})(^{14}N)$	$\nu(cm^{-1})(^{15}N)$	$\Delta\nu(cm^{-1})$	$\nu^{14}N/\nu^{15}N$	Asignación
vs	155				
vs	182				$\nu_7;\gamma_{N1}$ E
s	320	316'4(calc)†	-3'6(calc)	1'011	$\nu_8;\gamma_{N2}$ E
s	264	262 (calc)††	-2 (calc)	1'007	$\nu_3;\delta_s(Cl_3C)$ A_1
sh	486	482	-4	1'008	$\nu_6;\delta_{as}(Cl_3C)$ E
vs	494'2	493	-1'2	1'002	$2\nu_4 - \nu_4$; A_1
w	532	528	-4	1'007	$\nu_4;\nu(C-C)$ A_1
m	648	646	-2	1'003	$2\nu_6$; $A_1 + E$
w	710	708	-2	1'002s	$\nu_1;\nu_s(Cl_3C)$ A_1
sh	748	744	-4	1'005	$\nu_6 + \nu_5 - 2\gamma_{N1}$;2 A_1 + 3 E
sb	789	789	0	1'000	$\nu_6 + 2\nu_4 - \nu_4$; E
w	868	866	-2	1'002	$\nu_5;\nu_{as}(Cl_3C)$ E
					$\nu_6 + \nu_5 - \gamma_{N1}$; A_1 + 2 E

TABLA XX.- (Continuación).

I	$\nu(cm^{-1})(^{14}N)$	$\nu(cm^{-1})(^{15}N)$	$\Delta\nu(cm^{-1})$	$\nu^{14}N/\nu^{15}N$	Asignación
vs	977'1	974	-3'1	1'003	$2\nu_4$; A_1
vs	1029'3	1024	-5'3	1'005	$\nu_5 + \nu_6$: $A_1 + E$
m	1270	1267	-3	1'002	$\nu_5 + \nu_4$; E
m	1578	1578	0	1'000	$2\nu_5$; $A_1 + E$
m	1816	1814	-2	1'001	$(\nu_6 + \nu_5) + \nu_5$; $A_1 + E$
w	2085	2058	-27	1'013	$\nu_2 + \nu_4 - \nu_1$; A_1
w	2190	2165	-25	1'011	$\nu_2 + 2\nu_4 - (\nu_5 + \nu_6)$ $A_1 + E$
vs	2250	2220	-30	$1'013_5$	ν_2;$\nu(C\equiv N)$ A_1
m	2400	2365	-35	1'014	$\nu_2 + \gamma_{N1}$; E
w	2735	2705	-30	1'011	$\nu_2 + \nu_4$; A_1
w	2990	2990	0	1'000	$3\nu_5 + \nu_4 + \gamma_{N1}$; $A_1 + 3$ E

(†).- Calculada a partir de la Regla isotópica de Teller y Redlich.

(††).- Calculada a partir del correspondiente sobretono.

Vibraciones del Cl_3C-

1.- Vibraciones de tensión C-Cl.

Existen numerosos ejemplos en la bibliografía de compuestos clorados en los que se da este tipo de enlace C-Cl sobre carbono saturado que han sido ampliamente estudiados y para los que se ha realizado asignaciones relativas a las bandas de absorción en el espectro infrarrojo correspondientes a la vibración de tensión C-Cl; la frecuencia de la misma es sensible a la naturaleza del grupo unido al átomo de carbono que soporta los cloros.

Como ejemplo próximo podemos citar el de la molécula de cloroformo (12), en la que la vibración $\nu_s(Cl_3C)$ aparece a la frecuencia de 617 cm^{-1} en el Raman del líquido (39), y la vibración $\nu_{as}(Cl_3C)$ a 760 cm^{-1}; las bandas asignadas a tales vibraciones suelen ser muy intensas en el infrarrojo, especialmente la de tensión asimétrica. Rao (14) hace referencia a la vibración de tensión del enlace C-Cl situándola en el rango espectral entre 800-600 cm^{-1} y casi siempte con gran intensidad en el infrarrojo. Si el compuesto tiene un solo átomo de cloro la frecuencia suele estar comprendida entre 750-700 cm^{-1}, aumentando conforme aumenta el número de cloros unidos al átomo de carbono ; así por ejemplo en el Cl_4C aparece a 797 cm^{-1} la de tensión asimétrica de especie de simetría F_2 en tanto que la simétrica de especie A_1 aparece a sólo 461 cm^{-1} en el espectro Raman.

Existe muy poca bibliografía anterior a nosotros acerca del espectro vibracional del tricloroacetonitrilo, prácticamente sólo el trabajo de Hua-Chih Cheng (40) sobre el espectro Raman de diversos compuestos clorados con dos átomos de carbono, aunque sin llevar a cabo asignaciones específicas de las rayas Raman observadas, a las vibraciones moleculares.

En el espectro infrarrojo del líquido, parece bastante probable que la vibración $\nu_5;\nu_{as}(Cl_3C)$ E sea asignable a la banda de 789 cm^{-1} que es la más intensa de todo el espectro y se encuentra precisamente en la zona de aparición de estas vibraciones de tensión C-Cl. Como puede verse en el espectro de la Figura 24, es difícil efectuar una medida precisa de la frecuencia por lo que intentamos un registro en mejores condiciones con un espaciador de 0'025 mm (Fig.25), sin que por éllo llegásemos a obtener una mejora notable. No fué posible obtener el espectro en película capilar debido a la extremada volatilidad y toxicidad del Cl_3CCN.Por otra parte pudimos hacer una estimación del desplazamiento isotópico de esta banda de 789 cm^{-1} gracias a la asignación del primer sobretono de la vibración ν_5 , que aparece a la frecuencia de 1578 cm^{-1} tanto en el compuesto normal como en el isotópico, lo que viene a cpnfirmarnos el desplazamiento prácticamente nulo de la banda de 789 cm^{-1}

Por lo que respecta a la $\nu_1;\nu_s(Cl_3C)$ A_1, ésta parece probable que haya de asignarsd a la banda de intensidad media que aparece a 648 cm^{-1} en el compuesto normal, valor muy próximo al de esta misma vibración en la molécula de cloroformo y además

conservándose el orden de aparición de las dos vibraciones de tensión C-Cl es decir la de tensión asimétrica a mayor frecuencia que la de tensión simétrica. La sensibilidad de esta última vibración a la sustitución isotópica es de unos 2 cm^{-1}, apareciendo en el espectro del compuesto isotópico a la frecuencia de 646 cm^{-1}; esto viene a confirmar las previsiones anteriomente expresadas de que los desplazamientos en los átomos de cloro comoquiera que tienen una masa muy grande comparada con el resto de la molécula exigirán que se desplacen también los restantes átomos de la misma y por lo tanto comprometerán en el movimiento al átomo de nitrógeno con lo que toda la vibración resulta sensible a la sustitución isotópica.

2.= Vibraciones de deformación C-Cl.

En el espectro de la molécula de cloroformo, las vibraciones de deformación simétrica y asimétrica del Cl_3C-, aparecen respectivamente a 364 cm^{-1} y 260 cm^{-1} (41) siendo ambas bandas de gran intensidad en el infrarrojo. Basados en esto es de esperar que en el caso del tricloroacetonitrilo ambas vibraciones aparezcan por debajo de 400 cm^{-1}, por lo que escapan al rango espectral del espectrofotómetro PE 125 y ha sido necesario utilizar el espectrógrafo interferencial de infrarrojo lejano FS 720. Según puede verse en la Figura 26, aparecen dos bandas muy intensas a las frecuencias de 320 y 264 cm^{-1} que se corresponden con las que Hua-Chih Cheng registra en el Raman del líquido a 316 y 265 cm^{-1} respectivamente.

La banda de 264 cm^{-1} ha sido asignada a la vibración $\nu_6;\delta_{as}(Cl_3C)$ de simetría E que prácticamente se encuentra a la misma frecuencia que en el caso del cloroformo por lo que resulta asímismo razonable asignar la $\nu_3;\delta_s(Cl_3C)$ de simetría A_1 a la banda de 320 cm^{-1}. Para confirmar estas asignaciones puesto que ya disponemos de los otros tres fundamentales de simetría A_1, (ver más adelante las asignaciones de las tensiones C-C y C≡N), hemos utilizado la regla de Teller y Redlich para esta especie de simetría considerando como moléculas isotópicas el CH_3CN y el Cl_3CCN, en el apartado correspondiente a la aplicación de la regla isotópica del producto se detalla la aplicación de la misma.

Lo mismo que ocurre con las vibraciones de tensión es de esperar que estas vibraciones de deformación del Cl_3C sean sensibles a la sustitución isotópica del nitrógeno natural por ^{15}N; en las condiciones experimentales que hemos podido operar en el infrarrojo lejano, no es fácil tener precisión suficiente para apreciar desplazamientos de uno o dos cm^{-1} por lo que una vez más hemos buscado la respuesta en la asignación de los sobretonos. La banda que aparece a 532 cm^{-1} en el infrarrojo del tricloroacetonitrilo normal sufre un desplazamiento isotópico de 4cm^{-1} apareciendo a 528 cm^{-1} en el $Cl_3CC^{15}N$, y la hemos asignado al primer sobretono de la vibración ν_6 lo que permite estimar en 2 cm^{-1} el desplazamiento isotópico de dicha vibración fundamental asignada a 264 cm^{-1}.

Vibraciones de esqueletc.

Aquí consideramos esencialmente las vibraciones fundamentales que implican al esqueleto CCN de la molécula y que están más o menos relacionadas con las correspondientes del acetonitrilo incluyendo también la $r(Cl_3C)$ muy deformante y que siendo también de muy baja frecuencia creemos que debe incluirse en este apartado. Estas vibraciones deben ser las más afectadas por la sustitución isotópica por implicar directamente al átomo de nitrógeno que se encuentra formando parte del sistema CCN; estas vibraciones fundamentales serán la $\nu_2;\nu(C\equiv N)$ de especie de simetría A_1, la $\nu_4;\nu(C\text{-}C)$ de especie de simetría A_1 igualmente y la $\nu_8;\beta(CCN)$ de especie de simetría E, es decir las dos vibraciones de tensión del sistema CCN que son vibraciones de tipo paralelo, ésto es con el momento de la transición en la dirección del eje de simetría, y la de deformación del esqueleto fuera del eje, que es de tipo perpendicular con el momento de la transición en dirección perpendicular al eje de simetría molecular. Sobre esta última haremos más adelante unas consideraciones para estudiarla conjuntamente con la $\nu_7;r(Cl_3C)$ E, por lo que primeramente nos ocuparemos de las dos vibraciones de tensión.

$\nu_2;\nu(C\equiv N)$ A_1.

La identificación de la banda correspondiente a esta vibración es muy fácil lo mismo que en todos los nitrilos ya que por sí misma es una vibración característica del grupo nitri-

lo por lo que debe aparecer más o menos a la misma frecuencia salvo la pequeña desviación rpoducida por la presencia de diferentes sustituyentes (20).

Hemos asignado esta vibración a la banda muy intensa que se registra a 22250 cm^{-1} en el espectro del $Cl_3CC^{14}N$ mientras que en el $Cl_3CC^{15}N$ aparece a 2220 cm^{-1}, lo que equivale a un desplazamiento isotópico de 30 cm^{-1}, resultado análogo al obtenido en el caso del acetonitrilo y que confirma hasta un grado de aproximación muy bueno el que se pueda considerar la tensión del enlace -C≡N como una vibración característica de los nitrilos poco sensible por lo general a la presencia de sustituyentes en alfa.

Como puede verse en la Figura 24 esta banda es del mismo tipo y presenta el mismo aspecto que la correspondiente del acetonitrilo en la Figura 7. Hua-Chih Cheng registra en el Raman del nitrilo una banda exactamente a 2250 cm^{-1} que se corresponde por tanto con este mismo fundamental.

ν_4;ν(C-C) A_1.

Esta vibración en el espectro del acetonitrilo fué asignada a la banda de 918 cm^{-1} , pero sin embargo en el caso del Cl_3CCN no es probable que pueda asignarse a la banda que aparece cerca de esta frecuencia a 977'1 cm^{-1}. En primer lugar hay que esperar que la tensión del enlace C-C se vea bastante afectada

por la presencia de los cloros en lugar de los hidrógenos por lo que dicha vibración se encontrará a una frecuencia sustancialmente distinta que en el caso del acetonitrilo. Hua-Chih Cheng se refiere a la aprición sistemática de una banda alrededor de 430 cm^{-1} en el espectro de una serie de compuestos clorados con dos átomos de carbono que en el caso del Cl_3CCN la sitúa a 485 cm^{-1} y sugiere que tal banda deba atribuirse más que a una deformación de los enlaces C-Cl , a la tensión del enlace vecino C-C.

La asignación de esta banda que en el infrarrojo del líquido ha sido registrada por nosotros a la frecuencia de 494'2 cm^{-1} , a la vibración ν_4;ν(C-C) A_1 parece por lo tanto justificada. En el compuesto isotópico se registra a una frecuencia de 493 cm^{-1} lo que equivale a un desplazamiento isotópico de 1'2 cm^{-1}. De todas formas llama la atención que esta vibración de tensión C-C aparezca a una frecuencia tan por debajo de la que tenía en el CH_3CN, como si la constante de fuerza del enlace C-C fuera ahora sensiblemente más pequeña. Para asegurarnos de esta asignación hemos tenido en cuenta también un hecho experimental al que ya hemos aludido anteriormente al hablar de la síntesis de los compuestos marcados ; para llevar a cabo la síntesis del Cl_3CCN dijimos que intentamos seguir el método general de formación de la sal amónica y posterior deshidratación a amida y nitrilo mediante P_2O_5, y que esta síntesis no fué factible porque en la deshidratación se formaba cloroformo. Esto ha sido interpretado como que el enlace C-C en este caso se encuentra muy debilitado por el fuerte efecto inductivo ejercido por los tres átomos de

cloro, lo que tiene como consecuencia que la vibración de tensión del enlace C-C aparezca lógicamente a frecuencias mucho más bajas que la que tiene en el acetonitrilo.

Por otra parte , el que esta banda presente desplazamiento isotópico indica que no se trata de una tensión C-C pura, sino que hay también participación de la tensión $C\equiv N$, de igual simetría que élla y con la que por lo tanto se puede acoplar. No obstante, puesto que las constantes de fuerza son más diferentes entre sí que en el caso del acetonitrilo, el acoplamiento es menor razón por lo que al haber menor participación de tensión $C\equiv N$ el desplazamiento isotópico originado por la sustitución de ^{14}N por ^{15}N ha de ser también más pequeña que en el caso del CH_3CN. Así pues aunque se trata estrictamente de ν(CCN) asignamos esta banda de 494'2 cm^{-1} a la vibración $\nu_4;\nu(C\text{-}C)\ A_1$.

$\nu_7;r(Cl_3C)\ E$ y $\nu_8;\beta(CCN)\ E$.

Hemos estudiado juntas estas dos vibraciones debido a que por la gran masa de los cloros respecto del resto de la molécula, es decir el tramo lineal CCN, el efecto producido por la vibración de rocking o balanceo del grupo Cl_3C produce necesariamente la deformación del esqueleto fuera del eje, según hemos esquematizado en la Figura 23. Por lo tanto es de esperar que ambas aparezcan a muy bajas frecuencias y relativamente próximas entre sí por cuanto que significan deformaciones parecidas de la molécula.

Hemos identificado ambas vibraciones asignándolas a las dos bandas intensas que quedan por asignar a baja frecuencia como puede verse en la Figura 26, respectivamente a 155 y 182 cm^{-1}, en el espectro del $Cl_3CC^{14}N$. Ya que esencialmente representan una deformación de todo el esqueleto de la molécula parece razonable utilizar para su denominación en vez de $r(Cl_3C)$ o $\beta(CCN)$, un símbolo común para ambas del tipo γ_N. Así pues hemos denominado con el símbolo γ_{N1} E a la vibración que aparece a 155 cm^{-1} y con el símbolo γ_{N2} E a la que se registra a 182 cm^{-1}. De estas dos vibraciones, sólo se registra en el Raman una única línea a 163 cm^{-1} de la línea excitatriz, cerca del límite del espectrógrafo utilizado (40), y que posiblemente debe contener a ambas.

Sobretonos, bandas combinación y bandas diferencia.

La identificación del resto de las bandas que aparecen en el espectro de la muestra líquida se ha realizado de la siguiente manera:

La banda débil que aparece a 532 cm^{-1} en el tricloroacetonitrilo normal ha sido asignada como el primer sobretono de la vibración fundamental $\nu_6; \delta_{as}(Cl_3C)$ E; esa misma banda aparece en el compuesto marcado con ^{15}N a 528 cm^{-1} lo que equivale a un desplazamiento isotópico de 4 cm^{-1}, confirmándose la apreciación de que el fundamental ν_6 también debe desplazarse unos 2 cm^{-1} por la sustitución isotópica. Esta banda correspondiente a $2\nu_6$, tendrá de simetría resultante A_1+E, como corresponde al primer sobretono de una vibración fundamental de tipo E.

A 977'1 cm^{-1} aparece una banda muy intensa que en un principio nos indujo a pensar en la posibilidad de que se tratara de un fundamental; dicha banda ha sido asignada al primer sobretono de la vibración fundamental ν_4;ν(C-C) A_1; el valor teórico que corresponde al doble de la frecuencia de la ν_4 es de 988'4 cm^{-1} explicándose la diferencia por efecto de la anarmonicidad. En el $Cl_3CC^{15}N$ la banda se mide a 974 cm^{-1} con un desplazamiento isotópico de 3'1 cm^{-1} lo que corresponde casi al doble del desplazamiento del fundamental. La especie de simetría para la $2\nu_4$ será A_1 como corresponde al primer sobretono de una vibración no degenerada.

A 1578 cm^{-1} se registra una banda de intensidad media que ha sido asignada al primer sobretono de la vibración fundamental ν_5;$\nu_{as}(Cl_3C)$, por tanto esta banda será la correspondiente a $2\nu_5$ y pertenecerá a las especies de simetría A_1+E . En el $Cl_3CC^{15}N$ también aparece a 1578 cm^{-1}, es decir con un desplazamiento isotópico aparentemente nulo , lo que confirma la asignación realizada para el fundamental ν_5, que se mide a 789 cm^{-1} y que tampoco sufre desplazamiento aparente. El valor teórico, coincide también con el medido experimentalmente esto es, el doble de la frecuencia del fundamental.

En cuanto a bandas combinación y bandas diferencia la asignación ha resultado un poco más difícil pues en algunos casos según se ve a continuación individualmente, es algo complicada la combinación buscada para la asignación; en todo caso nos hemosauxi-

liado principalmente de los desplazamientos isotópicos observados.

A 486 cm^{-1} se registra un hombro que en el tricloroacetonitrilo-^{15}N aparece a 482 cm^{-1} lo que aquivale a un desplazamiento isotópico de 4 cm^{-1}. La forma y posición de esta banda nos induce a asignarla como la banda caliente de la vibración fundamental ν_4, de tensión (C-C), de simetría A_1. Por tanto esta banda ha sido asignada a $2\nu_4 - \nu_4$.

La banda débil de 710 cm^{-1} en el $Cl_3CC^{14}N$ y de 708 cm^{-1} en el $Cl_3CC^{15}N$, con desplazamiento de 2 cm^{-1}, ha sido asignada a la combinación $(\nu_6 + \nu_5) - 2\gamma_{N1}$ cuya frecuencia calculada, sería de 719'3 cm^{-1} explicándose la desviación entre este valor y el experimental por la anarmonicidad de las vibraciones. Esta transición entre los niveles indicados tendría en total cinco componentes, dos paralelas y tres perpendiculares como corresponde a una transición entre los estados resultantes de E^2; es decir se comporta como una banda $2A_1 + 3E$. En la Figura 27 pueden verse esquemáticamente las transiciones posibles en el espectro de absorción.

A 748 cm^{-1} en el espectro del compuesto normal se observa un hombro que se desplaza 4 cm^{-1} por la sustitución isotópica. Su asignación se ha hecho como la suma entre la frecuencia de la vibración fundamental $\nu_6; \delta_{as}(Cl_3C)$ E con la correspondiente a la banda caliente de la ν_4 que ya ha sido medida y asignada anteriormente, lo que en definitiva nos daría $\nu_6 + 2\nu_4 - \nu_4$.

No obstante, la transición implicada no es una banda suma, sino una banda diferencia entre el nivel $\nu_6 + 2\nu_4$ de simetría E y el nivel ν_4 de simetría A_1, por lo que se trata de una banda perpendicular de simetría E. El valor calculado sería de 750 cm^{-1} muy próximo al valor experimental, lo que junto con los desplazamientos isotópicos confirma la asignación realizada.

A 868 cm^{-1} aparece una banda también débil que se desplaza 2 cm^{-1} al hacer la sustitución isotópica; la asignación propuesta ha sido $(\nu_6 + \nu_5) - \gamma_{N1}$ es decir se trata de una transición entre el nivel $\nu_6 + \nu_5$ de simetría A_1+E y el nivel γ_{N1} de simetría E , lo que da en total tres componentes, una paralela y dos perpendiculares como puede verse también explícitamente en la Figura 27, comportándose por tanto como una banda A_1+2E. El valor calculado para esta diferencia es de 874'3 cm^{-1} , valor también próximo al experimental, habida cuenta de la anarmonicidad; de las vibraciones y que junto con el desplazamiento isotópico apoya la asignación propuesta.

A 1029'3 cm^{-1} se registra una banda muy intensa que al igual que ocurrió en el caso de la de 977'1 cm^{-1} nos indujo a pensar que se trataba de un fundamental, posiblemente el correspondiente a ν_5 desechando esta posibilidad por ser demasiado alta esta frecuencia para una vibración de tensión C-Cl.Nosotros hemos asignado esta banda a la combinación $\nu_5 + \nu_6$ de simetría A_1+E; el valor teórico de dicha combinación sería de 1053 cm^{-1} , con unos 23 cm^{-1} de anarmonicidad. El desplazamiento de esta banda es de 5'3 cm^{-1} pues en el espectro de la molécula marcada con ^{15}N se mide a 1024 cm^{-1}.

Por su parte, la banda de 1270 cm^{-1} del espectro del $Cl_3CC^{14}N$, de intensidad media , que se registra en el espectro del compuesto isotópico a 1267 cm^{-1}, es decir con un desplazamiento isotópico de 3 cm^{-1} , ha sido asignada a la combinación de los fundamentales $\nu_5 + \nu_4$, que sería de simetría E. El valor teórico se puede calcular como 1283 cm^{-1} próximo al experimental habida cuenta de la anarmonicidad, y el desplazamiento isotópico aunque es un poco superior al calculado puede sin dificultad aceptarse como dentro del error experimental dada la forma de dicha banda combinación por lo que parece razonable la asignación llevada a cabo para élla.

A 1816 cm^{-1} en el espectro del compuesto normal, se observa una banda de intensidad media que aparece a 1814 cm^{-1} en el espectro de la molécula marcada, lo que equivale a un desplazamiento isotópico de 2 cm^{-1}. Se ha asignado dicha banda a la combinación $(\nu_6 + \nu_5) + \nu_5$; teniendo en cuenta que la $\nu_6 + \nu_5$ ya daba un valor de 1029'3 cm^{-1} la frecuencia teórica calculada para esta combinación sería de 1818'3 cm^{-1} que concuerda muy bien con el valor experimental. El estado implicado en esta transición es de simetría A_1+A_2+E pero , como las transiciones desde el estado fundamental a uno de simetría A_2 están prohibidas en la simetría C_{3v} tanto en el Raman como en el infrarrojo, nos queda que la banda citada tendrá sólo una componente paralela y una perpendicular, es decir se comporta como de simetría A_1+E exclusivamente.

La banda débil que aparece a 2085 cm^{-1} en el espectro de la molécula normal, tiene un desplazamiento isotópico de 27 cm^{-1} pues en el registro del compuesto marcado se mide a 2058 cm^{-1}. A la vista del desplazamiento, forzosamente debe ir implicada la vibración fundamental ν_2 que es la que sufre un desplazamiento de ese orden de magnitud. La asignación realizada por nosotros para esta banda corresponde a la combinación $(\nu_2+\nu_4) - \nu_1$, de especie A_1; ambos términos han sido identificados en el registro a 2735 cm^{-1} y 648 cm^{-1} respectivamente cuya diferencia es de 2087 cm^{-1}, que dentro del error experimental es la frecuencia exacta como corresponde a una banda diferencia.

A 2190 cm^{-1} aparece otra banda débil que se desplaza 25 cm^{-1} hacia más baja frecuencia en el $Cl_3CC^{15}N$ midiéndose por tanto a 2160 cm^{-1}. Por las mismas consideraciones anteriores, estará implicada la ν_2 en la combinación y nosotros la hemos asignado a la combinación $\nu_2 + 2\nu_4 - (\nu_5 + \nu_6)$ que será de tipo $A_1 + E$. El valor teórico de dicha combinación es de 2197,8 cm^{-1} explicándose también la diferencia con respecto al valor experimental por la anarmonicidad de las vibraciones.

A 2400cm^{-1} aparece una banda de intensidad media que según el desplazamiento que sufre por la sustitución isotópica (35 cm^{-1}, pues en el compuesto marcado se registra a 2365 cm^{-1}), debe implicar también al fundamental ν_2. La hemos asignado a la banda suma $\nu_2 + \gamma_{N1}$, combinación que daría un valor teórico de 2405 cm^{-1} perfectamente de acuerdo con el valor experimental dado para nuestra asignación; esta banda tiene de especie de simetría

resultante la de tipo E.

La banda de 2735 cm^{-1} de intensidad débil ha sido asignada como $\nu_2 + \nu_4$. Para dicha asignación nos hemos basado en el desplazamiento que sufre esta banda por efecto isotópico; en el espectro del $Cl_3CC^{15}N$ aparece a una frecuencia de 2705 cm^{-1} lo que equivale a un desplazamiento de 30 cm^{-1}, confirmando que una de las vibraciones que toman parte en la combinación es la ν_2, y por lo tanto la otra casi obligadamente ha de ser la ν_4, ya que el valor teórico de la suma de las frecuencias es de 2744,2 cm^{-1} que es perfectamente concordante con el valor medido experimentalmente. Esta vibración será de simetría A_1.

A 2990 cm^{-1} se registra una banda de intensidad media en el espectro del compuesto normal y no sufre aparentemente ningún desplazamiento isotópico, por lo que debe implicar nada más que vibraciones que no sufran a su vez ningún desplazamiento. Hemos hecho la asignación $3\nu_5 + \nu_4 + \gamma_{N1}$, en una combinación de este tipo las desviaciones respecto del valor teórico son mayores que en el caso de combinaciones más sencillas ya que la anarmonicidad de las vibraciones puede llegar a influir bastante, así en este caso el valor calculado a partir de las componentes de la combinación es de 3016,2 cm^{-1}, con una desviación por tanto de unos 26 cm^{-1} muy aceptable de todos modos. La simetría de esta combinación sería A_1 + 3E es decir una componente paralela y tres perpendiculares, ya que se trata de un estado E^3xA_1XE.

b.- Aplicación de la regla isotópica de Teller y Redlich.

Para aplicar la regla isotópica del producto,de Teller y Redlich, hemos adoptado una estructura como la de la Figura 5, partiendo para el cálculo de los momentos de inercia de los datos estructurales de Jenkins, Kenney y Sugden (10) y de los de Livingstone, Page y Rao (42) Los parámetros moleculares seleccionados a partir de los mismos han sido:

C-Cl	= 1'767 Å	CCCl	= 109°30´
C-C	= 1'460 Å	ClCCl	= 109°30´
C≡N	= 1'155 Å		

el valor del ángulo ClCCl corresponde al de una estructura tetraédrica en torno al átomo de carbono del grupo Cl_3C. Para el cálculo del centro de masas de la molécula, al igual que hicimos para el caso del CH_3CN hemos situado el átomo de carbono del grupo Cl_3C en el origen de coordenadas, coincidiendo el eje z con el eje C-C y los ejes x e y de manera que uno de los átomos de cloro quede sobre uno de los planos xz o yz.

Como en el caso del acetonitrilo, al tener la misma simetría el centro de masas se encontrará sobre el eje z, por lo que utilizamos sólo la expresión:

$$Z = \sum_i m_i z_i / M$$

en donde M es el peso molecular y m_i cada uno de los pesos atómicos. Las coordenadas del centro de masas para la molécula normal son :

$$(X_o, y_o, z_o) = (0'000,\ 0'000,\ -0'060)\ \text{Å}$$

y las coordenadas para la molécula isotópica son:

$$(x_o^i, y_o^i, z_o^i) = (0'000,\ 0'000,\ -0'042)\ \text{Å}$$

Al igual que en la molécula del acetonitrilo, tendremos un elipsoide de inercia de revolución en donde $I_x = I_y$ pero ahora I_z será el mayor debido al elevado peso de los tres cloros, por lo que se tratará de un elipsoide oblato o lentiforme. Como el átomo de nitrógeno se encuentra situado en el eje z, el momento de inercia I_z, que no depende más que de las coordenadas y las masas de los átomos que se encuentran fuera del eje z, no se verá afectado por la sustitución isotópica por lo que tendrá el mismo valor para ambas especies isotopómeras.

Una vez referidas al centro de masas las coordenadas de todos los átomos de la moléculay dado que los ejes cartesianos utilizados ya coinciden con los del elipsoide de inercia, las fórmulas empleadas para el cálculo de los momentos de inercia principales son las mismas que las utilizadas para el acetonitrilo, (ver pág.57).Los valores obtenidos para la especie normal y la isotópica son respectivamente:

I_x = 157'844 u.a.m.Å^2 $\quad$ I_x^i = 164'951 u.a.m.Å^2

I_y = 157'844 " $\quad$ I_y^i = 164'951 "

I_z = 295'471 " $\quad$ I_z^i = 295'471 "

Como se observa de los resultados obtenidos vemos que hay dos momentos de inercia iguales en cada molécula y que dichos momentos I_x e I_y son mayores en el caso de la molécula sustituída con ^{15}N; el momento I_z, mayor que los dos anteriores, se mantiene constante en ambas moléculas.

Los productos isotópicos teóricos se han calculado de acuerdo con la fórmula de Teller y Redlich (ver pág. 58). Haciendo el mismo tipo de cálculos que hicimos para los tipos de simetría A_1 y E de las vibraciones fundamentales del acetonitrilo, se han obtenido los siguientes valores:

Para la especie de simetría A_1, el valor teórico para el producto isotópico es el siguiente:

$$\prod_i \omega_i^i/\omega_i = \sqrt{\frac{14}{15} \cdot \frac{145'5}{144'5}} = 0'970$$

Como ya hemos indicado en la discusión de los resultados experimentales, la vibración $\nu_3;\delta_s(Cl_3C)$ A_1 la hemos asignado basándonos en la regla del producto isotópico considerando como moléculas isotópicas al acetonitrilo y tricloroacetonitrilo; los cálculos realizados para éllo fueron los siguientes:

$$\prod_i \omega_i^i/\omega_i = \frac{\Pi\ (Cl_3CCN)}{\Pi\ (CH_3CN)} = \sqrt{\frac{1}{35'5^2} \cdot \frac{144'5}{41}} = 0'053$$

Una vez obtenido el valor teórico bastará sustituir los valores de las frecuencias de las vibraciones asignadas en la expresión del producto experimental excepto el correspondiente a la $\nu_3;\delta_s(Cl_3C)\ A_1$ del tricloroacetonitrilo. En el registro del espectro en la zona de baja frecuencia, nos aparece una banda a 320 cm^{-1} a la ν_3 del tricloroacetonitrilo .Para cerciorarnos sustituímos en la expresión del producto experimental para comparar el resultado obtenido con el teórico:

$$\prod_i \nu_i^i/\nu_i = \frac{648.2250.320.494'2}{1378.2256.2945.918} = 0'027$$

La aproximación es suficiente dentro del orden de magnitud teniendo en cuenta que al considerar como isotópicas las moléculas de CH_3CN y Cl_3CCN es considerar que el campo de fuerzas no varía, cosa que estrictamente no es así, por lo que sólo hay que esperar resultados más o menos orientativos; basados en esto asignamos la $\nu_3;\delta_s(Cl_3C)\ A_1$ a la banda de 320 cm^{-1}.

Para el $Cl_3CC^{15}N$ calculamos teóricamente el valor que corresponde a esta misma vibración, para éllo hacemos ahora uso estricto de la regla isotópica del producto de Teller y Redlich teniendo en cuenta las dos moléculas isotópicas $Cl_3CC^{14}N$ y $Cl_3CC^{15}N$. Como el producto teórico ya lo calculamos, hacemos la comparación entre él y el experimental a falta de la asignación que buscamos;los cálculos conducen al siguiente valor:

$$\prod_i \nu_i^i/\nu_i = \frac{646.2220.x.493}{648.2250.320.494'2} = 0'970$$

Despejando la frecuencia x de la vibración ν_3 resulta x = 316'4 cm^{-1}. Por lo tanto se puede hacer la asignación de la vibración $\nu_3;\delta_s(Cl_3C)$ A_1 del $Cl_3CC^{15}N$ a 316'4 cm^{-1}, valor caclculado teóricamente dentro de la aproximación de suponer armónicas las vibraciones.

Para la especie de simetría E, el valor del producto teórico haciendo el mismo tipo de cálculos que en el acetonitrilo es el siguiente:

$$\prod_i \omega_i^i/\omega_i = \sqrt{\frac{14}{15}\cdot\frac{145'5}{144'5}\cdot\frac{164'951}{157'844}} = 0'991$$

El producto isotópico experimental $\prod_i \nu_i^i/\nu_i$ no ha sido posible calcularlo pues no hay datos referentes a ν_7 y ν_8 (γ_{N1} y γ_{N2} respectivamente) para el $Cl_3CC^{15}N$ y tampoco hemos obtenido otro tipo de información a partir de sobretonos o combinaciones.

c.- Asignaciones de las bandas observadas.

El resumen de las asignaciones realizadas de las bandas correspondientes tanto a las vibraciones fundamentales como a sobretonos, bandas combinación y bandas diferencia se encuentra tabulado en las Tablas XXI y XXII respectivamente.

TABLA XXI.- Resumen de las asignaciones realizadas de las vibraciones fundamentales del CCl_3CN líquido.(†)

Nº de vibración	Tipo de vibración		$\nu(cm^{-1})$
ν_1	$\nu_s(CCl_3)$	A_1	648
ν_2	$\nu(C\equiv N)$	A_1	2250
ν_3	$\delta_s(CCl_3)$	A_1	320
ν_4	$\nu(C-C)$	A_1	494'2
ν_5	$\nu_{as}(CCl_3)$	E	789
ν_6	$\delta_{as}(CCl_3)$	E	264
ν_7	γ_{N_1}	E	155
ν_8	γ_{N_2}	E	182

(†). Los datos de las frecuencias están referidos al $CCl_3C^{14}N$.

TABLA XXII .- Resumen de las asignaciones de los sobretonos, bandas combinación y bandas diferencia del Cl_3CCN líquido (†).

$\nu(cm^{-1})$	Asignación	$\nu(cm^{-1})$	Asignación
532	$2\nu_6$; A_1+ E	710	$\nu_6+\nu_5-2\gamma_{N1}$; $2A_1$+ 3E
977'1	$2\nu_4$; A_1	748	$\nu_6+2\nu_4-\nu_4$; E
1578	$2\nu_5$; A_1+ E	868	$\nu_6+\nu_5-\gamma_{N1}$; A_1+ 2E
1029'3	$\nu_5+\nu_6$; A_1+ E	2085	$\nu_2+\nu_4-\nu_1$; A_1
1270	$\nu_5+\nu_4$; E	2190	$\nu_2+2\nu_4-(\nu_5+\nu_6)$; A_1+ E
2400	$\nu_2+\gamma_{N1}$; E	2990	$3\nu_5+\nu_4+\gamma_{N1}$; A_1+ 3E
2735	$\nu_2+\nu_4$; A_1	486	$2\nu_4-\nu_4$; A_1
1816	$\nu_6+\nu_5+\nu_5$; A_1+ E		

(†).- Los datos de las frecuencias están referidos al $Cl_3CC^{14}N$.

III. B. ESPECTRO INFRARROJO DE LA TRICLOROACETAMIDA.

Hemos considerado conveniente estudiar la molécula de tricloroacetamida por ser un paso intermedio en la obtención del tricloroacetonitrilo y por su analogía con la molécula de acetamida (a su vez paso intermedio para la síntesis del acetonitrilo) ya estudiada por Arenas y Parellada (43) que realizaron asignaciones tanto en $CH_3CO^{14}NH_2$ como en la correspondiente molécula isotópica $CH_3CO^{15}NH_2$.

Dadas las semejanzas anteriormente expuestas, es de esperar que en esta molécula encontremos algunas vibraciones de esqueleto parecidas a las del tricloroacetonitrilo,vibraciones que variarán poco de una molécula a otra dado que se mantiene el grupo $C'CCl_3$; por otra parte, son de esperar también las vibraciones características del grupo amida que se encontraron en la acetamida con la variación lógica que supone el haber sustituído los tres hidrógenos del grupo CH_3 por tres cloros, lo que supone un grupo CCl_3 mucho más pesado, que tendrá su influencia en las vibraciones como ya ocurrió en el caso del CCl_3CN respecto al CH_3CN.

Con esta perspectiva, hemos realizado en el presente trabajo las asignaciones tanto de vibraciones fundamentales como de sobretonos y bandas combinación y diferencia -

para la molécula normal y para la isotópica (marcada con ^{15}N), asignaciones que quedarán expuestas en la parte correspondiente a la discusión e interpretación de los resultados experimentales.

En cuanto a la estructura de la molécula, hasta la última revisión bibliográfica no se conocen datos de difracción de electrones ni de rayos X referentes a esta molécula, pero -- puesto que cristaliza en el mismo tipo de agujas blancas que la acetamida, hemos aventurado una estructura análoga para el sólido.

Mido (44), supone para la tricloroacetamida, al igual que otros autores para la acetamida, la formación de enlaces por puentes de hidrógeno originando cadenas según se ve en la Figura 28, lo que soporta la similitud de estructura entre ambas moléculas. En el mismo trabajo realiza algunas asignaciones para las vibraciones de la tricloroacetamida pero sin llegar a identificarlas completamente.

Senti y Harker (45), determinaron la estructura geométrica de la molécula de acetamida, por difracción de rayos X en el sólido trigonal, encontrando una estructura formada por moléculas planas asociadas formando anillos de 6 moléculas; en cada celdilla unidad hay 18 moléculas de CH_3CONH_2.

Kimura y Aoki (46) determinaron las dimensiones de la molécula gaseosa (CH_3CONH_2), por difracción de electrones, encontrando que los átomos C'CON están en el mismo plano, dato que puede ser válido para la tricloroacetamida. La posición de los átomos de hidrógeno del NH_2, no ha sido expresamente determinada; sin embargo, puede pensarse que al menos en el sólido sean coplanarios con el resto de la molécula; por ejemplo, los estudios de Corey y col. (47-50) sobre proteínas, han demostrado la coplanaridad de los sustituyentes en el nitrógeno, con los átomos OCN, y el trabajo de Kurland y Wilson (51), ha probado que los hidrógenos de la formamida en el sólido son coplanarios con los átomos OCN.

Supuesto pues, con estas pruebas, que los hidrógenos del grupo NH_2 son coplanares con los átomos OCN, para decidir sobre la simetría de la molécula, es preciso confirmar en lo posible la orientación del grupo CCl_3 respecto del resto de la molécula; nosotros, al igual que en la orientación del CH_3 en la acetamida (43), hemos supuesto que la orientación del radical CCl_3 respecto del plano C'-$CONH_2$ es tal, que uno de sus cloros se encuentra en él, aceptando esta orientación como más probable.

Las posibles conformaciones del grupo CCl_3 con respecto al plano formado por los átomos C'$CONH_2$ pueden verse en

la Figura 29. La simetría pues de las vibraciones de la tricloroacetamida y la asignación de los fundamentales, son distintas en cada caso. Si la molécula tiene la geometría de la Fig.29-I, pertenecerá la grupo puntual de simetría C_1, no -- existiendo ningún elemento de simetría; entonces aparecerían 3N - 6 = 21 vibraciones de la clase A que es la única existente, activas tanto en Raman como en infrarrojo.

Con la simetría de la Fig.29-II, la molécula tiene un plano de simetría que contiene a uno de los cloros del CCl_3 y pertenece al grupo puntual de simetría C_s cuyas características, número de vibraciones y actividad, se resumen en la Tabla XXIII según la nimenclatura de Herzberg (12). La estructura total, queda con los ejes orientados según indica la Figura 30.

Tabla XXIII. Tabla de caracteres del grupo puntual C_s

C_s	E	$\sigma(xy)$		
A'	+1	+1	T_x, T_y, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
A''	+1	-1	T_z, R_x, R_y	yz, xz

El número de vibraciones que pertenecen a cada especie de simetría será:

$$A' : \quad 3m + 2m_o - 3$$

$$A'': \quad 3m + m_o - 3$$

donde la serie de núcleos equivalentes son $m_o = 7$ en el plano - xy, y m= 1 fuera del mismo, por lo que las 3N -6 = 21 vibraciones fundamentales se distribuyen como 14 A' + 7 A".

Para clasificar las vibraciones normales del CCl_3 dentro de estos dos únicos tipos de simetría, consideraremos - primeramente el conjunto C'-CCl_3 como perteneciente al grupo - puntual C_{3v}, que al entrar a formar parte de la molécula de tricloroacetamida ve reducida su simetría hasta C_s, conservándose los elementos de simetría en la forma σ (v) $\longrightarrow$ σ (xy). Las características del grupo C_{3v}, número de vibraciones y actividad de las mismas, puede verse en las Tablas II y III ya expuestas en la parte correspondiente a los nitrilos.

Al ser considerado dentro de la molécula de tri-- cloroacetamida, el plano σ_v(xz) pasa a ser el σ (xy), (Figura 29-II), y las especies de simetría del grupo C_{3v} se ramifican al descender en simetría según la siguiente tabla, (ref. 58, pág. 237) :

C_{3v}	A_1	A_2	E
C_s	A'	A''	A'+ A''

Es decir, cada pareja de tipo E da lugar a una vibración A' y a otra A''. Según ésto, podemos clasificar las vibraciones normales de la tricloroacetamida tal como se ven en la Figura 31, representadas de forma aproximada.

El espectro infrerrojo dependerá de cuál sea la conformación de la molécula, especialmente las bandas de absorción originadas por el radical CCl_3. Esto podrá verse principalmente en estado sólido en el que se supone que sólo cristaliza la molécula en una de las conformaciones posibles, en tanto que en disolución es posible que pueda existir más de un conformómero, aunque existe predominio de uno que puede ser,o no, el que existe en la red cristalina (52).

A continuación, expondremos la descripción de las asignaciones realizadas para las bandas del espectro infrarrojo de la tricloroacetamida.

a) Discusión de los resultados experimentales

Los resultados de las asignaciones realizadas tanto a las vibraciones fundamentales como a sobretonos y bandas combinación y diferencia se han clasificado para su discusión de la siguiente forma:

Zona de 3.000 cm^{-1}.

En esta región se encuentran las bandas debidas a vibraciones de tensión N-H. Las dos vibraciones ν_1: $\nu_{as}(NH_2)A'$ y ν_2: $\nu_s(NH_2)$ A' de la tricloroacetamida sólida, han sido asignadas a las dos bandas más fuertes del espectro infrarrojo en esta zona (Figura 32), situadas a 3.375 cm^{-1} y 3.244 cm^{-1} respectivamente. El efecto isotópico mostrado por éllas es mayor en la ν_1 (9 cm^{-1}, pues se mide a 3.366 cm^{-1} en la molécula - marcada) que en la ν_2 (6 cm^{-1}, pues se registra a 3.238 cm^{-1} en la $CCl_3CO^{15}NH_2$), según se ve en la Tabla de desplazamientos (Tabla XXIV). Este fenómeno es común a las amidas primarias sustituídas con ^{15}N como se ve en el trabajo de Arenas y Parellada (43), que para la ν_1 de la acetamida tienen una asignación realizada a 3.374,2 cm^{-1}, valor muy próximo al asignado por nosotros para la tricloroacetamida.

TABLA XXIV.- Resumen de las frecuencias y desplazamientos isotópicos en las bandas del espectro infrarrojo de la tricloroacetamida.

I	$\nu(cm^{-1})(^{14}N)$	$\nu(cm^{-1})(^{15}N)$	$\Delta\nu(cm^{-1})$	$\nu^{14}N/\nu^{15}N$	Asignación
s	126				ν_{11} y ν_{17} ; A' y A'' / $r_s(Cl_3C)$ y $r_{as}(Cl_3)$
s	220				ν_7 y ν_{16}; A' y A'' / $\delta_s'(Cl_3C)$ y $\delta_{as}(Cl_3C)$
s	290				ν_9;$\delta_s(Cl_3C)$ A_1
sh	428	426	-2	1'004	$2\nu_{14} - \nu_{14}$; A'
m	440	438	-2	1'004	ν_{14};r(OCN) A'
s	616	612	-4	1'006	ν_4;$\nu_s(Cl_3C)$ A'
s	648	642	-6	1'009	ν_{13};δ(OCN) A'
w	666	664	-2	1'003	ν_{19};$\omega(NH_2)$ A''
s	750	746	-4	1'005	ν_{21};γ(OCN) A''
sb	824	820	-4	$1'004_8$	$2\nu_{15}-\nu_{15}$ ó $2\nu_3 - \nu_3$;A'' ó A'

TABLA XXIV.-(Continuación).

I	$\nu(cm^{-1})(^{14}N)$	$\nu(cm^{-1})(^{15}N)$	$\Delta\nu(cm^{-1})$	$\nu^{14}N/\nu^{15}N$	Asignación
vs	834	828	-6	1'007	ν_3 y ν_{15}; A' y A'' $\{$ $\nu_s'(Cl_3C)$ y $\nu_{as}(Cl_3C)$
m	930	924	-6	1'006	ν_{12};ν_s(CCN) A'
s	1110	1098	-12	1'011	ν_{10};r(NH_2) A'
m	1354	1346	-8	1'006	$\nu_4 + \nu_{21}$; A''
s	1384	1374	-10	1'007	ν_8;ν_{as}(CCN) A'
s	1618	1610	-8	1'005	Banda II; A'
vs	1696	1690	-6	1'003	Banda I ; A'
sh	1738	1730	-8	$1'004_6$	$\nu_3+\nu_{12}$; A' ó $\nu_{15}+\nu_{12}$;A''
w	2795	2785	-10	$1'003_5$	Banda I + ν_{10}; A'
s	3184	3176	-8	$1'002_5$	2xBanda II; A'
vs	3244	3238	-6	1'002	ν_2;ν_s(NH_2) A'
s	3320	3309	-11	1'003	Banda I + Banda II;A'
vs	3375	3366	-9	1'002	ν_1;ν_{as}(NH_2) A'

En esta misma zona, alternando con las dos bandas asignadas anteriormente, se registran otra dos más débiles a 3.320 cm^{-1} y 3.184 cm^{-1} en la molécula normal, y a -- 3.309 cm^{-1} y 3.176 cm^{-1} en la isotópica, con unos desplazamientos respectivos de 11 cm^{-1} y 8 cm^{-1}. Estos picos sobrantes, serán debidos a combinaciones o armónicos de la zona de 1.600 cm^{-1}, reforzados en su intensidad por resonancia Fermi con las vibraciones fundamentales de tensión N-H, lo mismo que en el caso de otros compuestos análogos (53-57). La asignación no es segura, porque a causa de la resonancia se encuentran desplazados de sus posiciones originales y no es posible correlacionarlos con los componentes fundamentales; como asignación probable tenemos para el primero, la combinación I+II, y para el segundo, 2xII, todas éllas de simetría A' como la ν_1 y la ν_2.

Vibraciones con acoplamientos típicos de amida.

Las bandas I y II de amida primaria, han de encontrarse en la zona de 1.600 cm^{-1} y en éllas participarán fundamentalmente la tensión del enlace C=O y la deformación de tijera del NH_2. La de tensión C-N en la banda I participa por lo general muy poco (14).

En el espectro del sólido (Figura 32), se registra una banda muy intensa a 1.696 cm^{-1} en la $CCl_3CO^{14}NH_2$, y en la molécula marcada con ^{15}N se registra a 1.690 cm^{-1}, lo que equivale a un desplazamiento isotópico de 6 cm^{-1}. La magnitud de este desplazamiento parece indicar que exista una fuerte participación de una vibración en la que intervenga el átomo de nitrógeno, que en principio podrían ser las $\nu(C\equiv N)$ o $\delta(NH_2)$ (58), aunque la participación de la primera debe ser menos probable como indica Arenas (59).

La banda que aparece a 1.618 cm^{-1} muestra un desplazamiento isotópico de 8 cm^{-1} pues en la tricloroacetamida-^{15}N se registra a 1.610 cm^{-1} Este desplazamiento isotópico es ligeramente superior al de la banda que hemos asignado como banda I de amida. Esto indica que ambas bandas discutidas, por ser sensibles a la sustitución isotópica, participan de la vibración de deformación de NH_2. En la primera, de 1.696 cm^{-1}, algo menos sensible y más intensa, debe ser la vibración de tensión C=O la que predomine, asignándola nosotros como banda I, mientras que en la segunda, ligeramente más sensible pero menos intensa, participará más la $\delta(NH_2)$ y la asignamos como banda II. No obstante, estas dos vibraciones participarán en casi igual proporción en ambas bandas, ya que el desplazamiento isotópico es similar en - éllas.

Suzuki (58) y Spinner (60), sugirieron el acoplamiento de las vibraciones $\nu(C\equiv N)$ y $\nu(C'-C)$ dando lugar a dos movimien

tos, uno de tensión asimétrica y otro de tensión simétrica C'CN respectivamente. Las bandas que aparecen a 1.384 cm^{-1} y 930 cm^{-1} en el registro del sólido (Figura 32), son sensibles a la sustitución isotópica de modo notorio; así, la de 1.384 cm^{-1} aparece en el registro de la molécula marcada con ^{15}N a 1.374 cm^{-1} con un desplazamiento de unos 10 cm^{-1}, y la de 930 cm^{-1} se mide en la $CCl_3CO^{15}NH_2$ a 924 cm^{-1}, o sea que está desplazada 6 cm^{-1} respecto a la de la molécula normal, según se indica en la tabla de datos experimentale (Tabla XXIV). El hecho de que presenten este efecto de desplazamiento por la sustitución isotópica indica que en ambas hay participación de una vibración en la que interviene el átomo de nitrógeno, con lo que, de acuerdo con ésto, asignamos la banda de 1.384 cm^{-1} a la vibración ν_8: ν_{as}(C'CN) A' y la de 930 cm^{-1} a la ν_{12}: ν_s(C'CN) A'.

Dado que la sensibilidad es tanto mayor cuanto mayor sea la amplitud de la vibración, la cual depende de la forma de la misma, es lógico que la vibración de tensión simétrica de -- C'CN sea más sensible que la de tensión asimétrica, teniendo en cuenta que en las vibraciones de esqueleto, las más deformantes son las que tienen menores amplitudes.

Vibraciones de deformación de esqueleto del grupo $-CONH_2$.

Algunos autores (58 y 61), suponen que las dos vibraciones ν_{21}: γ(OCN) y ν_{13}: δ(OCN) aparecen juntas, mientras que en otros casos se han asignado por separado (62). En el caso de la acetamida, Arenas y Parellada (43), asignan estas dos vibraciones a 583'1 cm^{-1} y 570'5 cm^{-1} respectivamente; es decir, muy próximas entre sí. En el presente trabajo, nosotros hemos asignado en el espectro de la tricloroacetamida normal la vibración ν_{21}: γ(OCN) A", a la banda bastante intensa que aparece a 750 cm^{-1}, banda que en la $CCl_3CO^{15}NH_2$ se registra a 746 cm^{-1} lo que muestra un desplazamiento de 4 cm^{-1} por efecto de la sustitución isotópica. La vibración ν_{13}: δ(OCN) A', es de frecuencia bastante estable en las amidas primarias (43 y 63), por lo que la hemos asignado a la banda intensa que se mide a 648 cm^{-1} en el registro de la $CCl_3CO^{14}NH_2$ y que en la tricloroacetamida-^{15}N sufre un desplazamiento de 6 cm^{-1} pues se mide a 642 cm^{-1}. La ν_{21} sería la de deformación fuera del plano y la ν_{13}, la de deformación dentro del plano.

También podemos incluir dentro de este grupo, la vibración fundamental ν_{14}: r(OCN) A' que la hemos asignado a una banda de intensidad media que se registra a 440 cm^{-1}. Dicha banda se desplaza poco por la sustitución isotópica en relación con las anteriores, pues en la molécula marcada con ^{15}N se mide a -

438 cm^{-1}, lo que supone un desplazamiento de 2 cm^{-1}. En la acetamida aparece una banda similar a ésta a 465'9 cm^{-1}, asignada en el trabajo de Arenas y Parellada (43) a la ν_{14}: δ(C'-C) A' que puede ser equivalente a la que acabamos de discutir.

Esta banda, presenta otra componente próxima a élla que se mide a 428 cm^{-1}; como sufre el mismo desplazamiento isotópico que la banda central correspondiente a ν_{14}, (unos 2 cm^{-1}), es de suponer que se trate de la misma vibración que presenta desdoblamiento pero no de dos vibraciones distintas. Probablemente se trate de la correspondiente banda caliente $2\nu_{14}-\nu_{14}$ aunque el sobretono $2\nu_{14}$ no ha podido medirse porque está enmascarado por la banda intensa de 834 cm^{-1}.

Vibraciones de tensión C-Cl.-

Ya en el caso del acetonitrilo hicimos las consideraciones necesarias respecto a la aparición de dos bandas de tensión C-H al estar unido el grupo CH_3 a un grupo con simetría igual o superior a C_{3v} y para el tricloroacetonitrilo también quedaron discutidas estas dos vibraciones. Pero en este caso, el grupo CCl_3 está unido a un grupo anisótropo con simetría inferior al C_{3v} con lo que hay pérdida de degeneración y deberán aparecer tres bandas de absorción debidas a tensión C-Cl.

Teniendo en cuenta el descenso en simetría del grupo C_{3v} al grupo C_s, tendríamos una vibración de tensión simétrica A' procedente de A_1 y otras dos, una pseudosimétrica, $\nu'_s(CCl_3)$ y otra asimétrica $\nu_{as}(CCl_3)$ pertenecientes a A' y A'' respectivamente, provenientes de la correspondiente vibración de tipo E en el caso de simetría superior,(C_{3v} en este caso).

La asignación en el registro del sólido se ha realizado de la siguiente manera: la banda intensa de 616 cm^{-1} ha sido asignada a la vibración ν_4: ν_s(C-Cl) A'; dicha banda sufre un desplazamiento próximo a 4 cm^{-1} en el registro del correspondiente compuesto marcado con ^{15}N, desplazamiento aproximado por la dificultad relativa en medir el máximo de absorción ya que se trata de una banda ancha.

La asignación de las dos siguientes, ν_3:$\nu'_s(CCl_3)$ A' y ν_{15}:$\nu_{as}(CCl_3)$ A'' se ha realizado a la banda intensa que se mide a 834 cm^{-1} y que se desplaza en el registro de la molécula isotópica unos 6 cm^{-1}, midiéndose por lo tanto a 828 cm^{-1}; suponemos que aquí aparecen las dos vibraciones juntas ya que aunque la simetría ha descendido, en realidad, el campo de fuerzas en el radical -CCl_3 debe haberse modificado muy poco, con lo que el desdoblamiento será muy pequeño.

En cuanto a los satélites que la acompañan, la de 824 cm^{-1} puede que sea la banda caliente $2\nu_{15}-\nu_{15}$ o la $2\nu_3-\nu_3$;

el correspondiente sobretono $2\nu_{15}$ o $2\nu_3$ está enmascarado por la banda intensa a 1.696 cm^{-1} que presenta un hombro por la cara de baja frecuencia, cuya medida es muy imprecisa. Por otra parte, los desplazamientos isotópicos un poco diferentes en el fundamental y la banda caliente no deben extrañar teniendo en cuenta que en realidad hay dos vibraciones aquí A´ y A´´ procedentes de E y que estrictamente no tienen por qué tener el mismo efecto isotópico.

Vibraciones de deformación del grupo Cl_3C.

De las vibraciones de deformación del Cl_3C ocurrirá lo mismo que hemos visto para las vibraciones de tensión C-Cl. Es decir, debido a la pérdida de la degeneración por efecto de la simetría, es de esperar la aparición de tres bandas de absorción correspondientes a estas vibraciones; una, la la de A_1 que es la deformación simétrica y que ahora será de especie A´, ésto es la $\delta_s(Cl_3C)$ y otras dos que serán $\delta_s(Cl_3C)$ A´ y $\delta_{as}(Cl_3C)$ A´´ que tendrán su origen en la correspondiente δ_{as} de la especie E en el grupo de simetría superior, aunque no se puede predecir si van a llegar o no a resolverse.

La zona de probable aparición de estas bandas es lógico suponerla por debajo de 400 cm^{-1} como ya ocurrió en el caso del tricloroacetonitrilo. En el registro de baja frecuencia (Fig.33) hemos asignado en orden de aparición la $\nu_9, \delta_s(Cl_3C)$ A´ a la banda intensa de 292 cm^{-1} teniendo en cuenta que el nitrilo

la mostraba a 320 cm^{-1} , y en la banda que aparece sobre los 220 cm^{-1} hemos supuesto reunidas la $\nu_7;\delta_s'(Cl_3C)$ A´ y la $\nu_{16};\delta_{as}(Cl_3C)$ A´´ , no pudiendo realizar una medida exacta para cada una debido a la dificultad de lectura del registro en esta zona.

En el caso de la molécula de acetamida, a partir de las deformaciones del grupo CH_3 es posible obtener datos referentes a la confirmación de la estructura supuesta respecto de la orientación del grupo metilo. Nosotros no podemos hacer otras suposiciones dada la calidad del registro obtenido en la zona que aparecen estas bandas.

Por último, también podemos considerar dentro de este apartado las vibraciones de rocking o balance del Cl_3C. Esta vibración fundamental,única en el grupo C_{3v}, dará lugar en el grupo C_s a dos vibraciones una de especie A´ $r_s(Cl_3C)$ y otra de especie A" ,$r_{as}(Cl_3C)$. En el presente trabajo se han asignado estas vibraciones a la banda intensa que aparece a 126 cm^{-1} no pudiéndose resolver ambas por lo que incluímos en dicha banda de absorción a la $\nu_{11};r_s(Cl_3C)$ A´ y $\nu_{17};r_{as}(Cl_3C)$ A´´. Es lógico puesto que en el nitrilo para esta vibración teníamos la banda de más baja frecuencia, a 155 cm^{-1}.

Para este último grupo estudiado no tenemos datos referentes a desplazamientos isotópicos debido a que no hay precisión suficiente para apreciar desplazamientos de uno o dos cm^{-1} por el aspecto de las bandas que se registran.

Otras vibraciones de deformación del grupo $-CONH_2$.

La vibración ν_{10}; $r(NH_2)A'$ es de esperar que sea bastante sensible a la sustitución isotópica por lo que hemos asignado esta vibración en el registro del espectro del sólido, a la banda intensa que se mide a 1110 cm^{-1}. Esta misma vibración suele aparecer a frecuencias del orden de 1140 cm^{-1} en otros tipos de amidas primarias. Nosotros nos basamos en nuestra asignación en el desplazamiento isotópico considerable (12 cm^{-1}) que sufre la banda en la molécula marcada donde se registra a 1098 cm^{-1} según indica la tabla de desplazamientos (Tabla XXIV).

Quedan por asignar las dos vibraciones fuera del plano ν_{18};$t(NH_2)$ A'' y ν_{19};$w(NH_2)$ A''. La primera de ellas es de esperar encontrarla por similitud con otras amidas primarias sobre los 750 - 790 cm^{-1}. En esta zona del registro aparecen otras bandas más intensas por lo que es posible que la ν_{18} de torsión de NH_2 quede enmascarada dentro de ellas, máxime teniendo en cuenta que la intensidad de la banda en otros espectros infrarrojos de amidas es débil . Esta vibración no debe sufrir desplazamiento isotópico pues no hace que se mueva el átomo de nitrógeno; nosotros no hemos podido asignarla en el presente trabajo por estas razones indicadas.

La ν_{19};$w(NH_2)$ A'' sí es de esperar que se desplace por la sustitución del nitrógeno-14 por 15. Para la asignación de esta vibración nos hemos basado en la similitud que ofrece

con la correspondiente en la benzamida, situada a continuación en orden creciente de frecuencias de una banda intensa y mostrando un aspecto típicamente redondeada(63) ; por su posición y desplazamiento (2 cm^{-1}) hemos asignado esta vibración a la banda de 666 cm^{-1} en el espectro del sólido. Esta vibración de aleteo aparecerá a menor frecuencia que la de torsión que no ha podido identificarse.

Otras vibraciones de deformación de esqueleto.

La vibración ν_{20};t(C-CCl_3) A´´no ha sido posible observarla; debe aparecer a muy baja frecuencia porque es la vibración de torsión en torno a un enlace con poco impedimento estérico, y aunque hemos hecho un registro a baja frecuencia (fig. 33) es difícil realizar en él otras asignaciones que las ya realizadas, correspondientes a las de deformación y balanceo del grupo Cl_3C y que se han discutido en otro apartado.

Sobretonos, bandas combinación y bandas diferencia.

La banda de 824 cm^{-1} ya indicamos anteriormente que ha sido asignada como la banda caliente de la $\nu_{as}(Cl_3C)$ A´´ o $\nu_s'(Cl_3C)$ A´ es decir será la $2\nu_{15} - \nu_{15}$ ó $2\nu_3 - \nu_3$.

La banda de intensidad débil que medimos a 2792 cm^{-1} en el espectro de $Cl_3CCO^{14}NH_2$ y a 2785 cm^{-1} en el de $Cl_3CCO^{15}NH_2$ se ha identificado como la combinación de la banda I de amida con la ν_{10};r(NH_2) A´; el alto desplazamiento que sufre así lo hace suponer, aunque el desplazamiento total no coincida exactamente con el de la combinación sin duda por la dificultad de la medida en la banda débil. Tal combinación resultante dará un tipo de simetría A´ .

La banda débil de 1738 cm^{-1} que es casi un hombro, pero resuelto, de la de 1696 cm^{-1}, tiene un desplazamiento isotópico de 8 cm^{-1} y parece razonable asignarla como 834 + 930. Comoquiera que la primera de estas es la $\nu_{as}(Cl_3C)$ que contiene a la ν_3 A´ y a la ν_{15} A´´, la combinación puede ser $\nu_3 + \nu_{12}$ A´ ó $\nu_{15} + \nu_{12}$ A´´.

Por último, la banda bastante intensa a 1354 cm^{-1} con desplazamiento isotópico de 8 cm^{-1} que aparece como un satélite de la ν_8;ν_{as}(CCN) , puede asignarse como la combinación 616 + 750 cm^{-1} es decir $\nu_4 + \nu_{21}$ de simetría A´´. El resto de las bandas no asinadas en la Tabla XXIV, no han sido factibles de verificar como combinaciones sencillas; posiblemente estén implicadas en algún caso las vibraciones fundamentales de menos de 400 cm^{-1} , para las que las frecuencias medidas son las menos exactas. Como ya indicamos en el apartado correspondiente a la discusión de la zona de 3000 cm^{-1}, las bandas de 3184 cm^{-1} y 3320 cm^{-1}, se asignaron como 2xBanda II, A' y Bandas I+II,A' respectivamente.

b.- Aplicación de la regla isotópica de Teller y Redlich.

Para aplicar la regla isotópica del producto de Teller y Redlich suponemos una estructura geométrica perteneciente al grupo de simetría C_s y con los ejes orientados según indica la Figura 30. Como valores para las distancias y ángulos interatómicos, a falta de datos estructurales, hemos tomado los correspondientes del tricloroacetonitrilo para el grupo Cl_3C'-C y los datos de la acetamida para el grupo -$CONH_2$, o sea,el grupo amida propiamente dicho; los parámetros seleccionados de las referencias (10) y (42) han sido:

C-Cl	= 1'767 Å	N-H	= 1'020 Å
C-C	= 1'460 Å	HNH	= 120°
C=O	= 1'280 Å	OCN = CCO	= 120°
C-N	= 1'380 Å	CCCl	= 109'5°

El cálculo del centro de masas lo realizamos utilizando las mismas fórmulas que para los nitrilos (ver pág.56). Respecto a los ejes, orientados según la Figura 30, el centro de masas de la molécula normal se encuentra en la posición:

$$(x_o, y_o, z_o) = (\ 0'014,\ 0'143,\ 0'000)\ \text{Å}$$

y el de la molécula isotópica en la posición :

$$(x_o^i, y_o^i, z_o^i) = (\ 0'021,\ 0'155,\ 0'000)\ \text{Å}$$

A continuación todas las coordenadas de cada uno de los átomos de la molécula, previamente calculadas para la obtención de la posición del centro de masas, se refirieron a dicha posición para el cálculo de los momentos de inercia; éstos los obtendremos directamente a partir de las fórmulas de la página 57 ; los momentos de inercia referidos al centro de masas para la molécula normal e isotópica calculados fueron los siguientes:

I_x = 355'194 u.a.m.Å^2 $\quad I_x^i$ = 355'218 u.a.m.Å^2

I_y = 340'987 " $\quad I_y^i$ = 340'995 "

I_z = 400'502 " $\quad I_z^i$ = 400'534 "

A continuación construimos el tensor de inercia para ambas moléculas con objeto de calcular los valores propios y los vectores propios en cada caso, en donde el valor de I_z ya calculado será el valor propio de dicho momentos de inercia, puesto que el eje z, perpendicular al plano de simetría σ_{xy} ya es uno de los ejes propios del elipsoide.

Los tensores de inercia para ambas moléculas quedan pues de la forma:

Para la molécula $Cl_3CCO^{14}NH_2$:

$$(I_{\alpha\beta}) = \begin{pmatrix} I_x & -\Sigma m_i x_i y_i & 0 \\ -\Sigma m_i y_i x_i & I_y & 0 \\ 0 & 0 & I_z \end{pmatrix}$$

en donde con los valores ya calculados de I_x, I_y e I_z y además con $-\Sigma m_i x_i y_i = -\Sigma m_i y_i x_i = -5'612$, tenemos:

$$(I_{\alpha\beta}) = \begin{pmatrix} 355'194 & -5'612 & 0'000 \\ -5'612 & 340'987 & 0'000 \\ 0'000 & 0'000 & 400'502 \end{pmatrix}$$

Para la molécula $Cl_3CCO^{15}NH_2$:

Con la misma expresión general para el tensor de inercia y con los valores de I_x^i, I_y^i e I_z^i ya calculados y además con $-\Sigma m_i x_i y_i = -\Sigma m_i y_i x_i = -5'626$, tenemos :

$$(I^i_{\alpha\beta}) = \begin{pmatrix} 355'218 & -5'626 & 0'000 \\ -5'626 & 340'995 & 0'000 \\ 0'000 & 0'000 & 400'534 \end{pmatrix}$$

Como I_z es ya valor propio la ecuación secular se puede factorizar en dos bloques con lo que quedaría para la molécula normal:

$$\begin{vmatrix} 355'194 - \lambda & -5'612 \\ -5'612 & 340'987 - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

que da dos soluciones para λ , $\lambda_1 = 357'143$ y $\lambda_2 = 339'037$.

Estos serán los dos valores propios de los momentos de inercia I_x e I_y; dada la aproximación con los valores obte-- nidos anteriormente es fácil deducir cuál corresponde a cada momento de inercia sin necesidad de recurrir a la obtención de los ejes propios. De cualquier forma y a título de confirmación, podemos definir la ecuación de la recta correspondiente al eje propio para calcular así la pendiente que nos dará el ángulo del eje; como el tensor de inercia para el cálculo de los valores propios es de la forma:

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{12} & a_{22} \end{pmatrix}$$

podemos escribir:

$(a_{11} - \lambda_1)\, x + a_{12}\, y = 0$; el valor de la pendiente sería: $b = (\lambda_1 - a_{11})/a_{12}$; como hemos visto, los valores de λ_1 y a_{11} son muy próximos por lo que la pendiente tiende a cero, es decir, que el ángulo es prácticamente nulo lo que confirma nues- tra elección de los ejes en la estructura geométrica.

Para el segundo valor propio, hacemos un razonamien- to similar, pero ahora, el término diferencia de la pendiente estaría en el denominador y entonces la pendiente tiende a infi- nito con lo que el eje propio coincidiría también casi con la posición en que nosotros habíamos orientado los ejes primitivos.

Para la molécula isotópica, operamos exactamente igual, y el resumen de los valores propios para cada momento de inercia es :

$I_x = 357'143$ u.a.m.Å^2 $\qquad I_x^i = 357'174$ u.a.m.Å^2

$I_y = 339'037$ " $\qquad I_y^i = 339'039$ "

$I_z = 400'502$ " $\qquad I_z^i = 400'534$ "

lo que da un elipsoide de inercia asimétrico.

Los restantes valores necesarios para aplicar la regla del producto son : m = 14 y m^i = 15, masas de los núcleos isotópicos; M = 162'5 y M^i = 163'5, masas de las moléculas normal e isotópica. A partir de éllos y utilizando las fórmulas ya descritas para los nitrilos, podemos calcular los valores teóricos:

<u>Para la especie de simetría A'</u>:

$$\prod_\iota \omega_\iota^i/\omega_\iota = \sqrt{\frac{14}{15}^2 \cdot \frac{163'5}{162'5}^2 \cdot \frac{400'534}{400'502}} = 0'939$$

<u>Para la especie de simetría A''</u>:

$$\prod_\iota \omega_\iota^i/\omega_\iota = \sqrt{\frac{14}{15} \cdot \frac{163'5}{162'5} \cdot \frac{357'174}{357'143} \cdot \frac{339'039}{339'037}} = 0'969$$

Para calcular los valores experimentales, emplearemos los datos de frecuencias asignadas en la Tabla XXV para las vibraciones fundamentales de una y otra especie de simetría.

En el cálculo del producto experimental para la especie de simetría A´ , no disponemos de datos referentes a las frecuencias de las vibraciones $\nu_7;\delta_s(Cl_3C)$, $\nu_9;\delta_s(Cl_3C)$ y $\nu_{11};r_s(Cl_3C)$ en el espectro de la tricloroacetamida-15 por no haberse podido medir desplazamientos isotópicos en el espectro de baja frecuencia, y en las restantes bandas medidas tampoco hemos obtenido datos de las asignaciones de sobretonos que nos permitan hacer una evaluación teórica de las mismas. No obstante, hemos calculado el valor del producto experimental sin dichas bandas para tener una estimación del grado de concordancia entre el valor experimental y el teórico; el cálculo condujo a los siguientes valores:

$$\prod_i \nu_i^i/\nu_i = \frac{3366.3238.828.612.1690.1610.1374.1098.924.642.438}{3375.3244.834.616.1696.1618.1384.1110.930.648\ 440} =$$

$$= 0'937$$

Como se observa, este valor es muy próximo al teórico pudiéndose apuntar la posibilidad de que el desplazamiento de las bandas no incluídas en el producto experimental sea bastante pequeño, sobre todo teniendo en cuenta que en dichas vibraciones no interviene directamente el átomo de nitrógeno que es el isotópicamente sustituído.

Para el tipo de simetría A", no ha sido posible hacer el cálculo del producto experimental pues además de no disponer de datos para la ν_{16}: $\delta_{as}(Cl_3C)$ y ν_{17}: $r_{as}(Cl_3C)$ del compuesto marcado, no se ha podido identificar la ν_{18}:$t(NH_2)$ posiblemente enmascarada por otras más intensas en la misma zona del espectro, aunque ésta es de esperar que no se desplace prácticamente por la sustitución isotópica; tampoco se ve la ν_{20}: $t(C\text{-}CCl_3)$ que no se ha observado en el espectro.

c.- Asignaciones de las bandas observadas.

Todas las asignaciones relativas a las vibraciones fundamentales y sobretonos y bandas combinación o diferencia realizadas en el presente trabajo están resumidas en las Tablas -- XXV y XXVI respectivamente,

En la Figura 34 se ha representado un esquema de las bandas de absorción infrarroja correspondientes a la tricloroacetamida y al tricloroacetonitrilo con las intensidades relativas aproximadas, con el fin de tratar de correlacionar aquéllas que puedan presentar similitud, debido principalmente a que se tra-- tan de vibraciones pertenecientes a grupo o enlaces comunes a ambas moléculas.

TABLA XXV.- Resumen de las asignaciones realizadas de las vibraciones fundamentales de la tricloroacetamida.(†)

ν (cm^{-1})	Vibración	ν (cm^{-1})	Vibración
3375	$\nu_1;\nu_{as}(NH_2)$ A'	930	$\nu_{12};\nu_s(CCN)$ A'
3244	$\nu_2;\nu_s(NH_2)$ A'	648	$\nu_{13};\delta(OCN)$ A'
834	$\nu_3;\nu_s'(Cl_3C)$ A'	440	ν_{14};r(OCN) A'
616	$\nu_4;\nu_s(Cl_3C)$ A'		
1696	Banda I; A'	834	$\nu_{15};\nu_{as}(Cl_3C)$ A''
1618	Banda II; A'	220	$\nu_{16};\delta_{as}(Cl_3C)$ A''
220	$\nu_7;\delta_s'(Cl_3C)$ A'	126	$\nu_{17};r_{as}(Cl_3C)$ A''
1384	$\nu_8;\nu_{as}(CCN)$ A'	---(††)	$\nu_{18};t(NH_2)$ A''
290	$\nu_9;\delta_s(Cl_3C)$ A'	666	$\nu_{19};\omega(NH_2)$ A''
1110	ν_{10};r(NH_2) A'	---(††)	$\nu_{20};t(C\text{-}CCl_3)$ A''
126	$\nu_{11};r_s(Cl_3C)$ A'	750	$\nu_{21};\gamma$(OCN) A''

(†).- Los datos de las frecuencias están referidos a $Cl_3CCO^{14}NH_2$.

(††).-No observadas.

TABLA XXVI.- Resumen de las asignaciones de los sobretonos, Bandas combinación y bandas diferencia de Cl_3CCONH_2 (†).

$\nu(cm^{-1})$	Asignación
428	$2\nu_{14}-\nu_{14}$; A'
824	$2\nu_{15}-\nu_{15}$; A'' ó $2\nu_3-\nu_3$; A'
1354	$\nu_4+\nu_{21}$; A''
1738	$\nu_3+\nu_{12}$; A' ó $\nu_{15}+\nu_{12}$; A''
2795	Banda I $+\nu_{10}$; A'
3184	2xBanda II; A'
3320	Bandas I + II; A'

(†).- Los datos de las frecuencias están referidos a $Cl_3CCO^{14}NH_2$.

Como es lógico suponer a partir de la estructura de ambos compuestos, es de esperar una analogía entre las vibraciones propias del grupo CCl_3 común a las dos moléculas y quizás - también, al menos teóricamente, sobre las vibraciones de tensión del enlace -C-C-N que constituye el esqueleto de la molécula de tricloroacetonitrilo y que también está presente en la amida.

A la vista de la Figura 34, nosotros hemos relacionado la vibración $\nu_{as}(Cl_3C)$ que da una banda muy característica en ambos registros y de fácil asignación. En efecto, en ambos casos se mide en valores muy próximos, 834 cm^{-1} para la $Cl_3CCO^{14}NH_2$ y 789 cm^{-1} para el $Cl_3CC^{14}N$, siendo ambas bandas muy intensas.

La vibración $\nu_s(Cl_3C)$ para uno y otro compuesto también aparecen a frecuencias próximas e incluso la forma de la -- banda, que es menos intensa que la anterior, también ofrece similitud en ambos registros. Por tanto, nosotros hemos relacionado las bandas que se miden a 616 cm^{-1} en el registro de la tricloroacetamida y a 648 cm^{-1} en el del tricloroacetonitrilo.

Igual razonamiento podríamos hacer para las vibraciones de deformación del Cl_3C, tanto simétrica como asimétrica, que en ambos casos aparecen por debajo de 400 cm^{-1}. La de $\delta_s(Cl_3C)$, la hemos asignado a la banda de 292 cm^{-1} en la molécula de tricloroacetamida-^{14}N y a 320 cm^{-1} en el $Cl_3CC^{14}N$; la de $\delta_{as}(Cl_3C)$, la hemos asignado a 215 cm^{-1} y 264 cm^{-1} en el registro de la amida y del nitrilo respectivamente. Los valores en ambos casos son com-

parables y en ese sentido hemos relacionado ambas vibraciones sobre la gráfica.

Otra vibración del grupo Cl_3C es la llamada de rocking o "balanceo". En el caso de la $Cl_3CCO^{14}NH_2$, esta vibración aparece a la frecuencia de 126 cm^{-1}. Si observamos el esquema de la - Figura 34 el valor más comparable a éste es el que corresponde a la banda de 155 cm^{-1} que en la asignación del tricloroacetonitrilo denominamos γ_{N1}. Esto viene a resolver la posible duda planteada sobre las dos asignaciones en el tricloroacetonitrilo a las bandas de 155 cm^{-1} y 182 cm^{-1} que habíamos denominado γ_{N1} y γ_{N2} respectivamente, puesto que no se podía hablar de vibración pura de $r(Cl_3C)$ y de β(CCN) ya que ambos tipos de movimientos implicaban deformaciones parecidas de esqueleto. Ahora, mediante la relación buscada, podemos confirmar que la vibración denominada γ_{N1} es fundamentalmente de $r\ (Cl_3C)$ por lo que la γ_{N2} debe ser fundamentalmente de deformación de esqueleto fuera del eje ó β(CCN).

Podría pensarse también en la posibilidad de una relación entre las ν(CCN) en ambas moléculas. Sin embargo, observando la Figura 34 no es posible relacionarlas.

Este resultado es lógico pues en el esqueleto del -- $Cl_3CC^{14}N$ podemos considerar dos osciladores, C-C y $C\equiv N$, fundamentalmente distintos y con unas frecuencias cracterísticas muy dispares (sobre 1.000 cm^{-1} para el C-C y sobre 2.250 cm^{-1} para el

grupo C≡N). Esto dará lugar a que el acoplamiento sea muy pequeño y por lo tanto aparecerán dos bandas, una fundamentalmente ν(C-C) y otra ν(C≡N), con poca participación de una en la otra; para el acetonitrilo dichas bandas se miden a 918 cm^{-1} y 2.256 cm^{-1} respectivamente. En el tricloroacetonitrilo, y debido a la presencia de los cloros, con el efecto ya indicado cuando se discutió la vibración ν(C-C) correspondiente, dichas bandas se separan aún más, registrándose a 494'2 cm^{-1} y 2.250 cm^{-1} respectivamente. No obstante, basados en los desplazamientos isotópicos, hemos de señalar que en ambas vibraciones existe una participación de mayor o menor grado del enlace vecino.

Sin embargo, en el caso de la tricloroacetamida el planteamiento es distinto, ya que el segundo carbono está formando parte del grupo $-CONH_2$ en lugar del grupo -C≡N. Esto hará que la que la frecuencia característica del oscilador -CN en este caso sea más baja, del orden de 1.200 cm^{-1} y por tanto más próxima a la del C-C; en consecuencia, el acoplamiento será mucho mayor y las vibraciones de tensión podemos considerarlas como - ν(C'CN). Esto hace que no sea posible relacionarlas sobre el esquema de las vibraciones para uno y otro compuesto.

En las demás bandas, no es posible comparación alguna por pertenecer a vibraciones fundamentalmente distintas, de nitrilos en un caso, y de amidas en otro. En la Tabla XXVII, se resumen los valores de las bandas discutidas anteriormente y que han sido susceptibles de correlacionarse entre sí.

TABLA XXVII. Resumen de las correlaciones en el espectro infrarrojo de CCl_3CONH_2 y CCl_3CN. (†)

$\nu(cm^{-1})$ CCl_3CONH_2	$\nu(cm^{-1})$ CCl_3CN	Vibración
834	789	$\nu_{as}(Cl_3C)$
616	648	$\nu_s(Cl_3C)$
292	320	$\delta_s(Cl_3C)$
215	264	$\delta_{as}(Cl_3C)$
126	155	$r_s(Cl_3C), \gamma_{N_1}$

(†). Los datos de las frecuencias están referidos a los compuestos normales, es decir con ^{14}N

IV.- FIGURAS

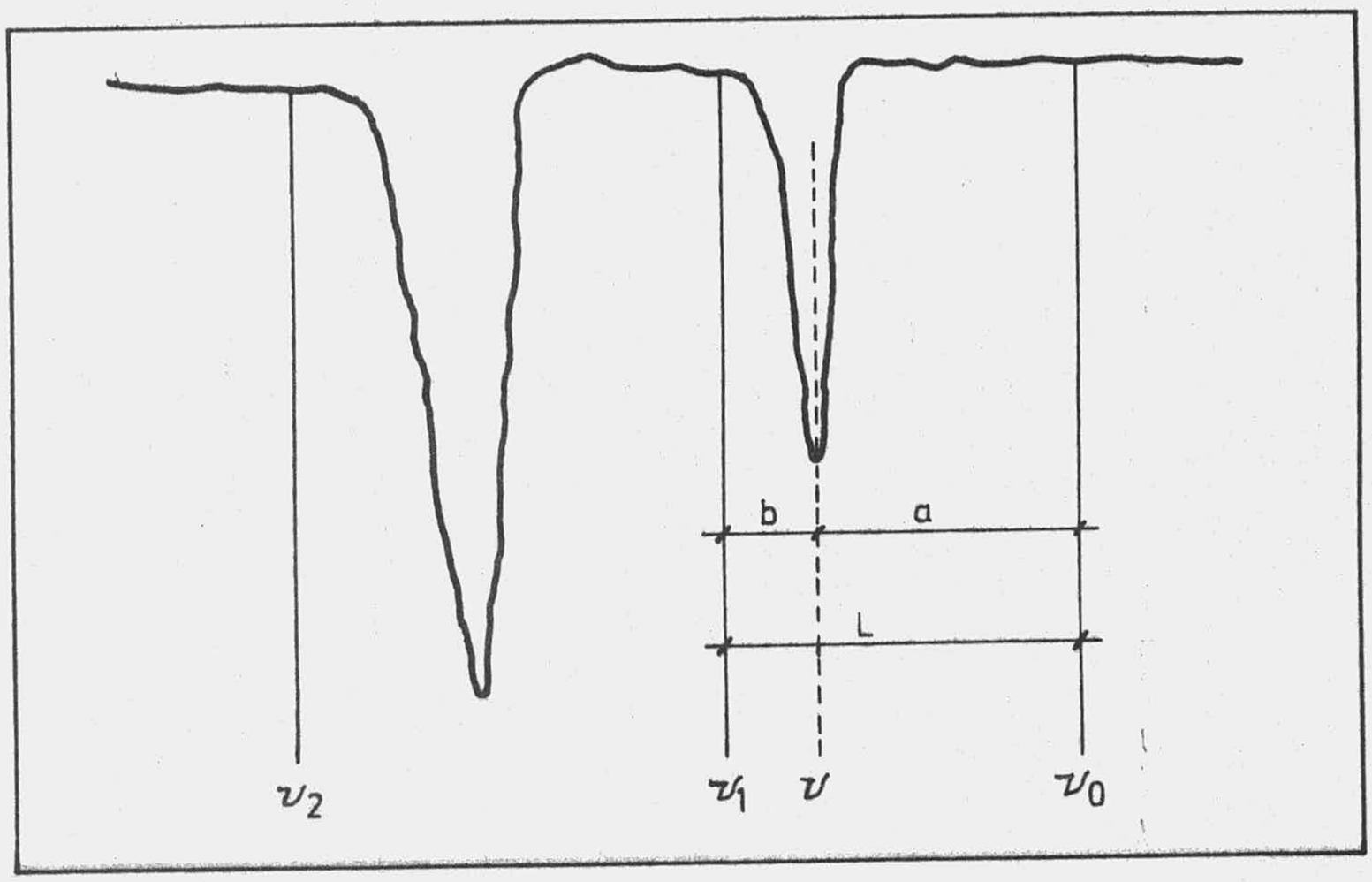


Fig. 1.- Método de medida de los números de onda.

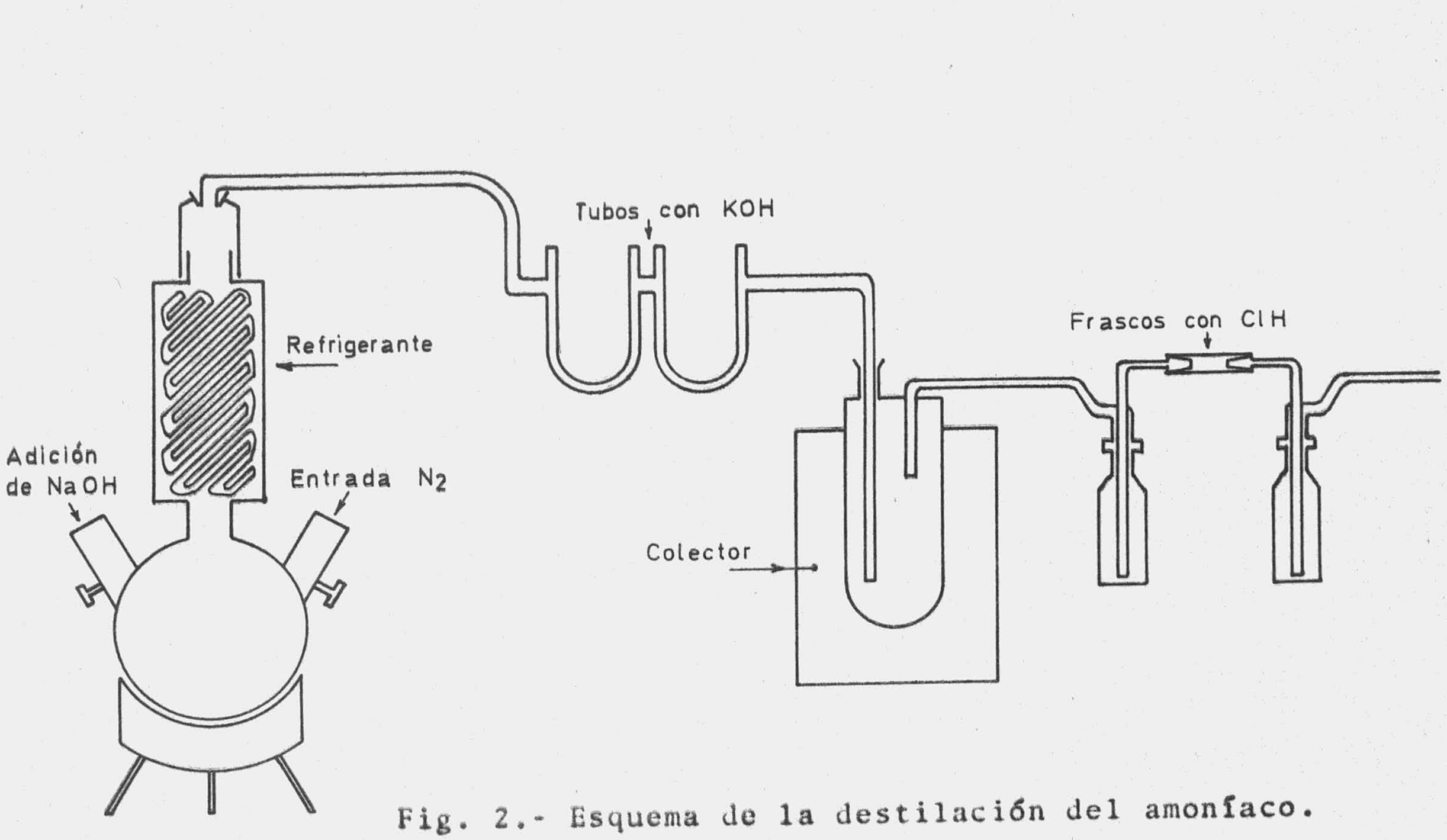


Fig. 2.- Esquema de la destilación del amonfaco.

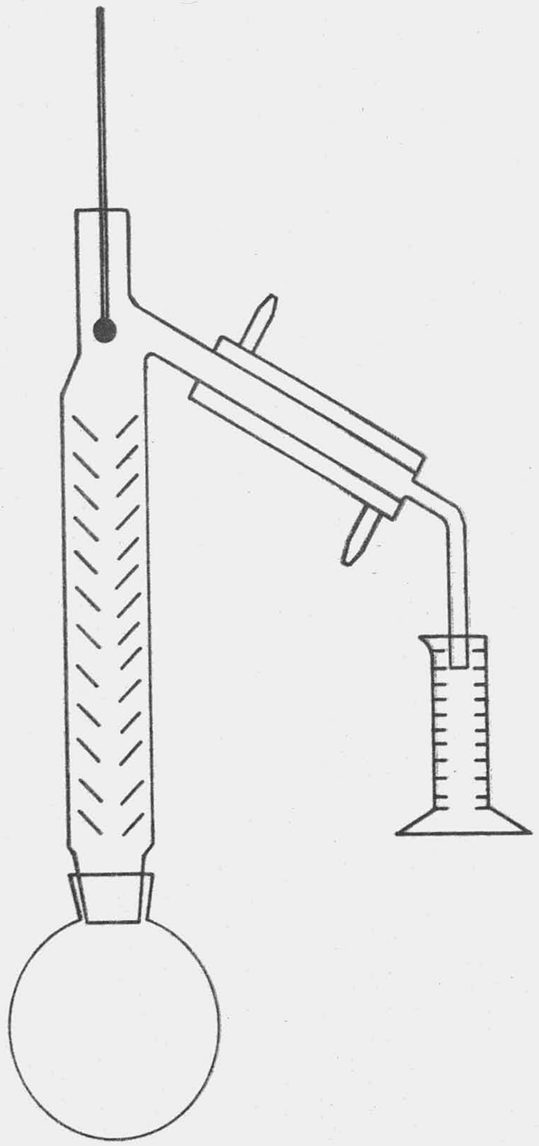


Fig. 3.- Esquema de destilación para la formación de acetamida.

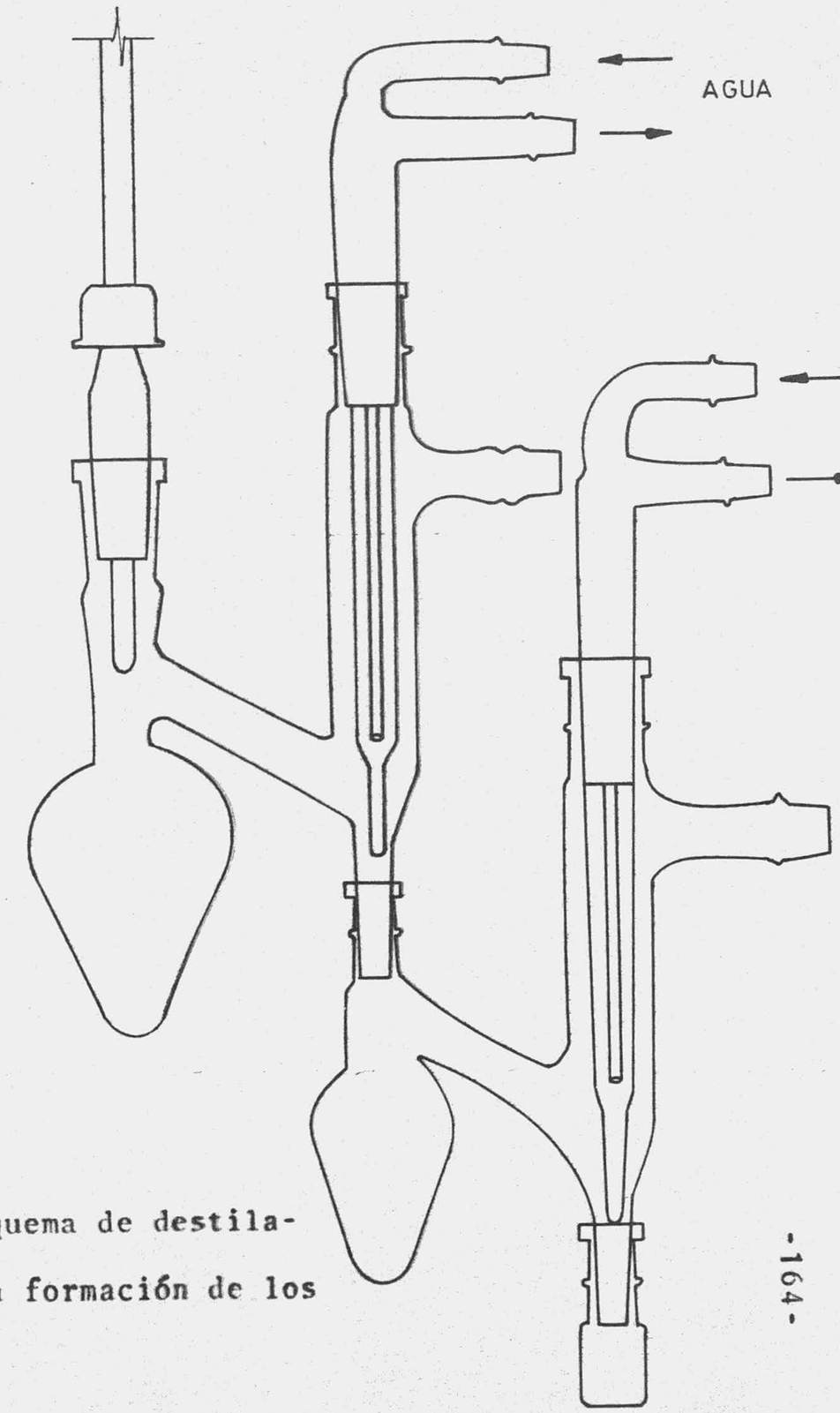
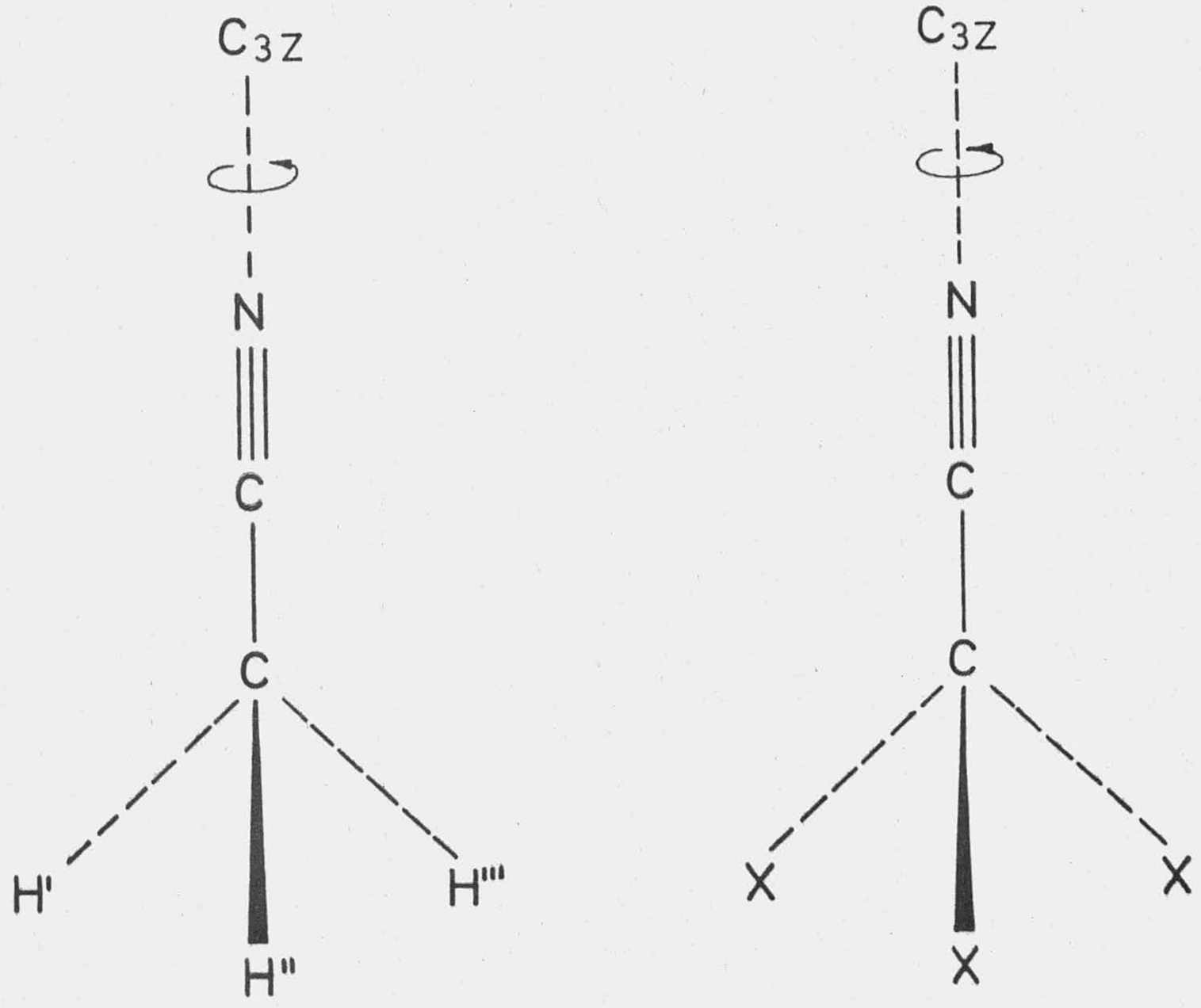


Fig. 4.- Esquema de destilación para la formación de los nitrilos.



CH_3CN CX_3CN

Fig. 5.- Estructura geométrica con simetría C_{3v} del acetonitrilo y de los ααα-trihalógenoderivados.

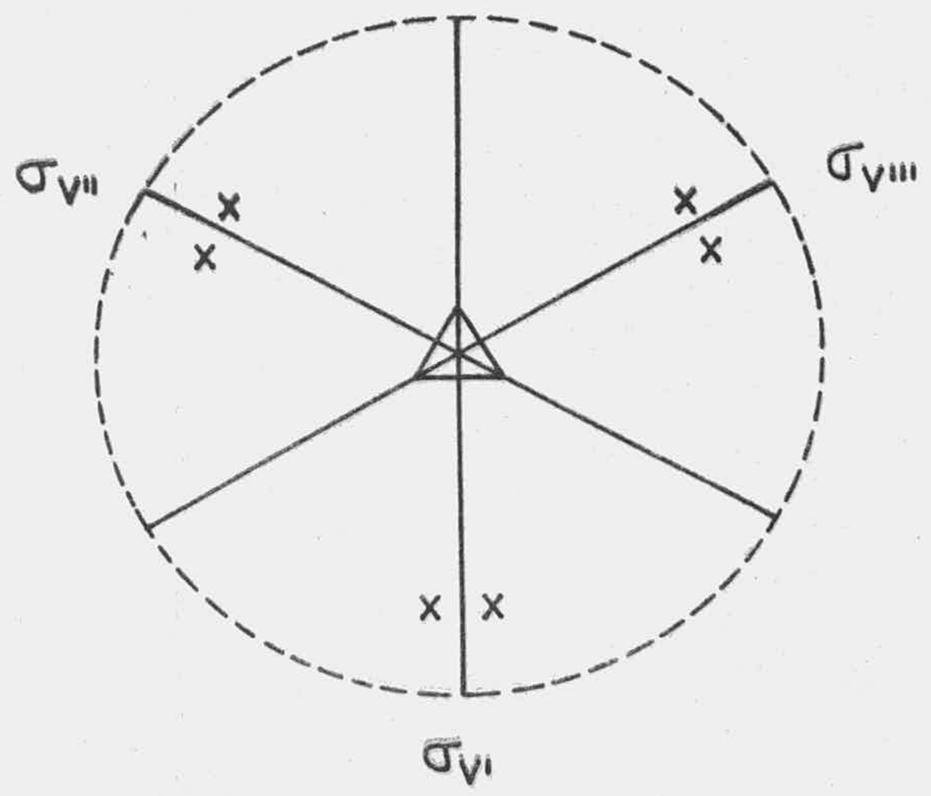


Fig. 6.- Proyección estereográfica del grupo C_{3v} con una serie de núcleos en posición genérica en el recinto fundamental.

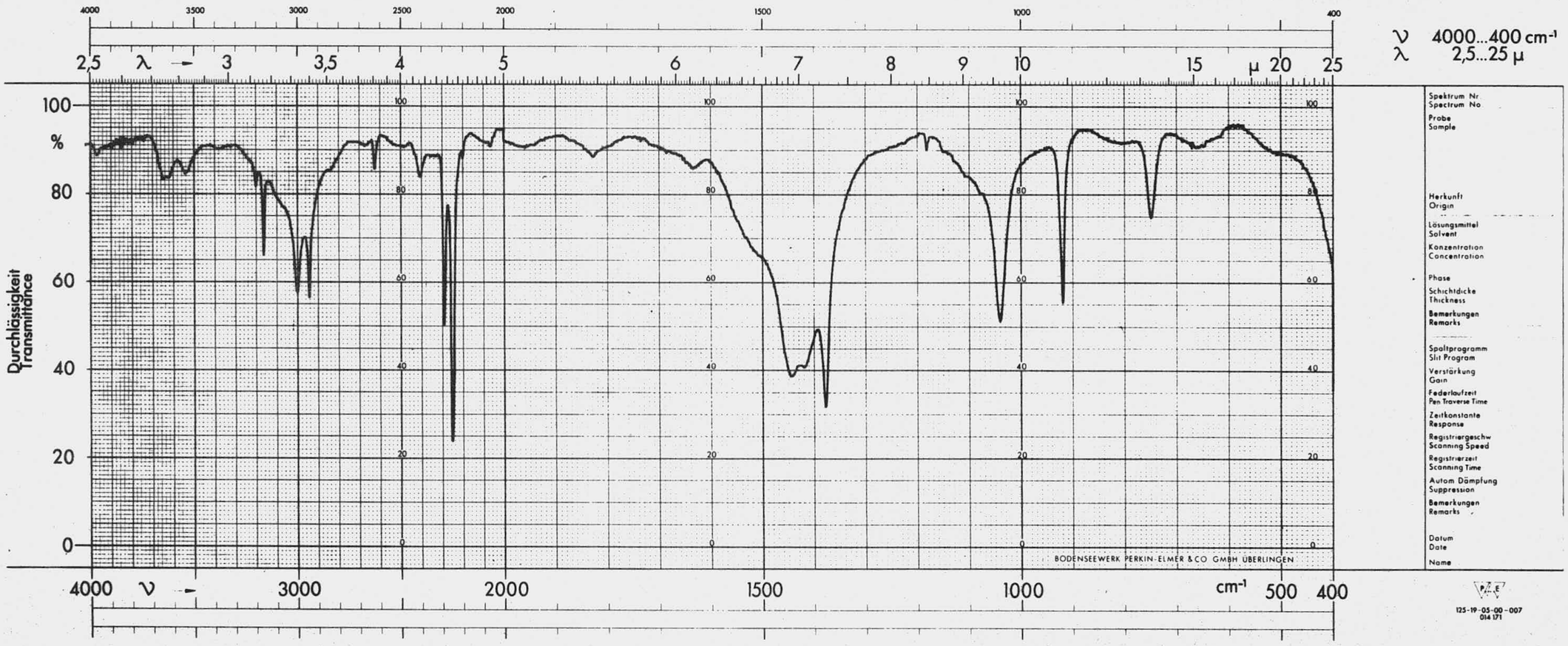
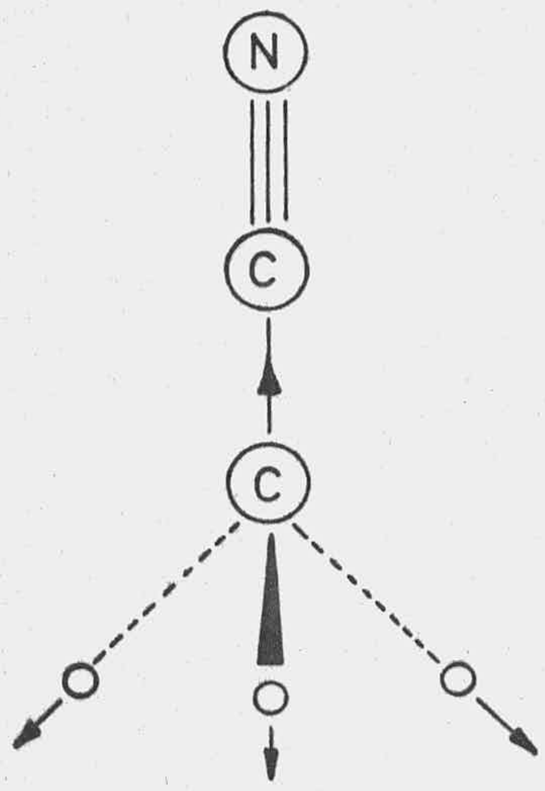
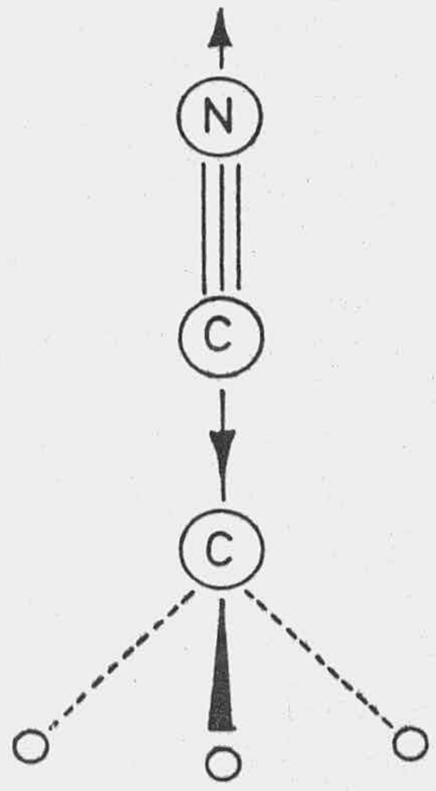


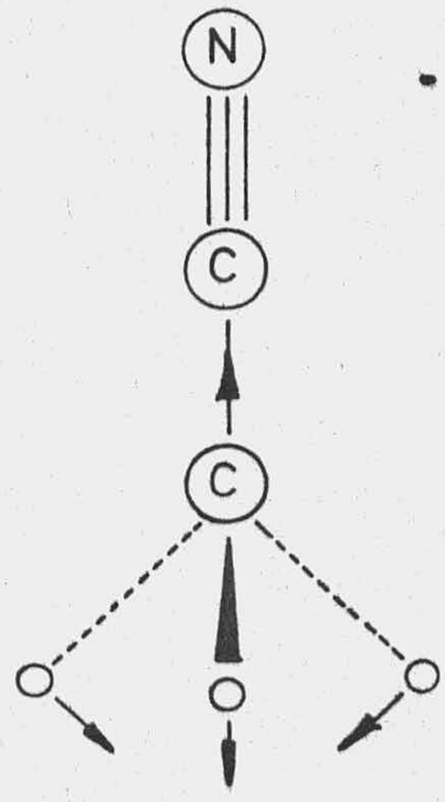
FIG. 7. ESPECTRO INFRARROJO DEL ACETONITRILO LIQUIDO



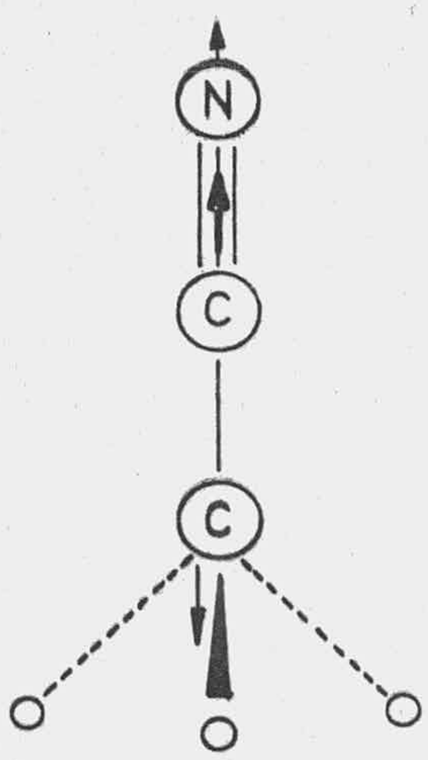
ν_1 : ν_s (CH_3)



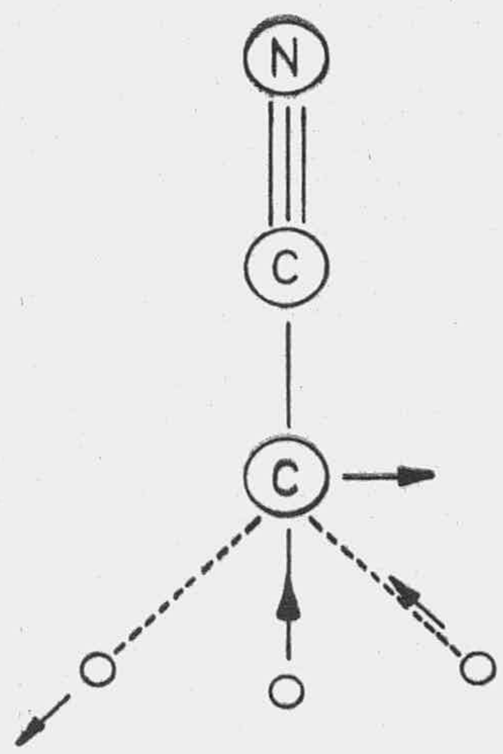
ν_2 : ν ($C \equiv N$)



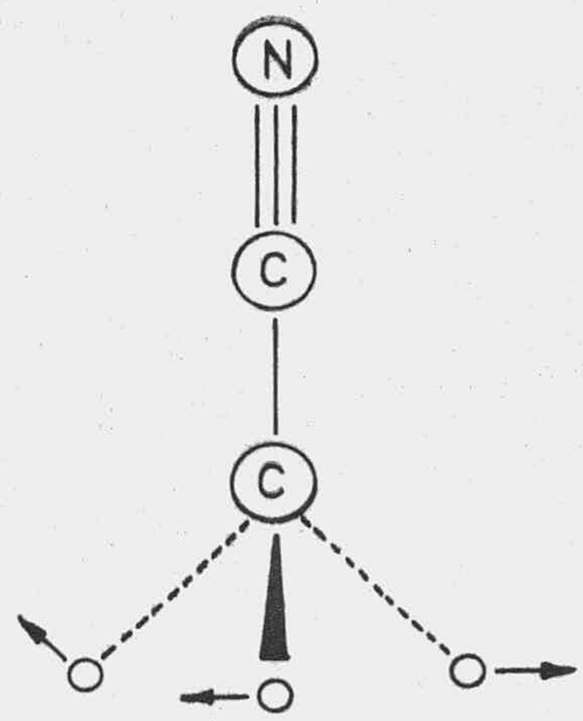
ν_3 : δ_s (CH_3)



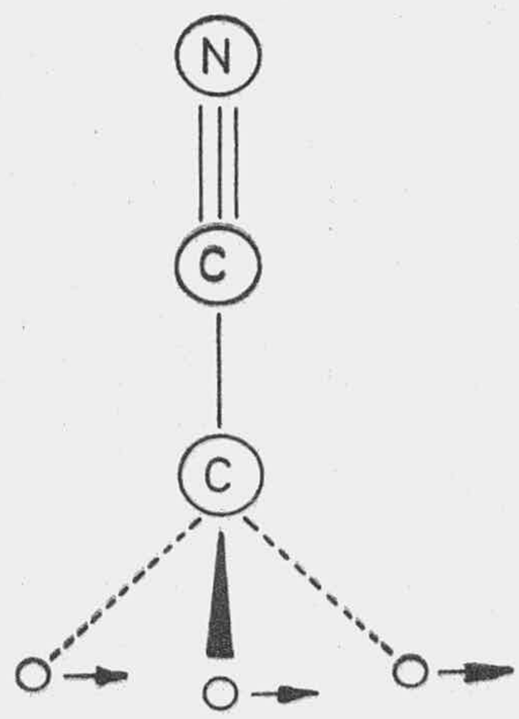
ν_4 : ν (C-C)



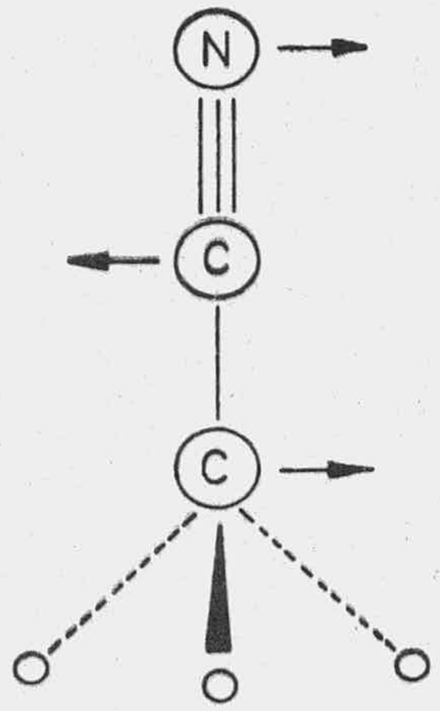
ν_5 : ν_{as} (CH_3)



ν_6 : δ_{as} (CH_3)



ν_7 : τ (CH_3)



ν_8 : β (CCN)

Fig. 8.- Modos normales de vibración del acetonitrilo.

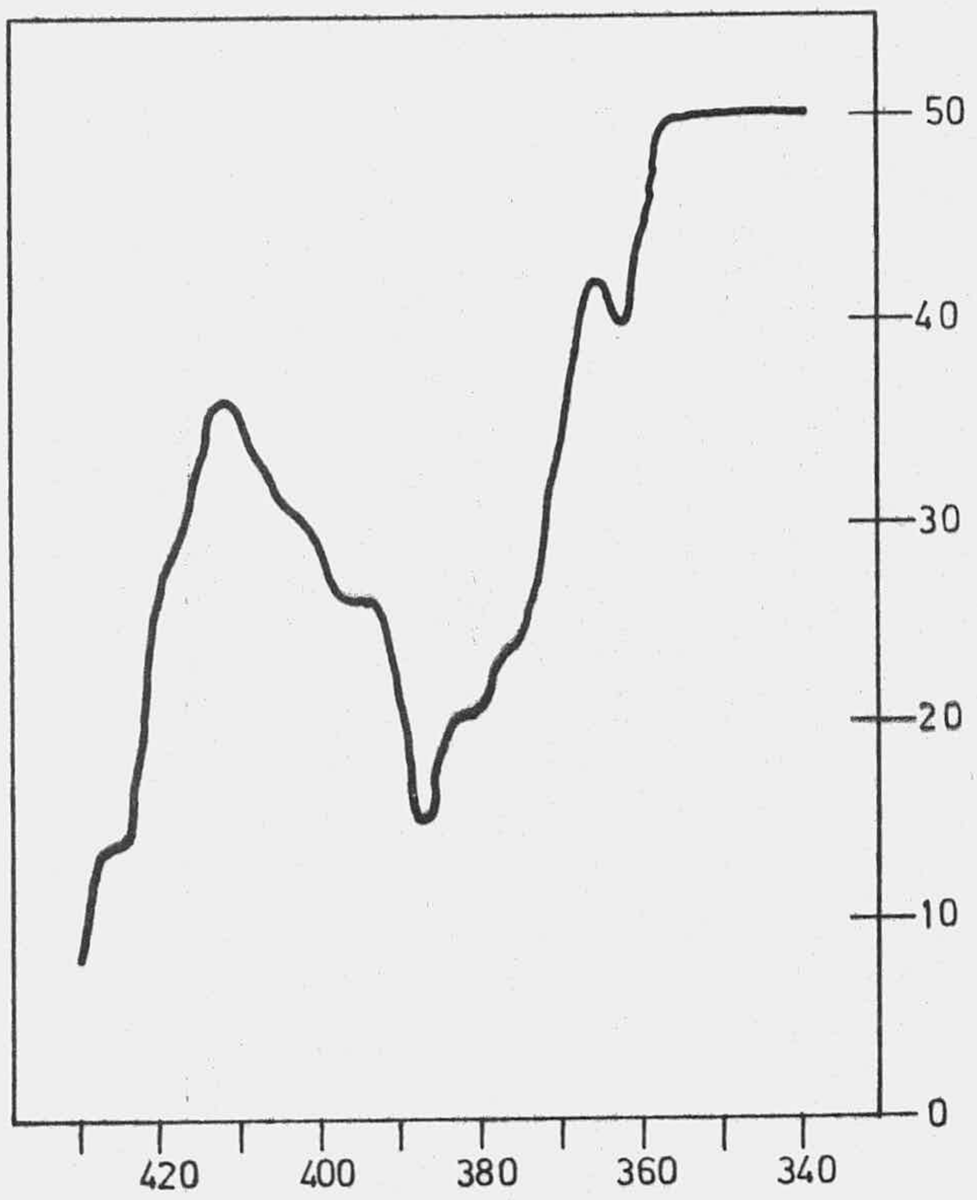


Fig. 9.- Banda correspondiente a la vibración ν_8 del acetonitrilo líquido.

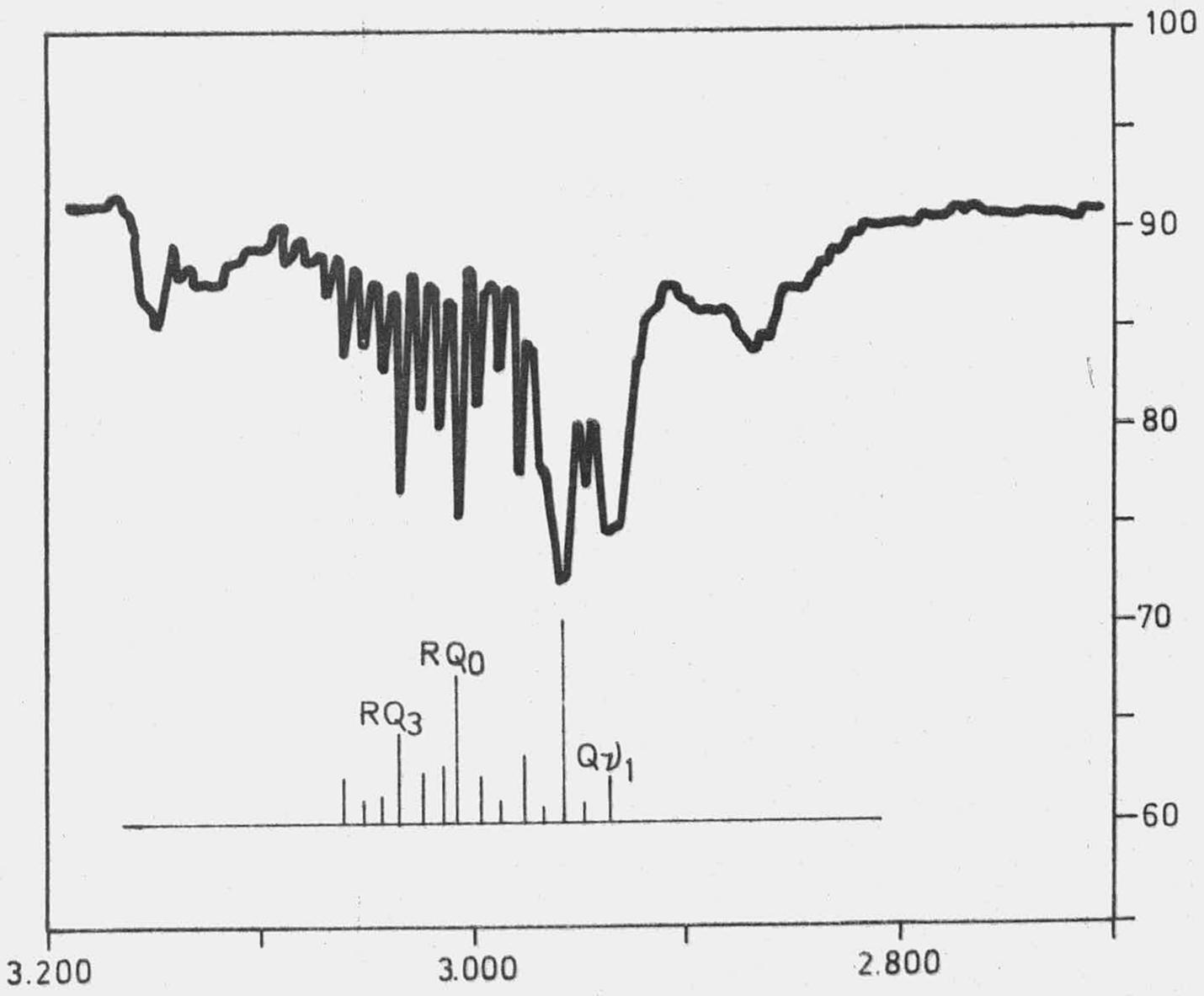


Fig. 10.- Banda correspondiente a las vibraciones ν_1 y ν_5 del acetonitrilo gaseoso.

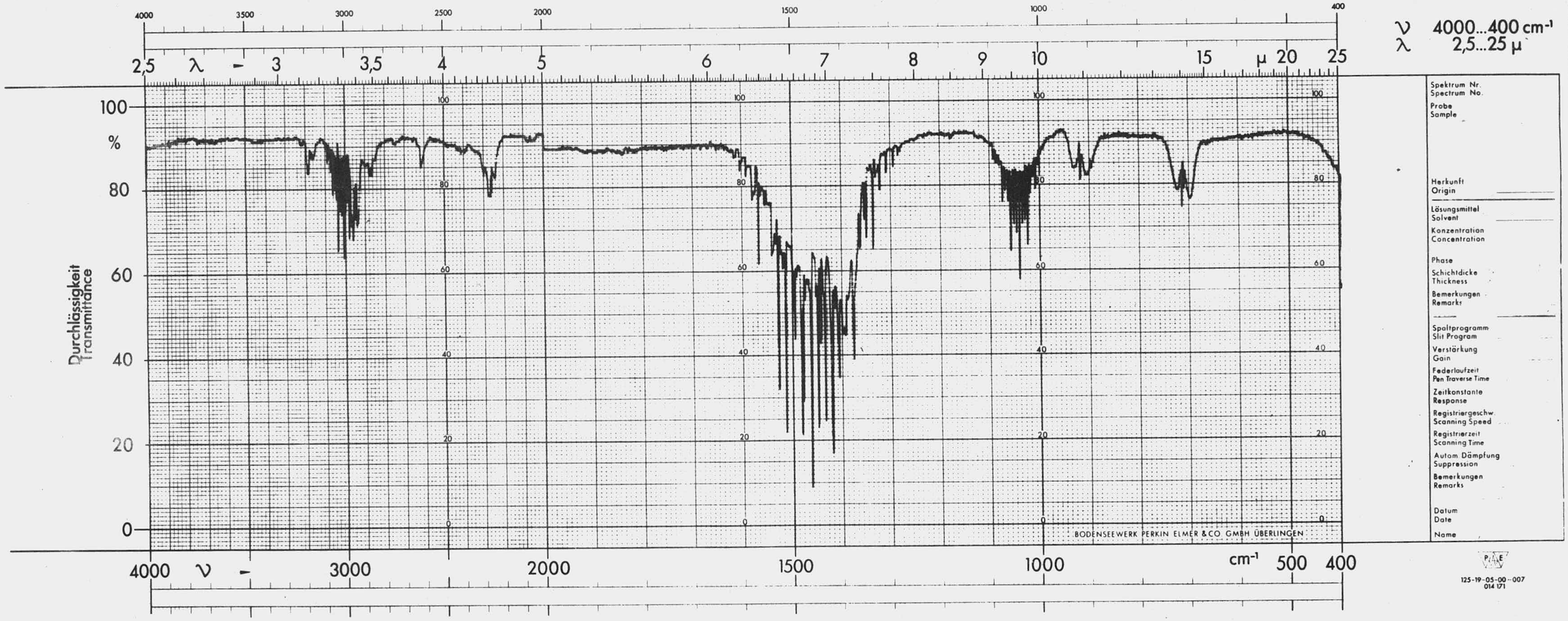


FIG. 11. ESPECTRO INFRARROJO DEL ACETONITRILO GASEOSO

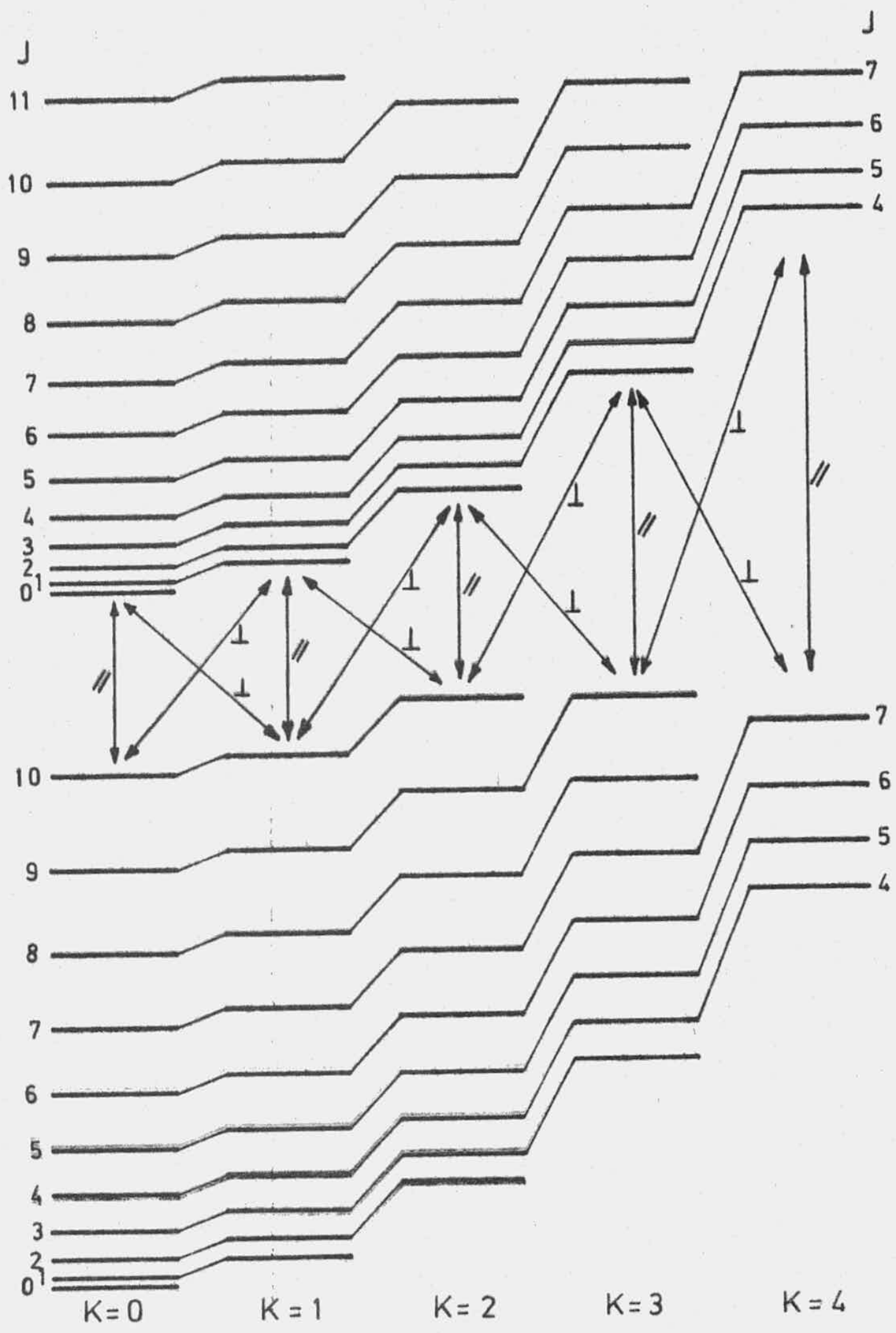


Fig. 12.- Niveles rotacionales en la molécula tromposimétrica.

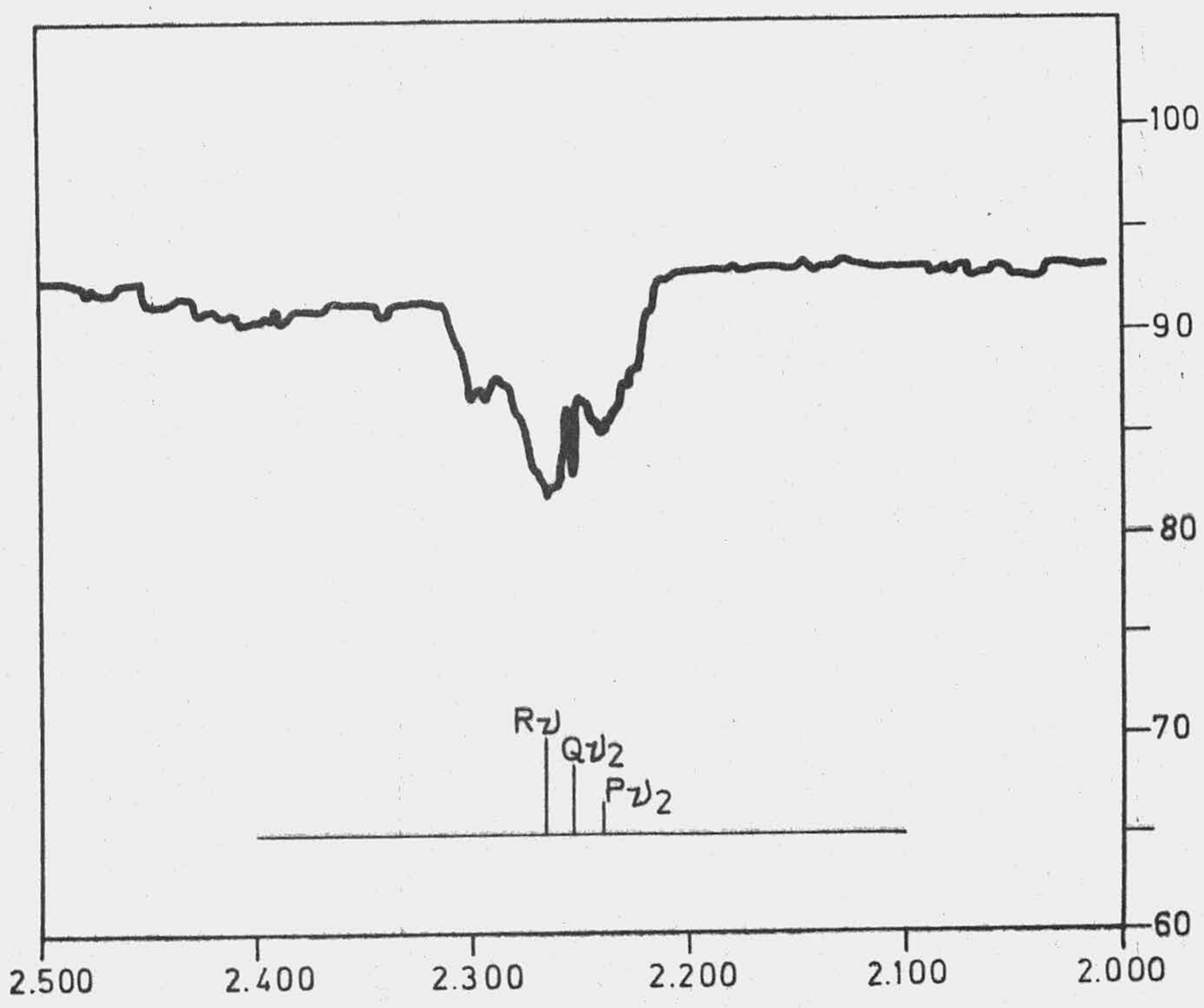


Fig. 13.- Banda correspondiente a la vibración ν_2 del acetonitrilo gaseoso.

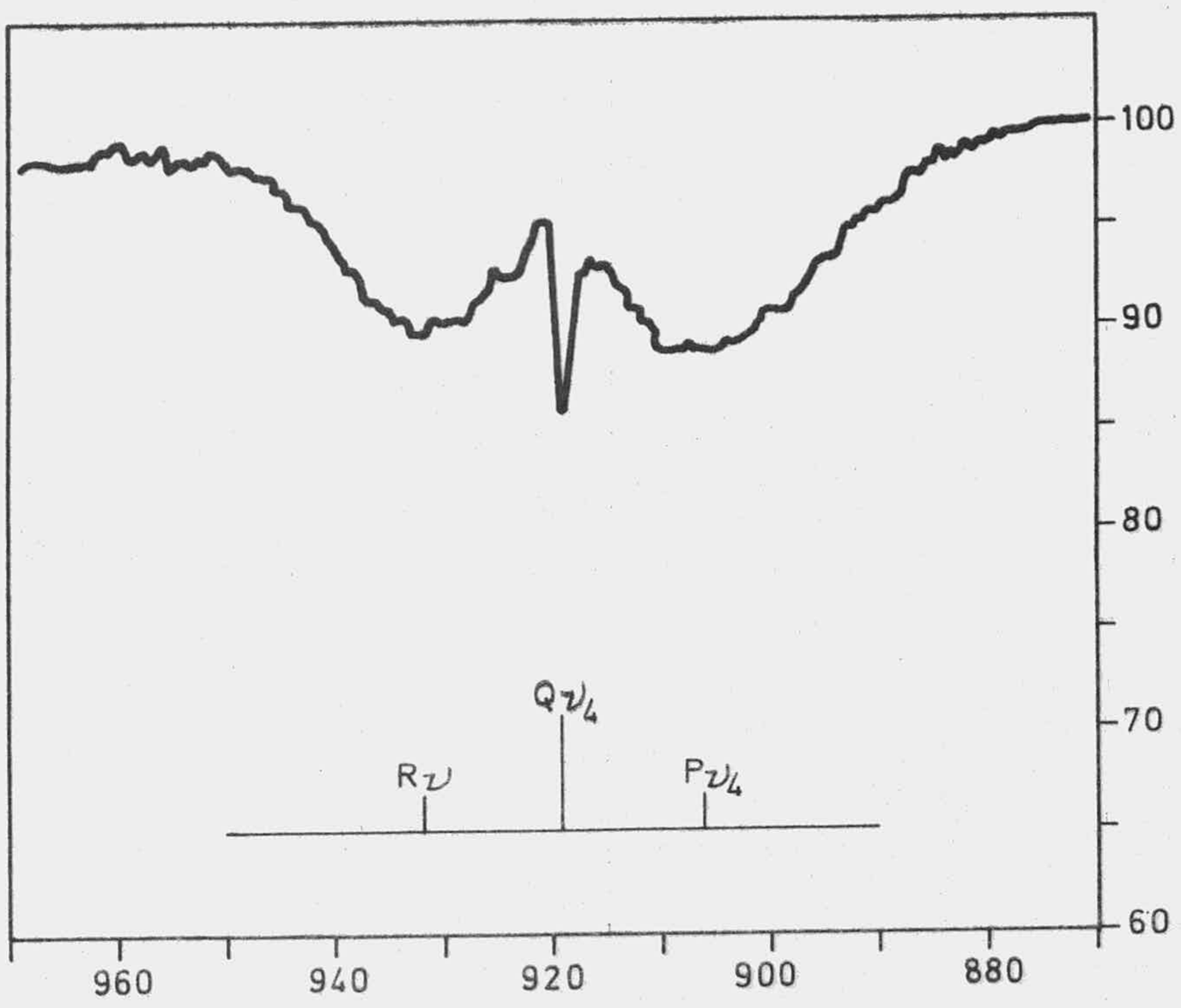


Fig. 14.- Banda correspondiente a la vibración ν_4 del acetonitrilo gaseoso.

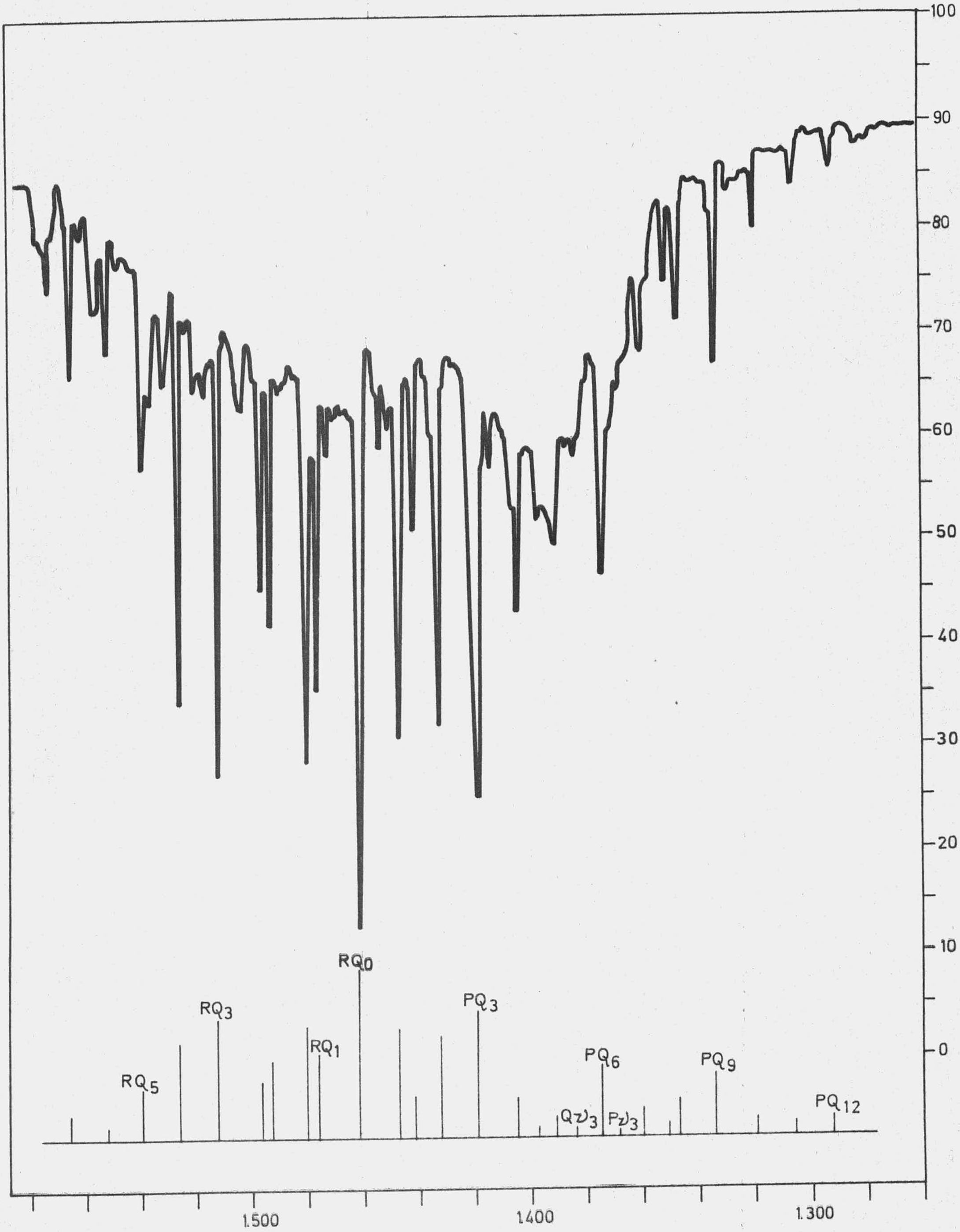


Fig. 15.- Banda correspondiente a las vibraciones ν_3 y ν_6 del acetonitrilo gaseoso.

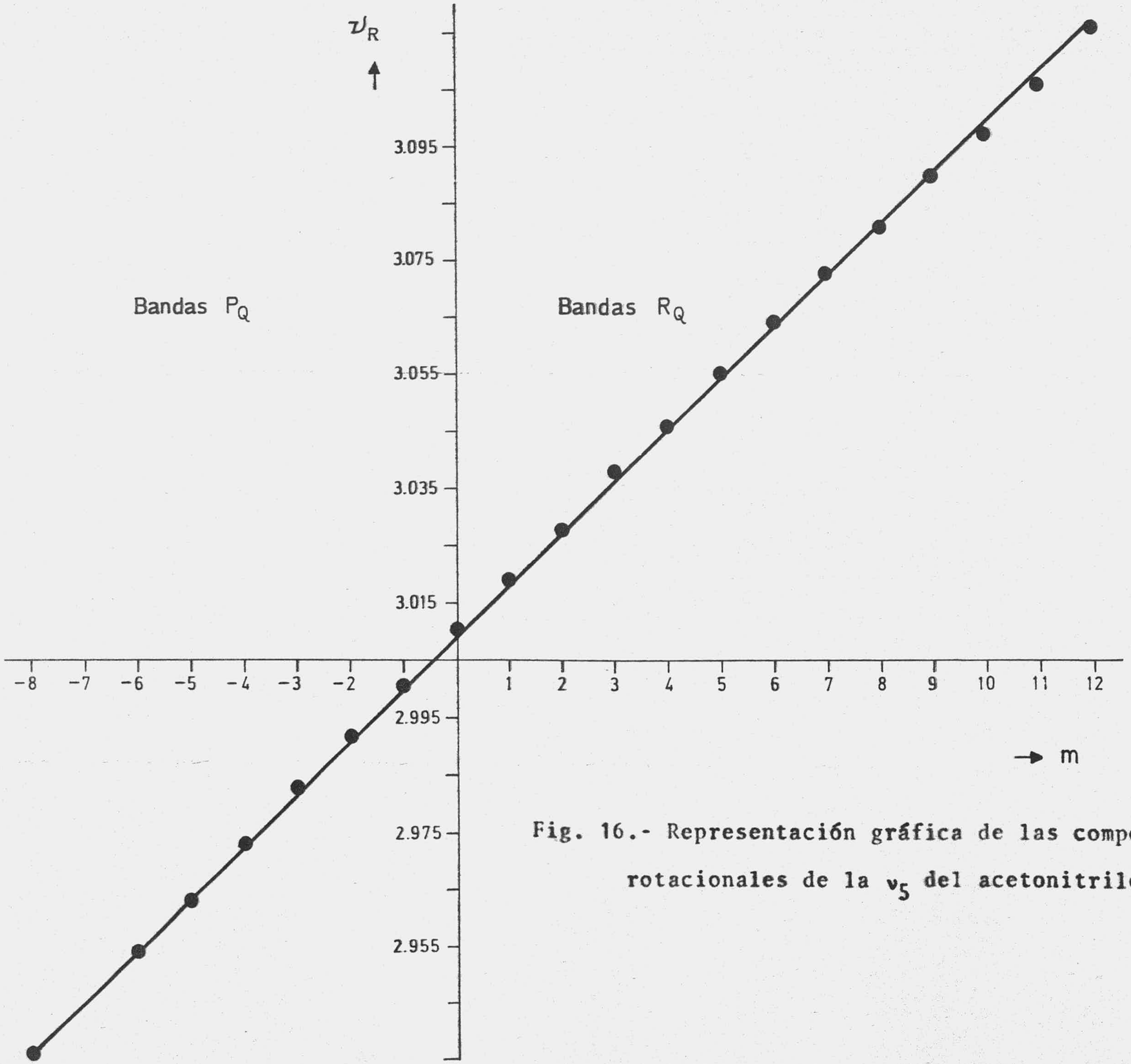


Fig. 16.- Representación gráfica de las componentes rotacionales de la ν_5 del acetonitrilo.14.

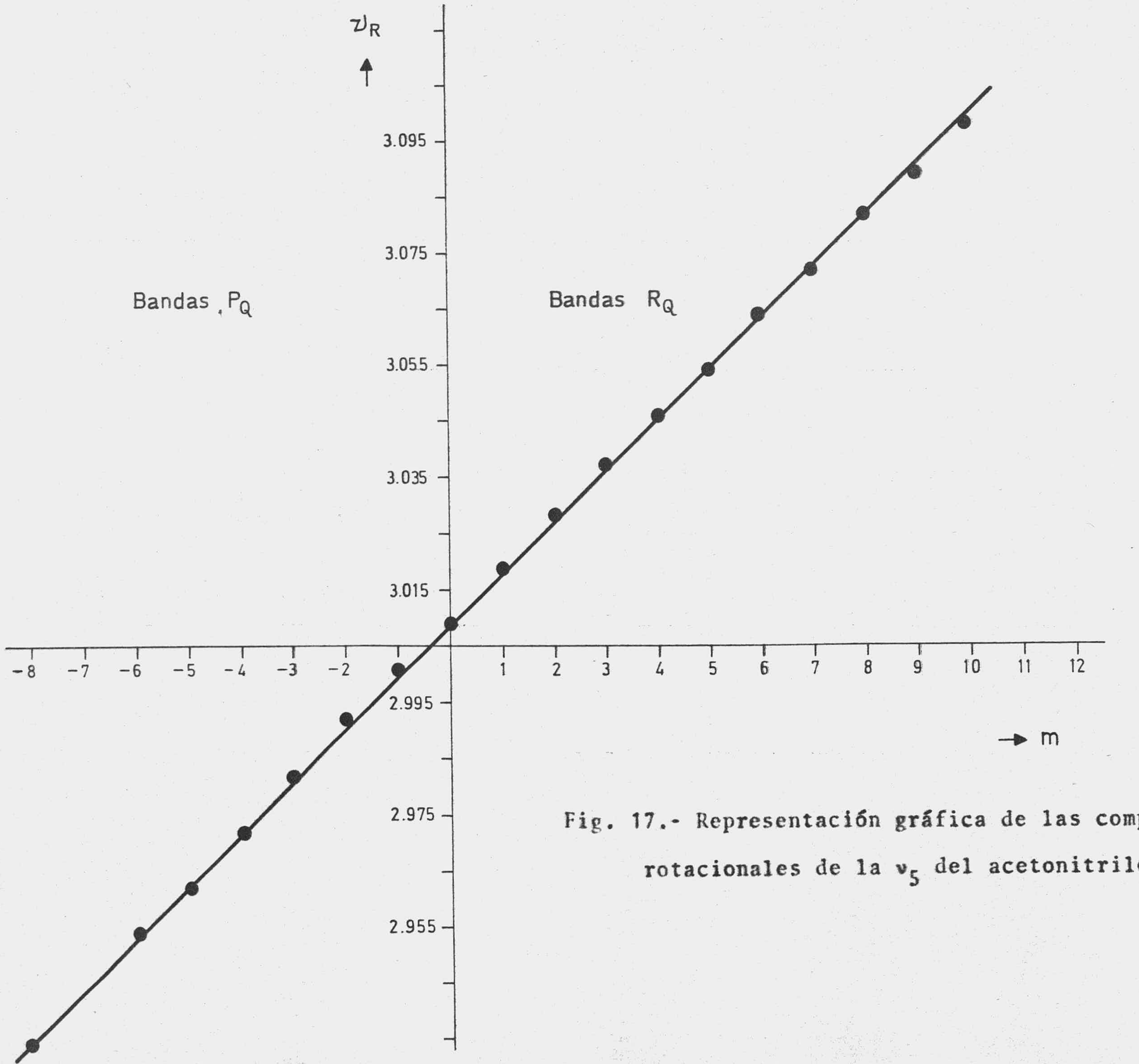


Fig. 17.- Representación gráfica de las componentes rotacionales de la ν_5 del acetonitrilo-15.

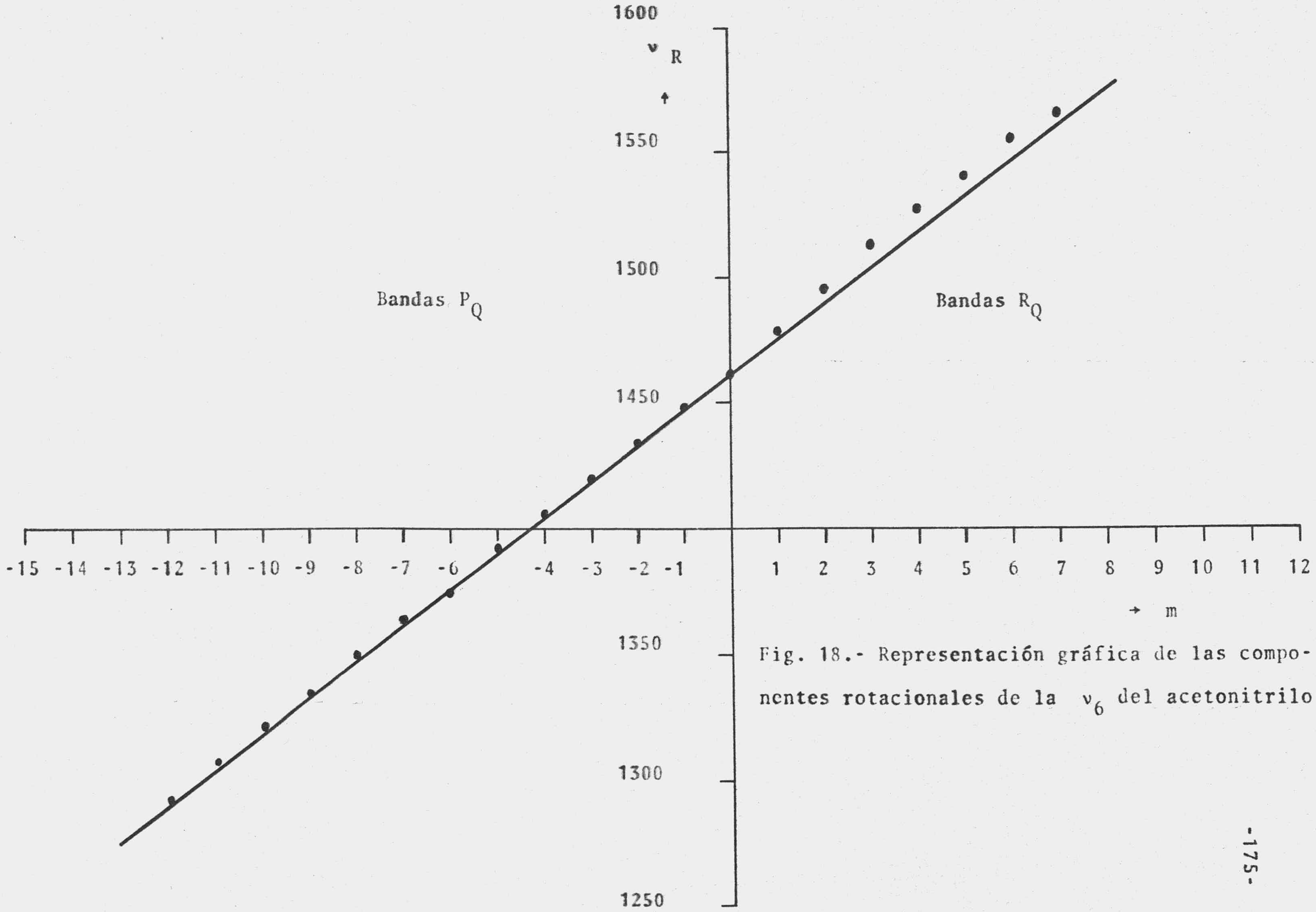


Fig. 18.- Representación gráfica de las componentes rotacionales de la ν_6 del acetonitrilo-14.

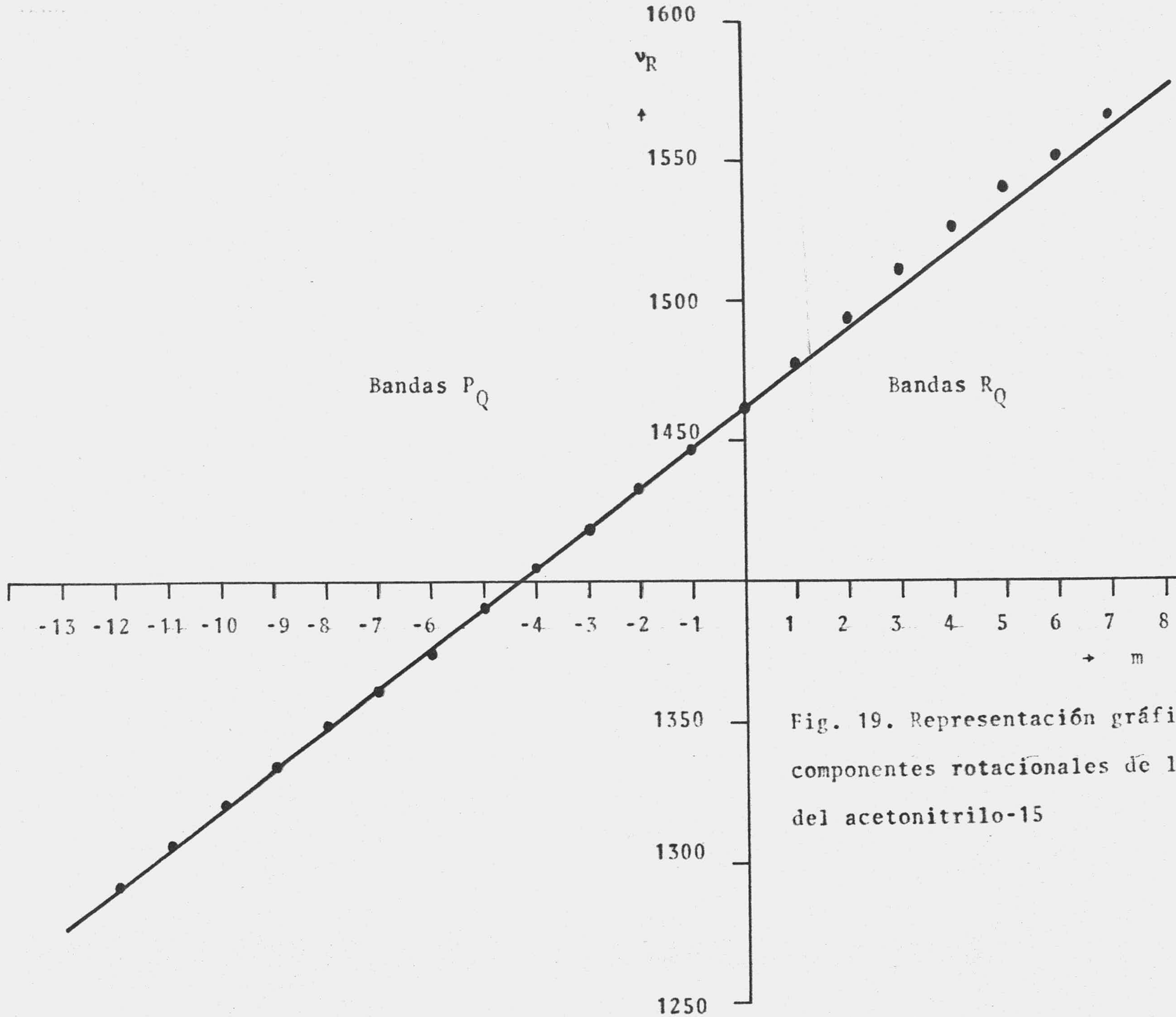


Fig. 19. Representación gráfica de las componentes rotacionales de la ν_6 del acetonitrilo-15

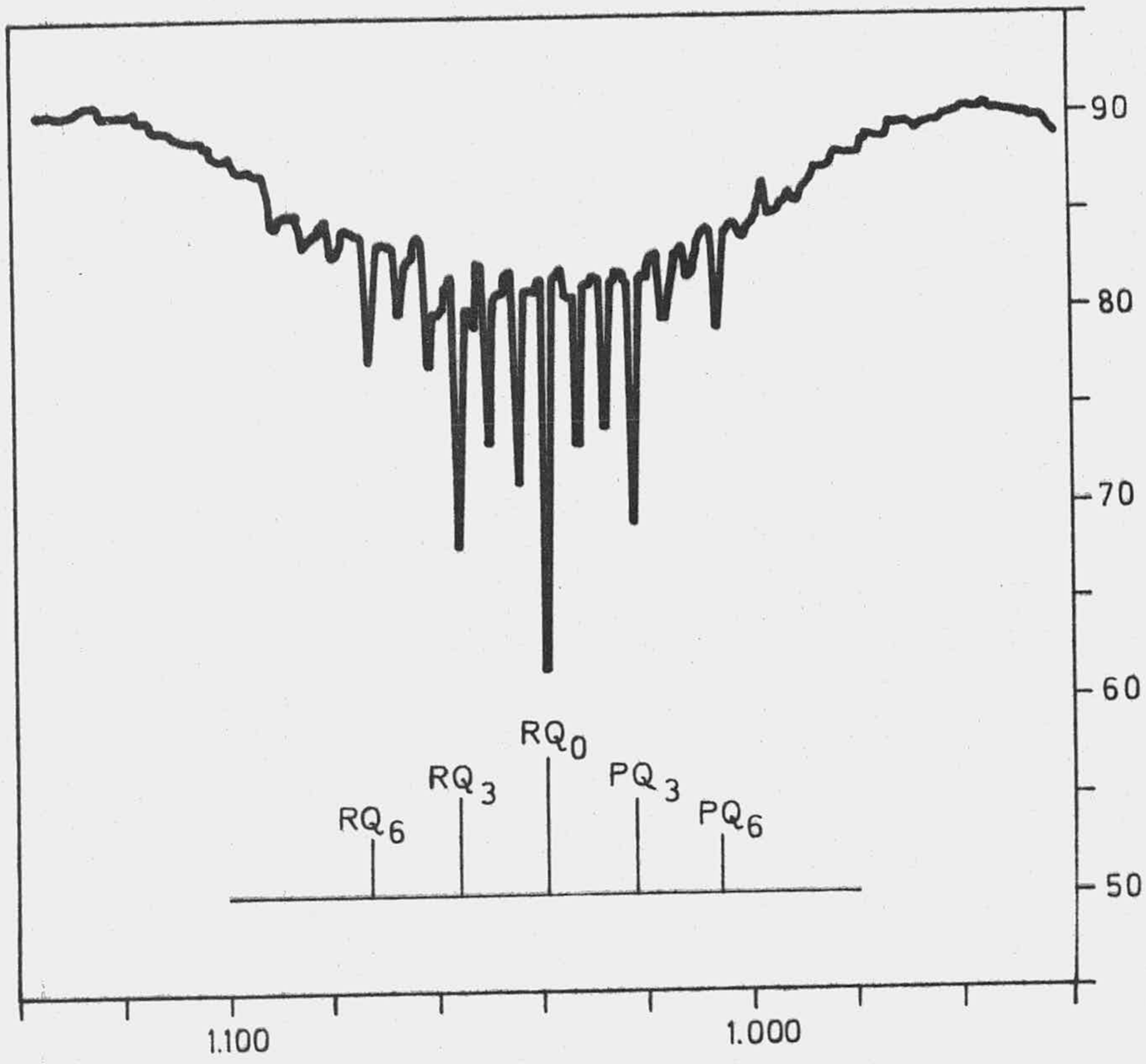


Fig. 20.- Banda correspondiente a la vibración ν_7 del acetonitrilo gaseoso.

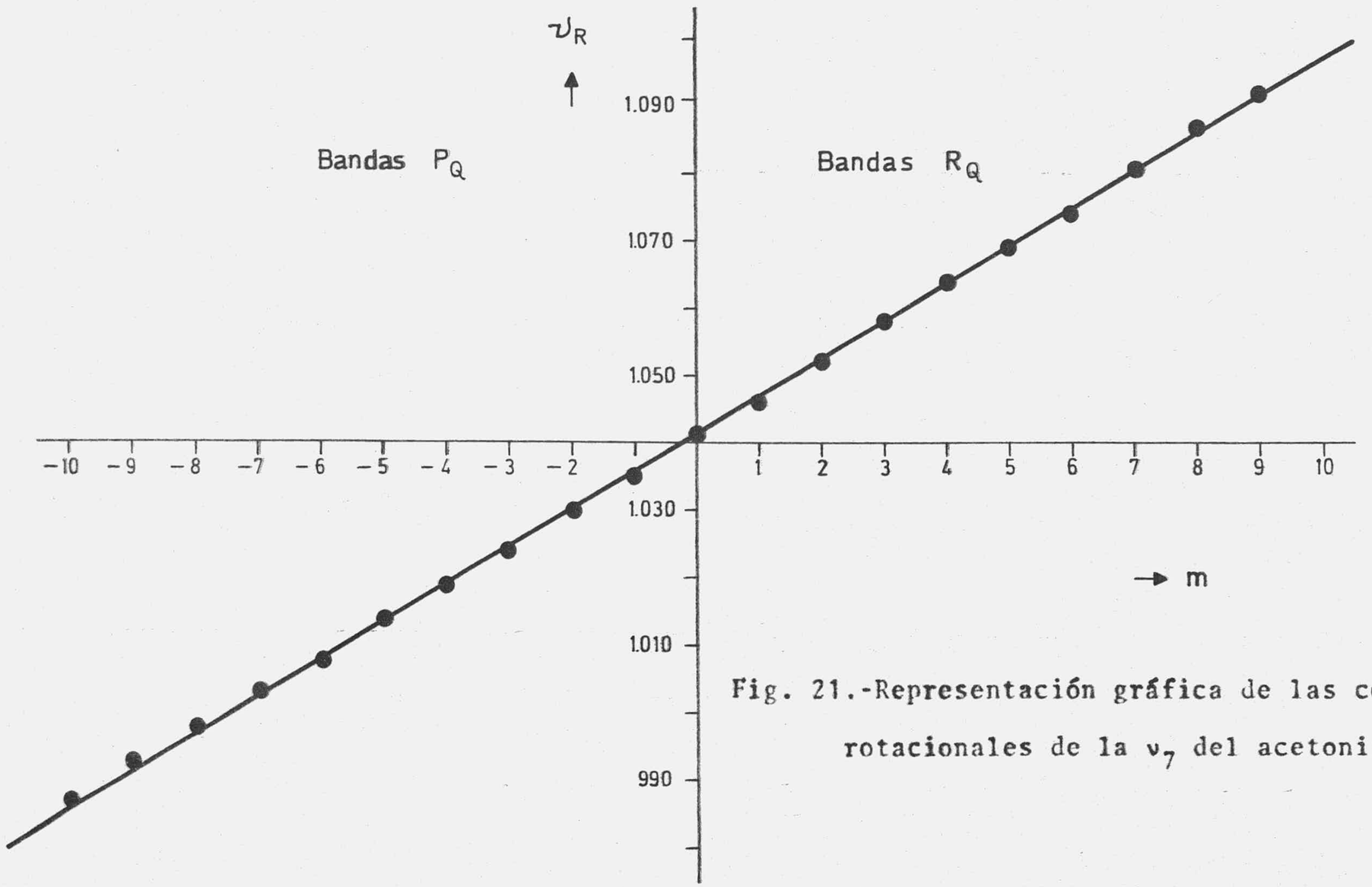


Fig. 21.-Representación gráfica de las componentes rotacionales de la ν_7 del acetonitrilo-14.

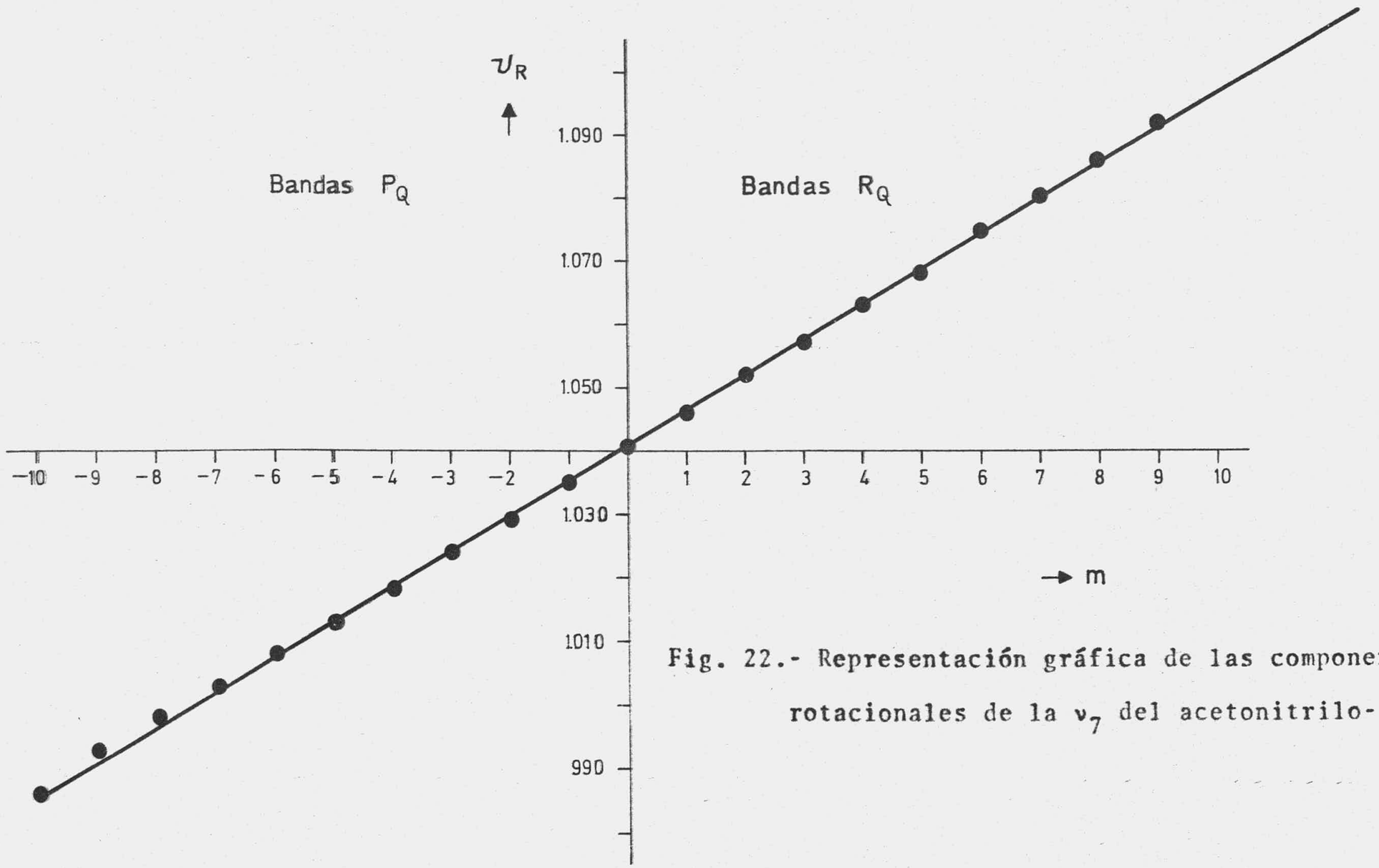
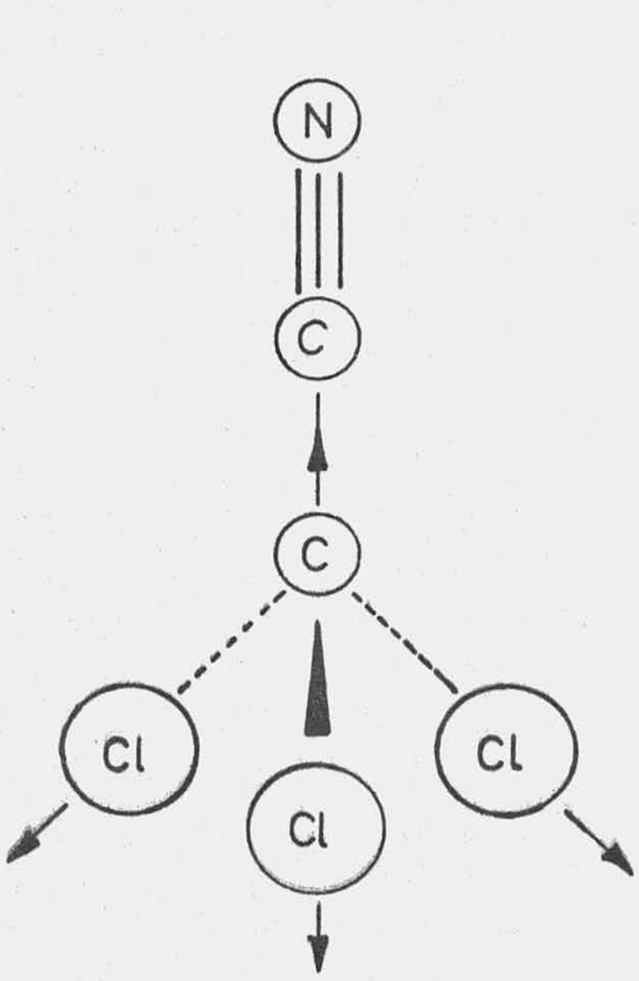
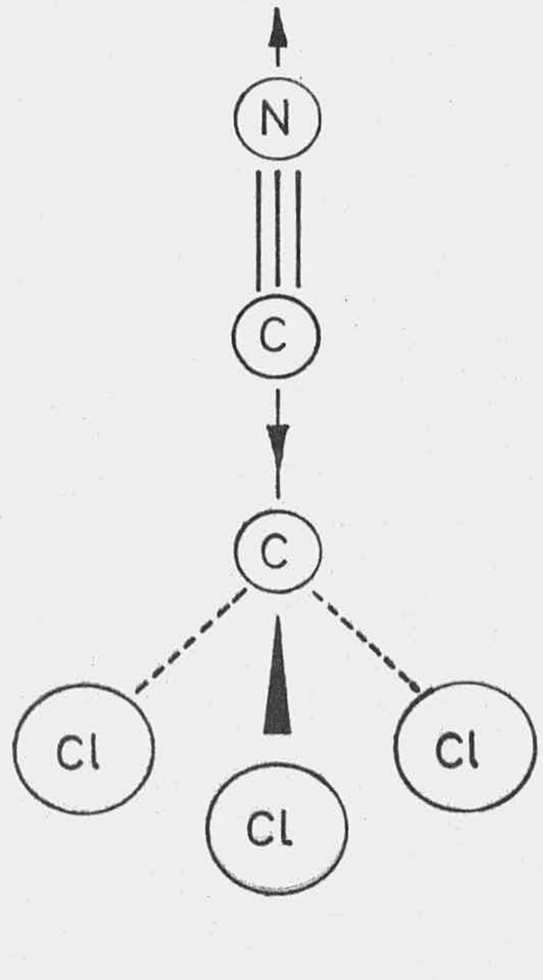


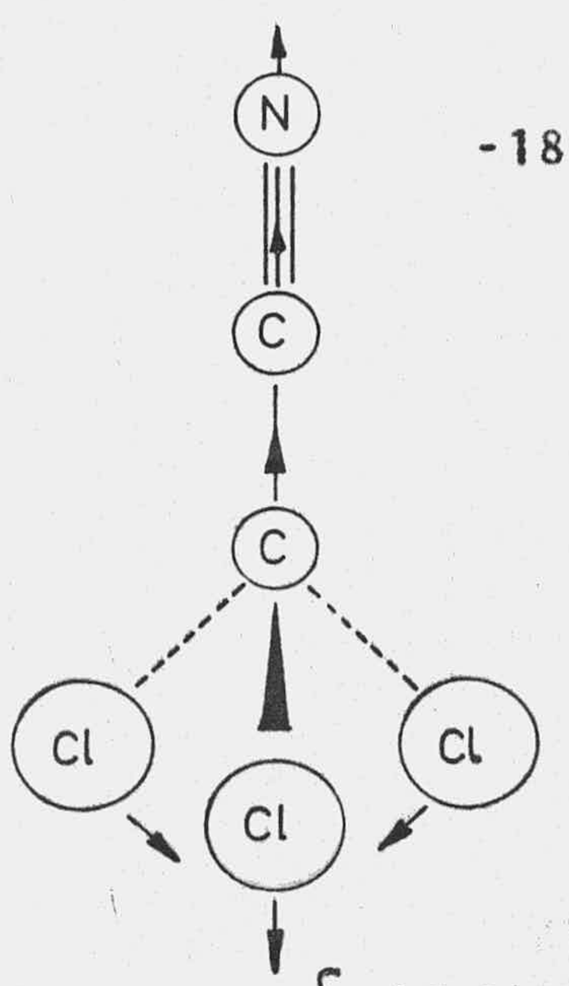
Fig. 22.- Representación gráfica de las componentes rotacionales de la ν_7 del acetonitrilo-15.



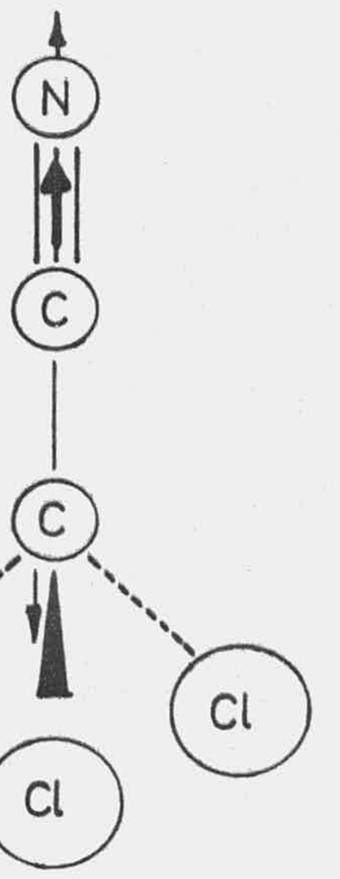
ν_1 : ν_s (C Cl_3)



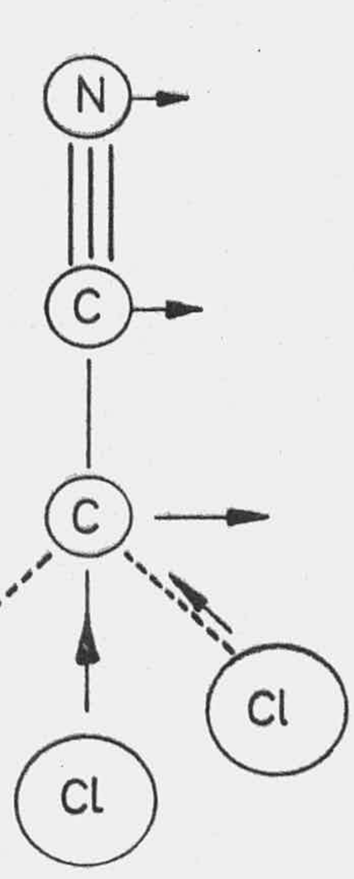
ν_2 : ν (C ≡ N)



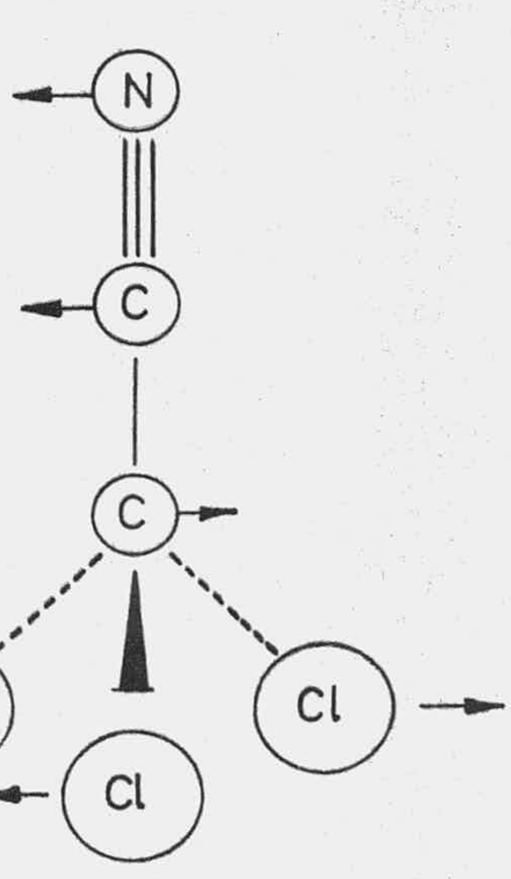
ν_3 : δ_s (C Cl_3)



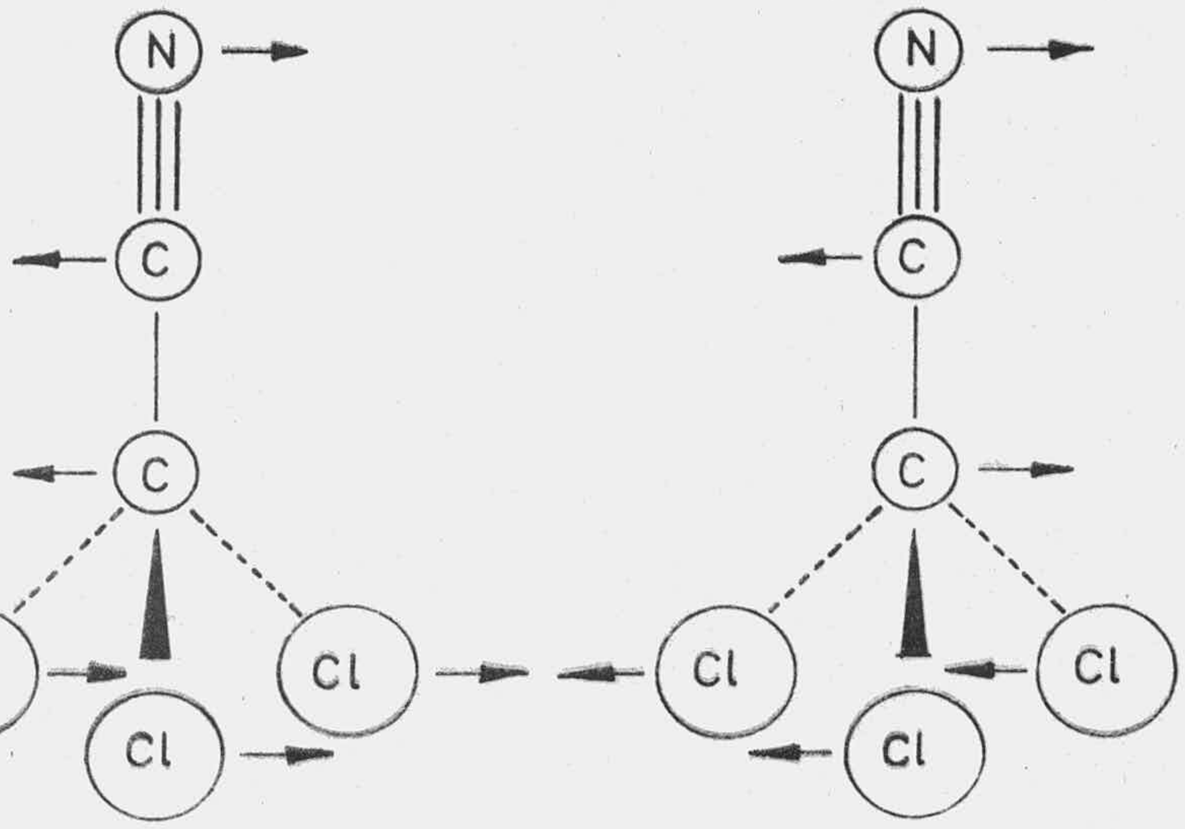
ν_4 : ν (C-C)



ν_5 : ν_{as} (C Cl_3)



ν_6 : δ_{as} (C Cl_3)



ν_7 : $\tau(CCl_3)$; γ_{N1} $\qquad$ ν_8 : $\beta(CCN)$; γ_{N2}

Fig. 23.- Modos normales de vibración del tricloroacetonitrilo.

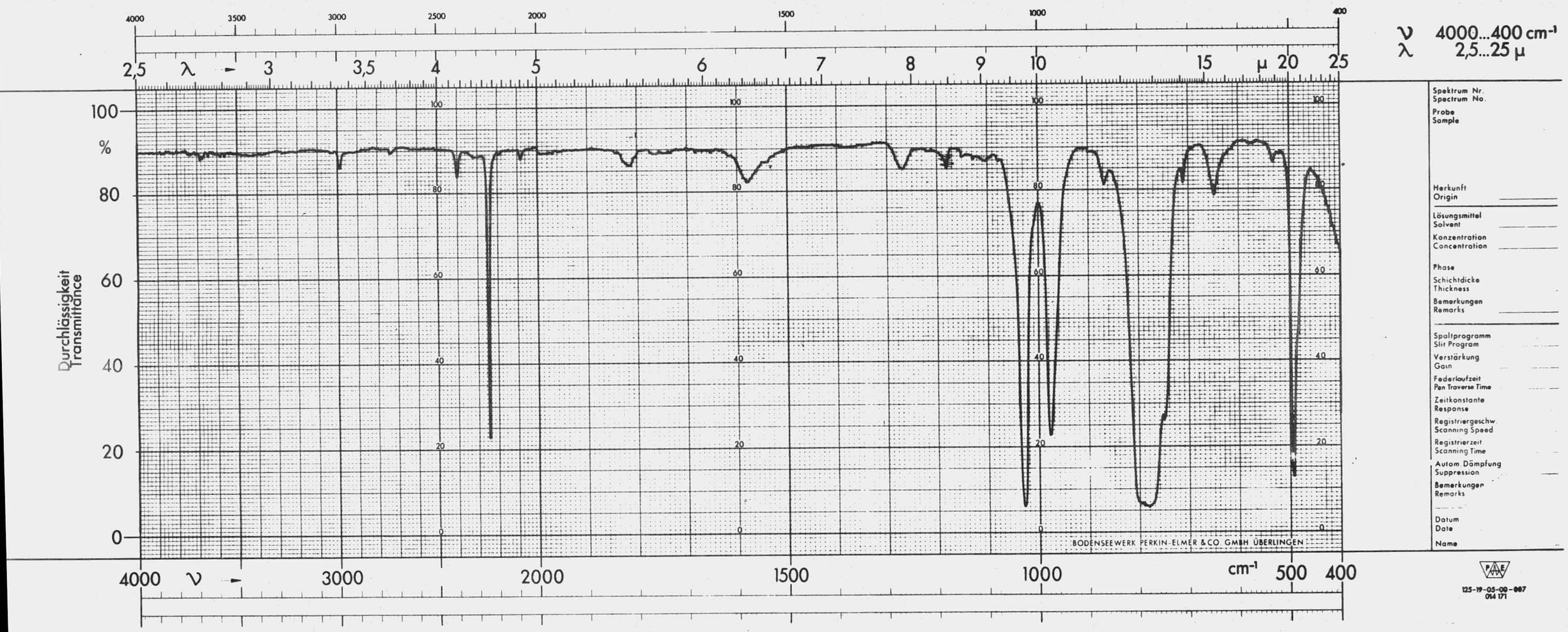


FIG. 24. ESPECTRO INFRARROJO DEL TRICLOROACETONITRILO LIQUIDO

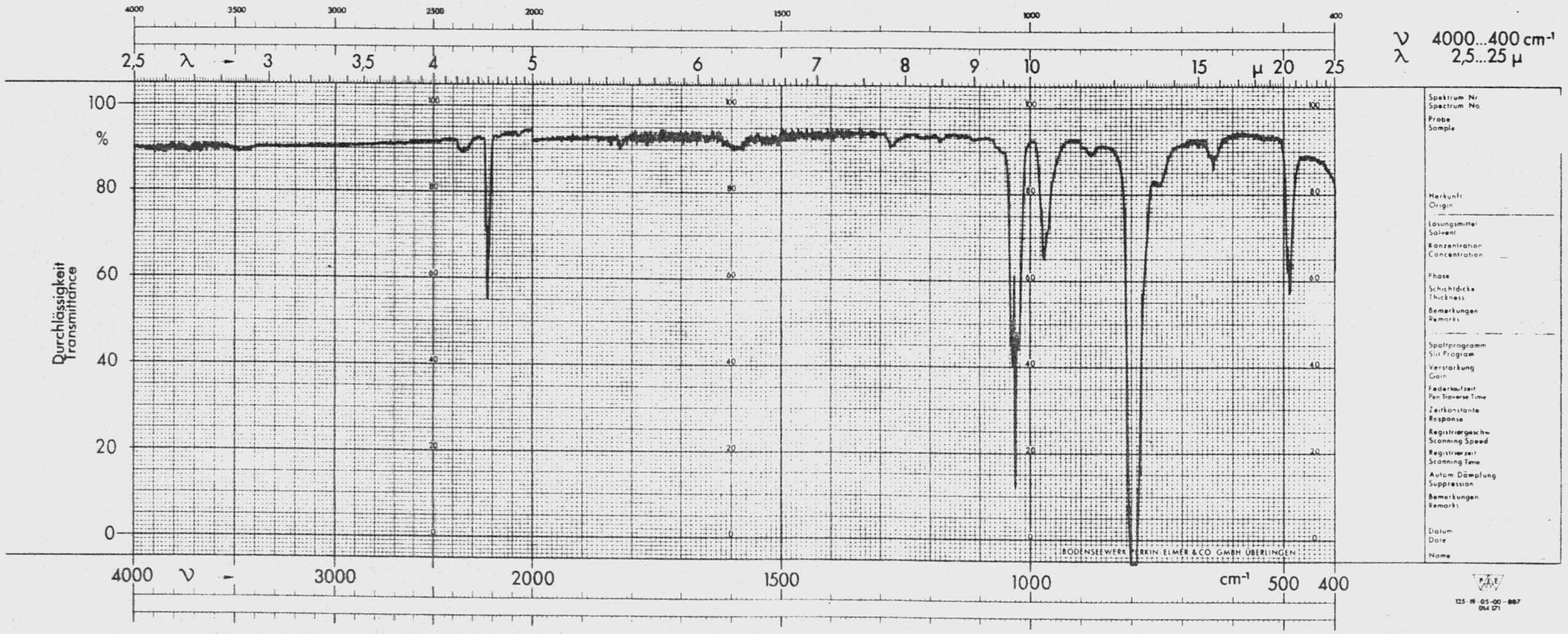


FIG. 25. ESPECTRO INFRARROJO DEL TRICLOROACETONITRILO GASEOSO.

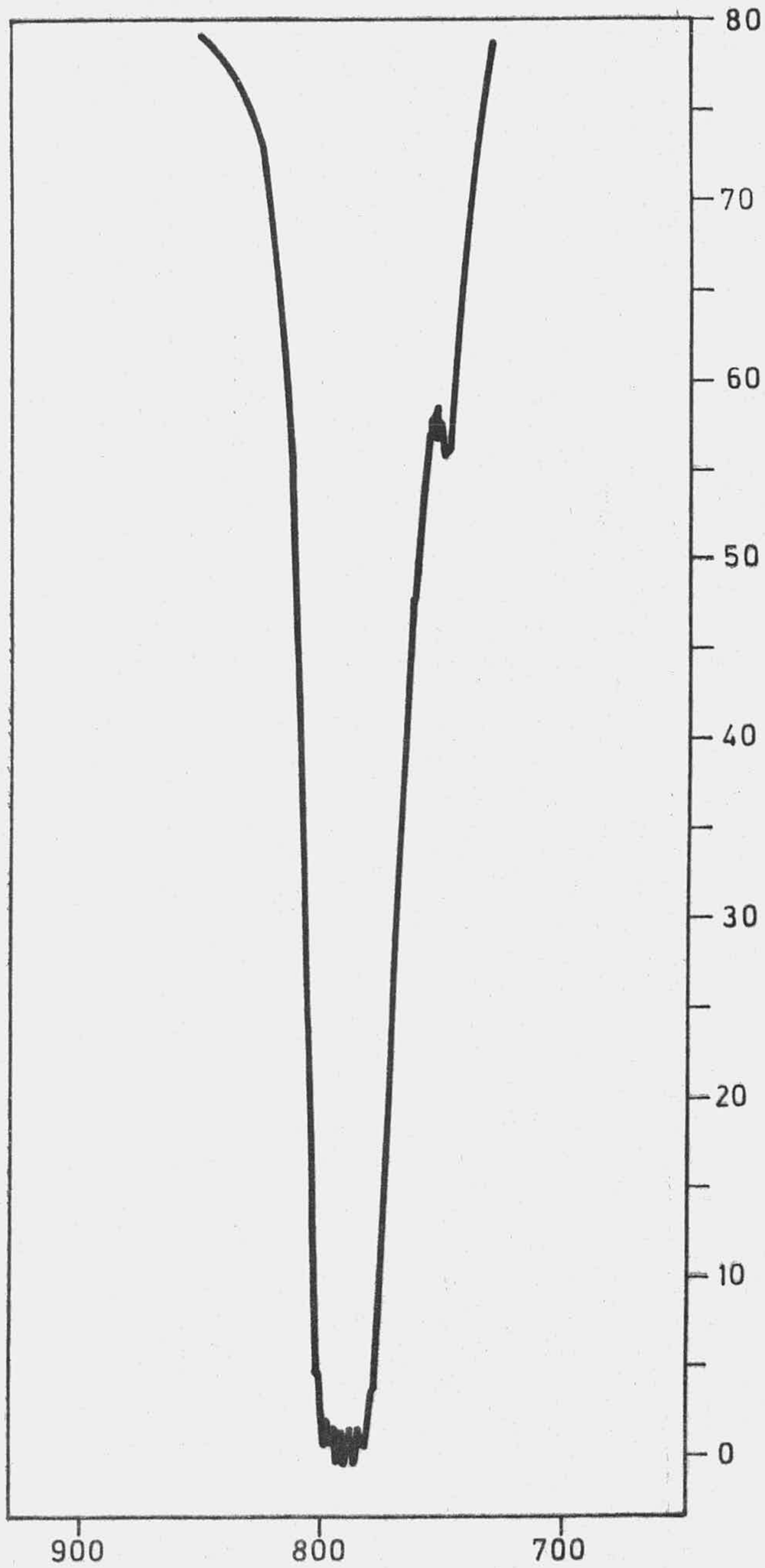


Fig. 25.- Banda correspondiente a la vibración ν_1 del tricloroacetonitrilo líquido.

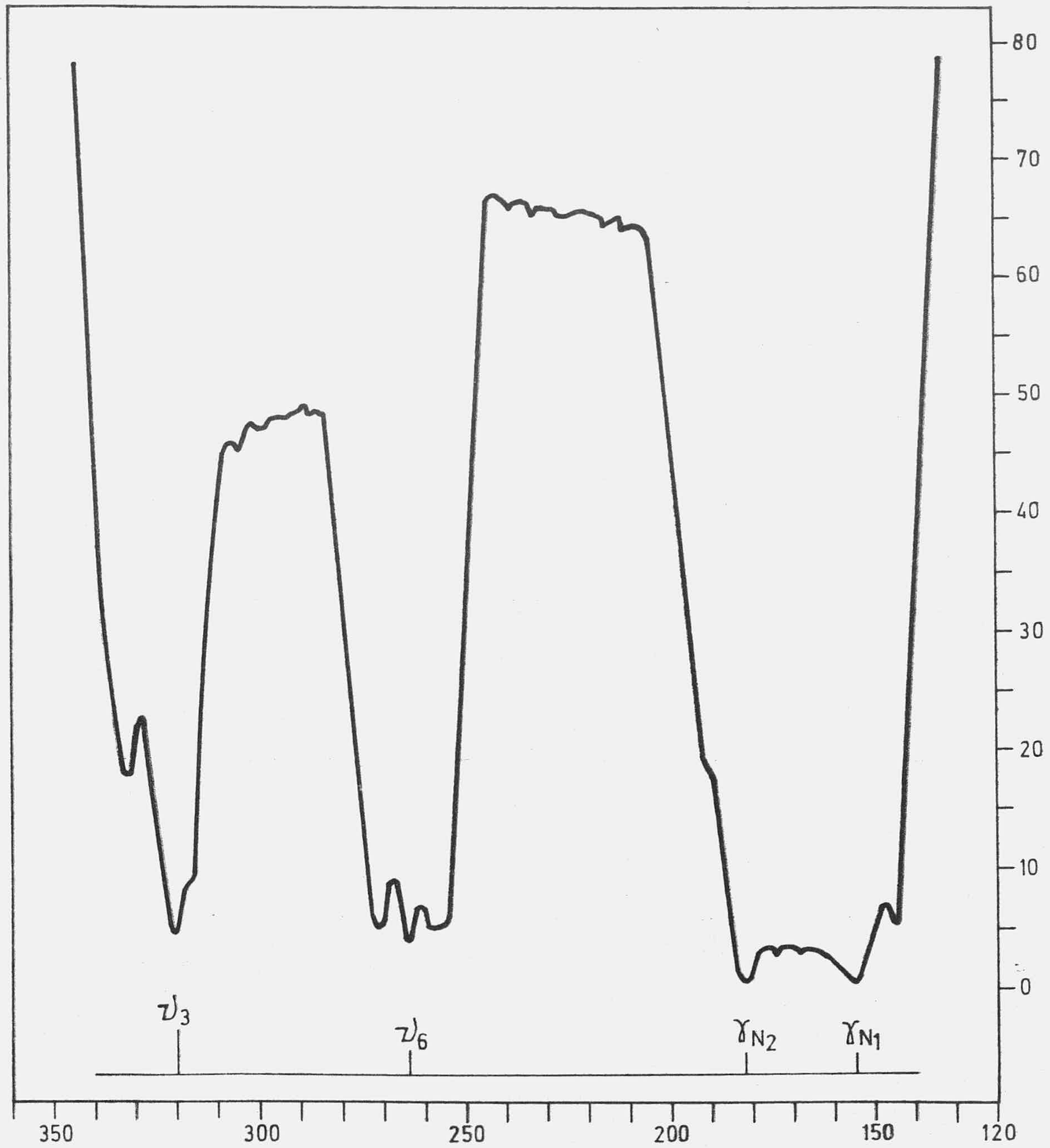


Fig. 26.- Espectro de baja frecuencia del tricloroacetonitrilo líquido.

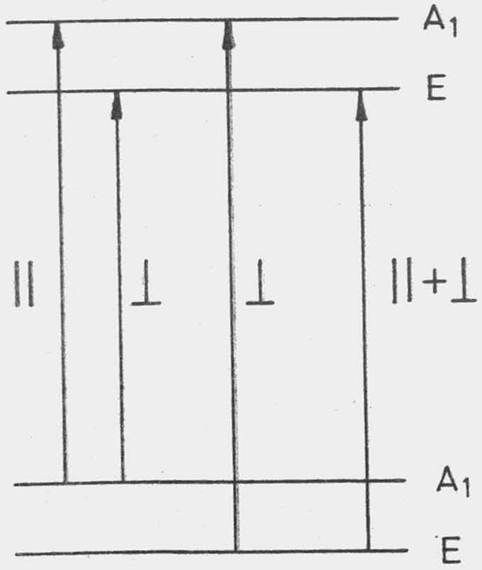


Fig. 27.- Transiciones entre dos niveles E^2.

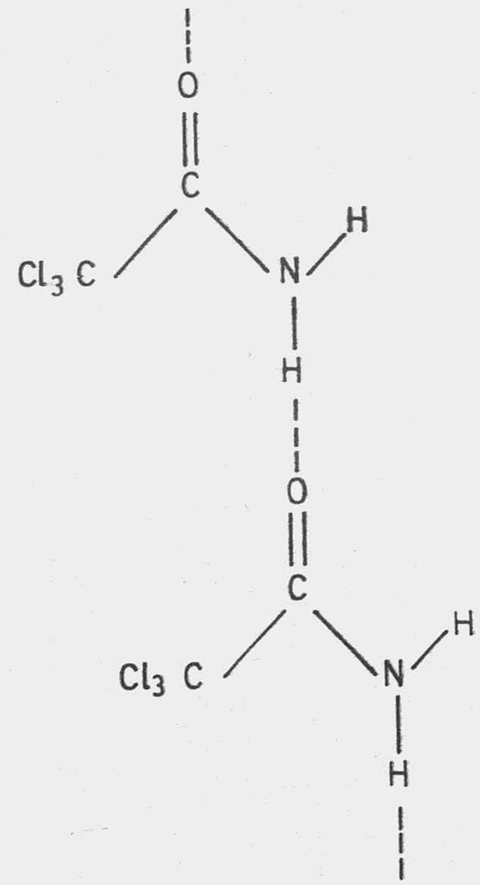


Fig. 28.- Enlaces por puentes de hidrógeno en la tricloroacetamida sólida.

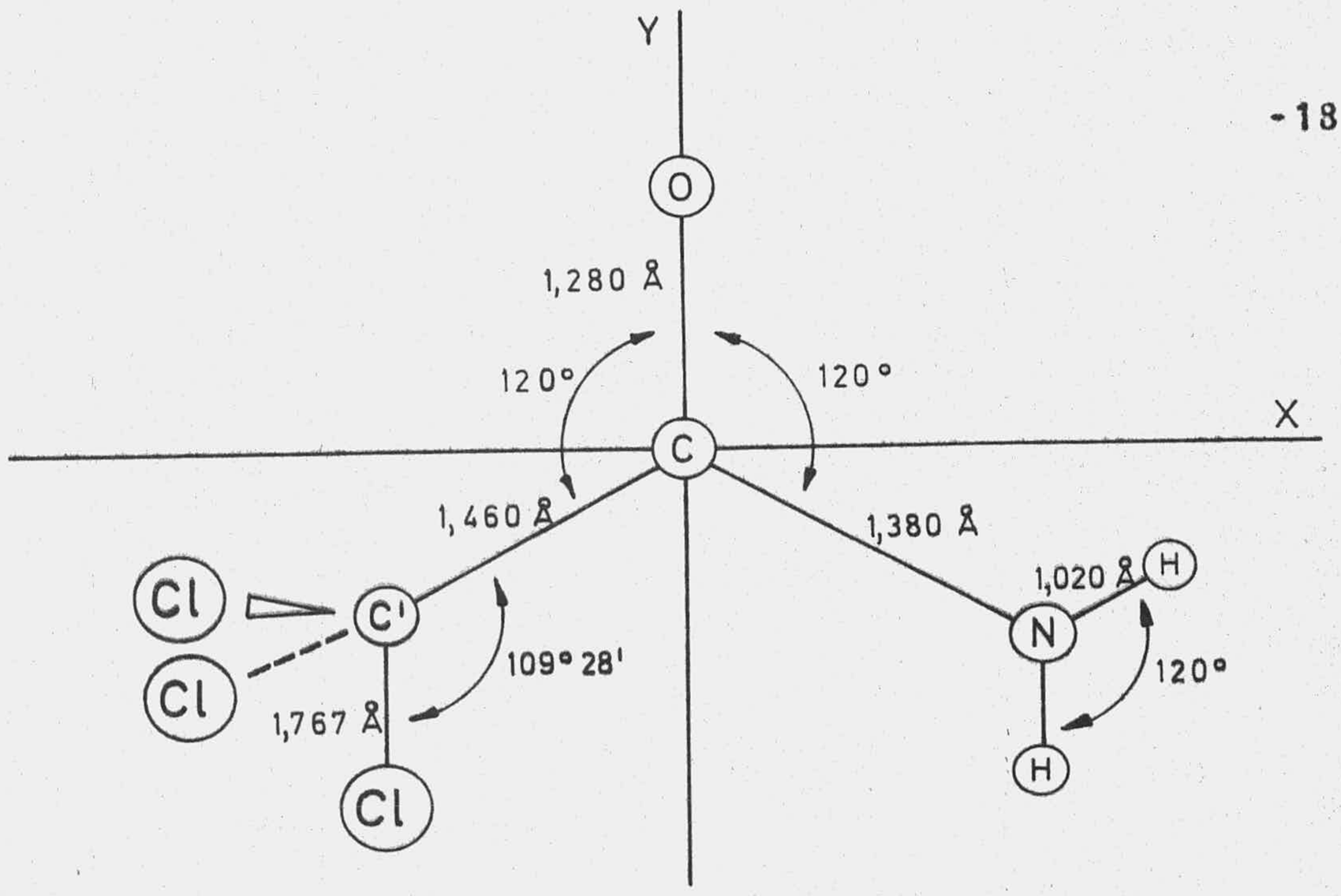


Fig. 30.- Orientación de los ejes en la molécula de tricloroacetamida.

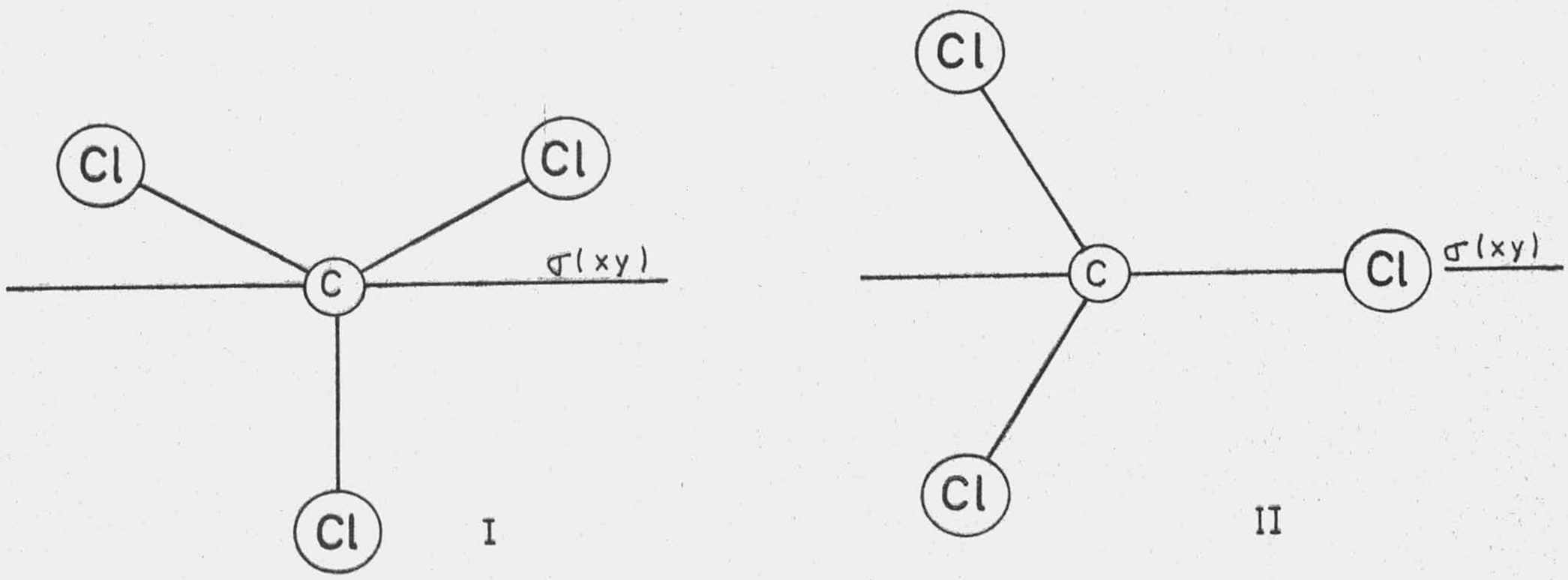
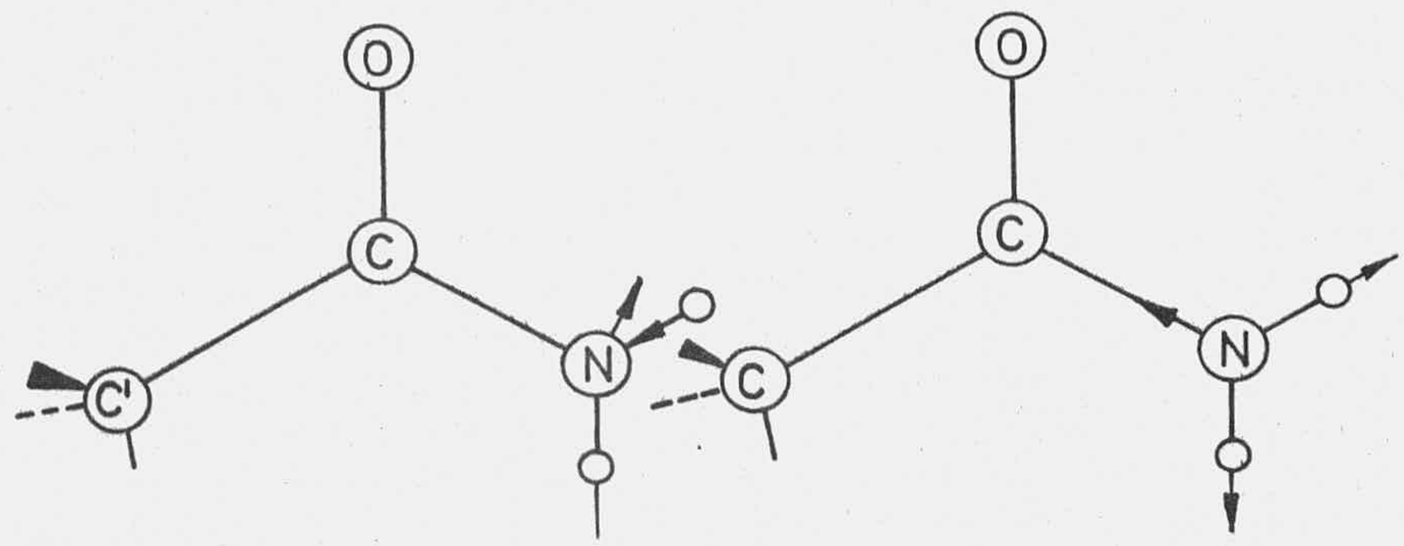
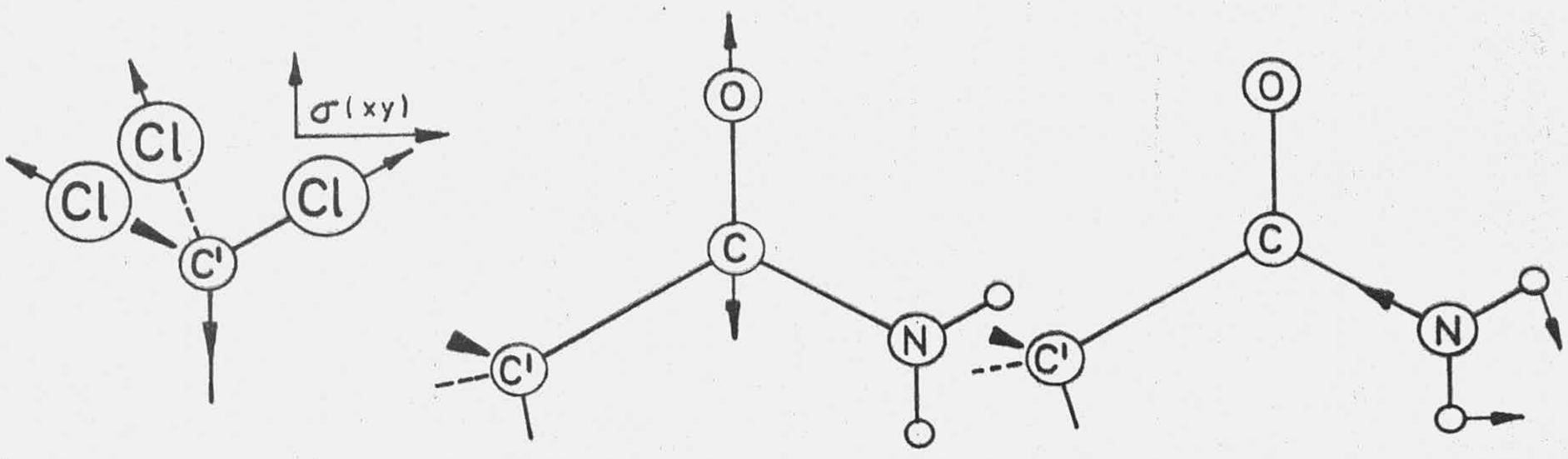


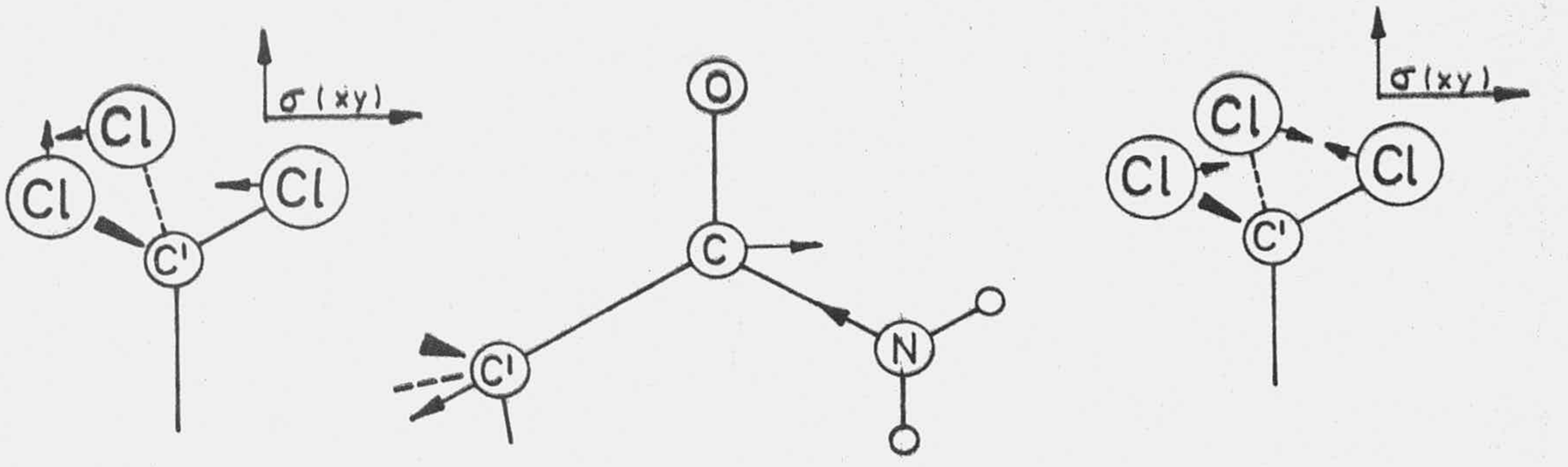
Fig. 29.- Orientación del grupo Cl_3C- .



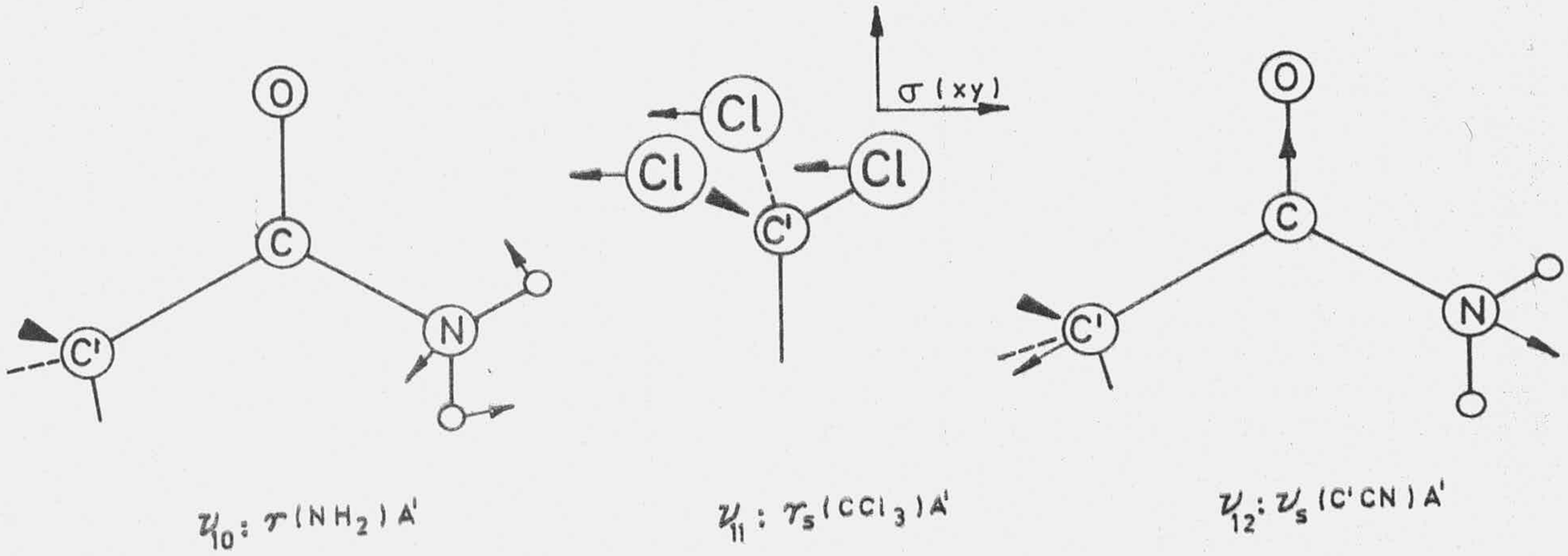
$\nu_1 : \nu_{as}(NH_2)\ A'$ $\nu_2 : \nu_s(NH_2)\ A'$ $\nu_3 : \nu_s'(CCl_3)\ A'$



$\nu_4 : \nu_s(CCl_3)\ A'$ $\nu_5 : \nu\ (C{=}O)\ A'$ $\nu_6 : \delta\ (NH_2)\ A'$

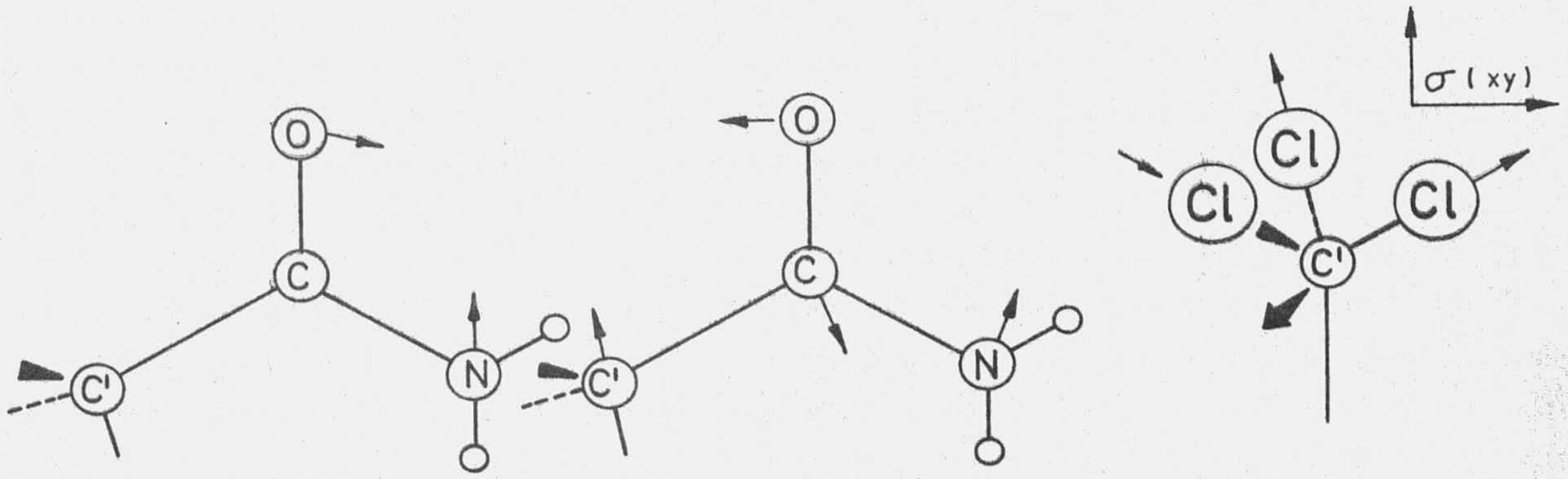


$\nu_7 : \delta_s(CCl_3)\ A'$ $\nu_8 : \nu_{as}(C'CN)\ A'$ $\nu_9 : \delta_s(CCl_3)\ A'$



$\nu_{10} : \tau(NH_2)\ A'$ $\nu_{11} : \tau_s(CCl_3)\ A'$ $\nu_{12} : \nu_s(C'CN)\ A'$

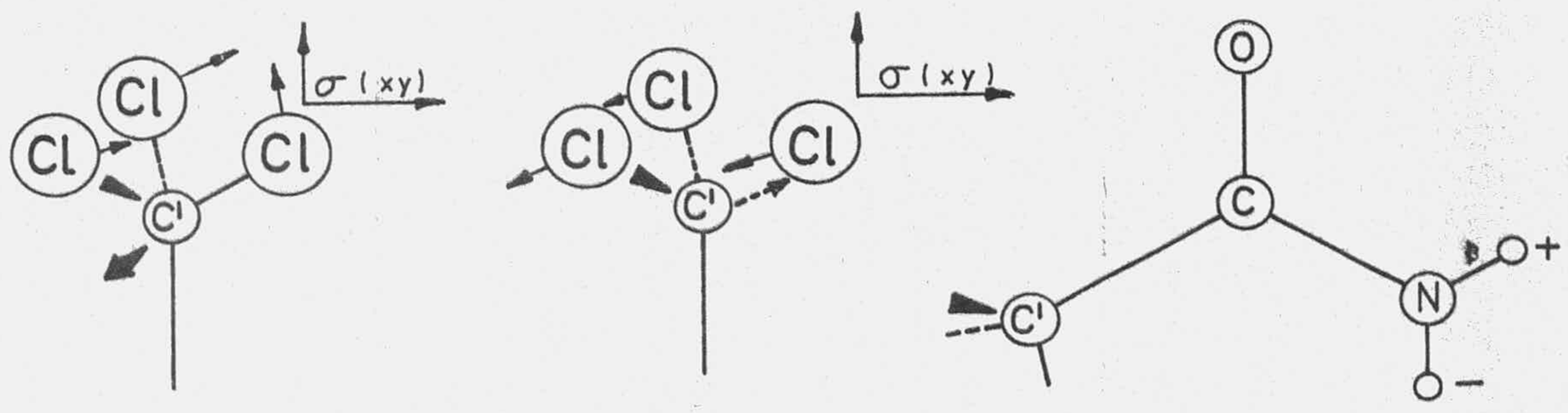
Fig. 31.- Modos normales de vibración de la tricloroacetamida.



ν_{13} : $\delta_{(OCN)}$ A'

ν_{14} : $\tau_{(OCN)}$ A'

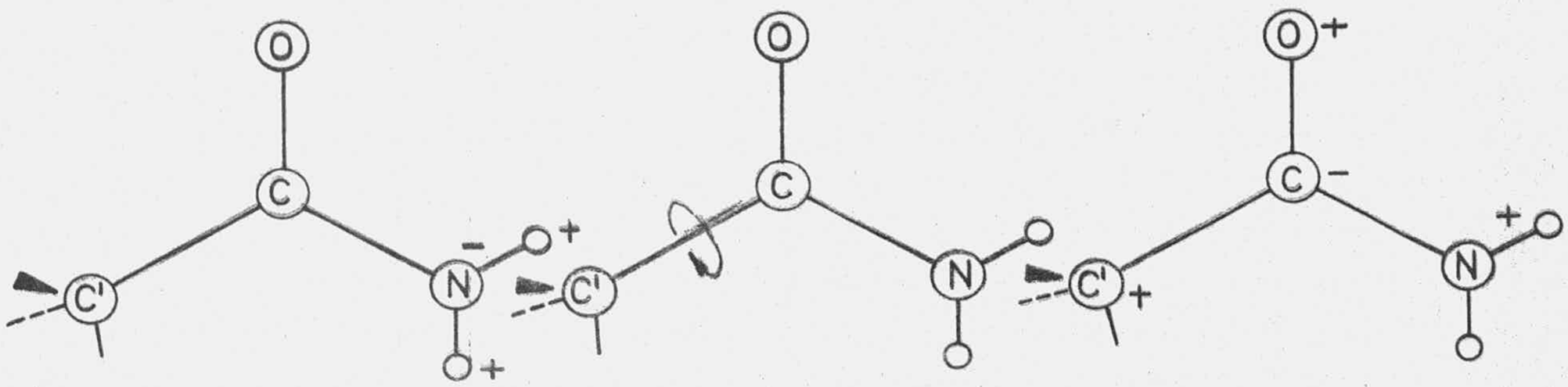
ν_{15} : $\nu_{as(CCl_3)}$ A''



ν_{16} : $\delta_{as(CCl_3)}$ A''

ν_{17} : $\tau_{as(CCl_3)}$ A''

ν_{18} : $\tau(NH_2)$ A''



ν_{19} : $\omega(NH_2)$ A''

ν_{20} : $\tau(C\text{-}C'Cl_3)$ A''

ν_{21} : $\gamma(C'OCN)$ A''

Fig. 31 (Continuación).- Modos normales de vibración de la tricloroacetamida.

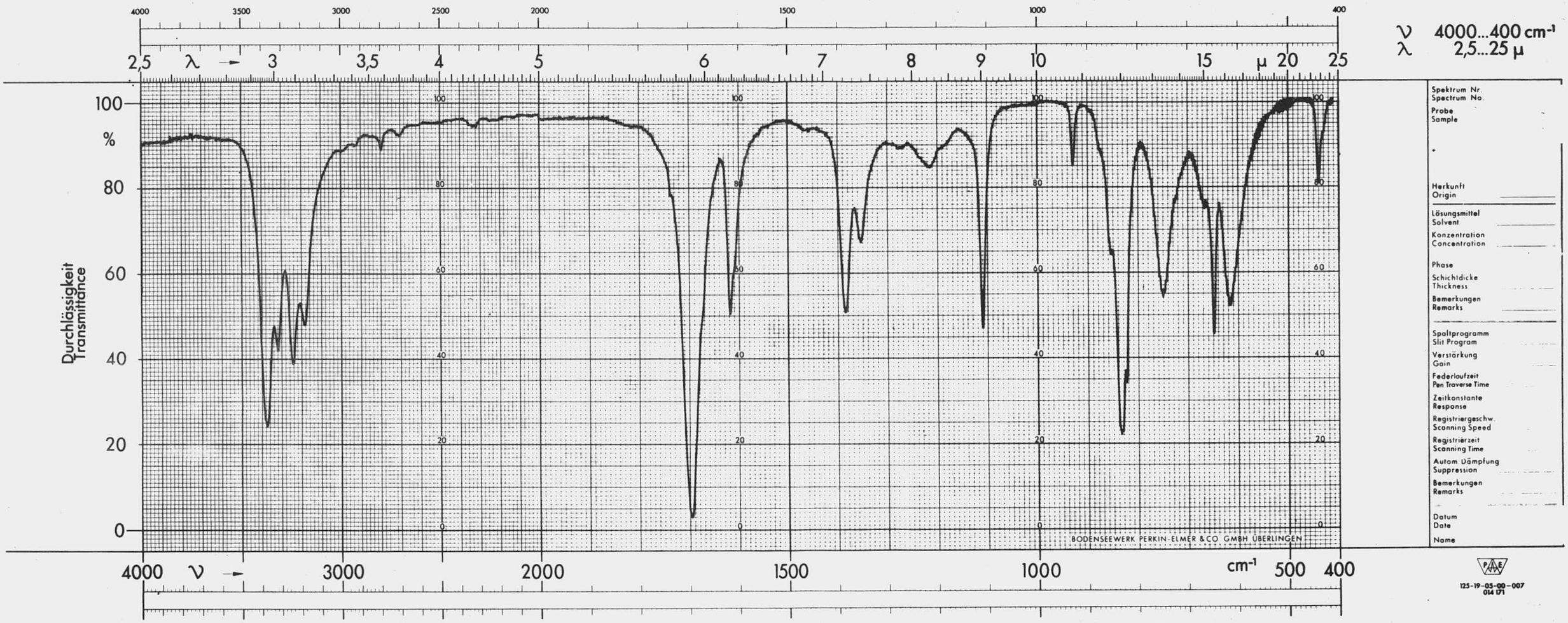


FIG. 32. ESPECTRO INFRARROJO DE LA TRICLOROACETAMIDA EN PASTILLA DE BROMURO POTASICO

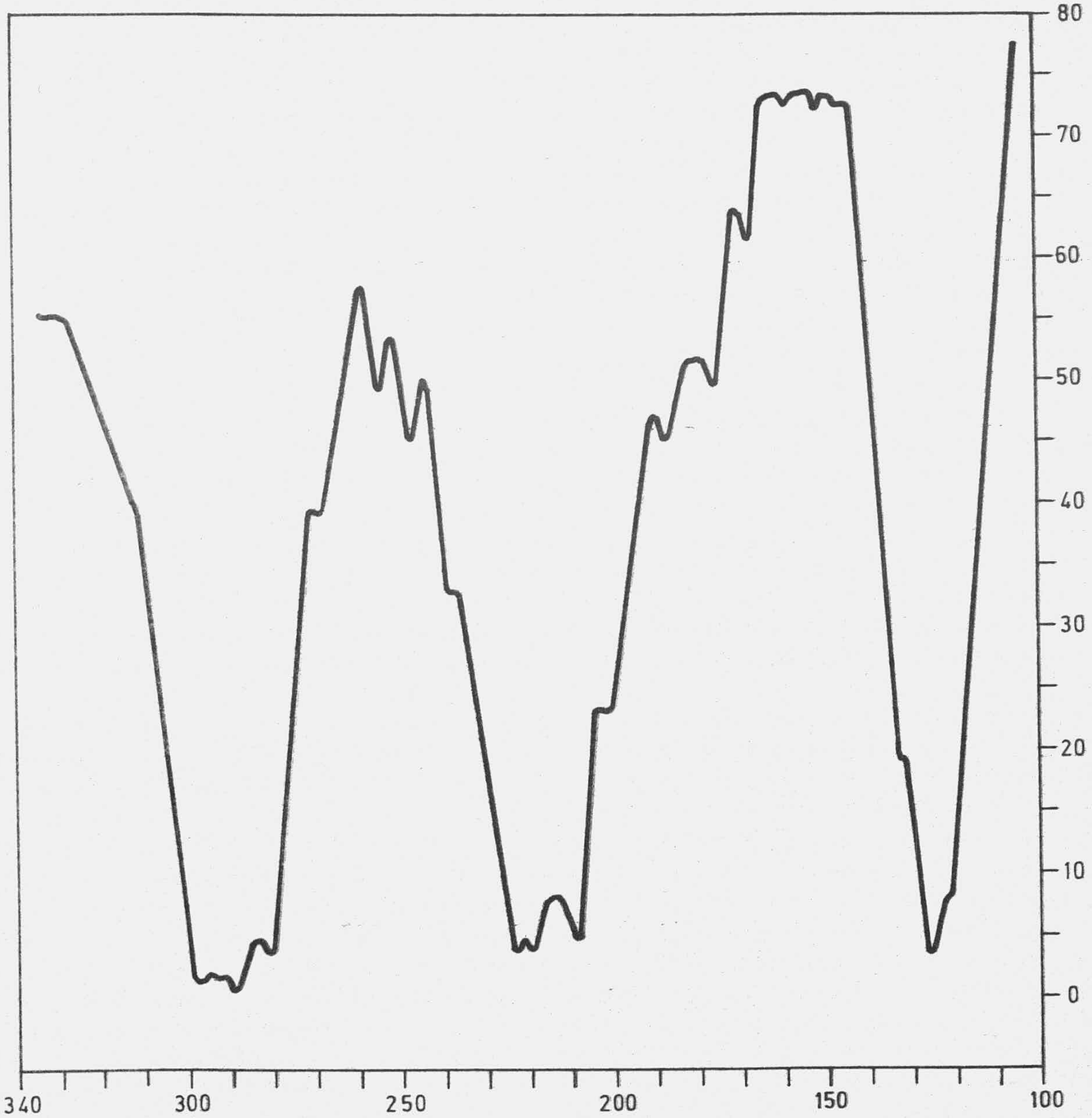


Fig. 33.- Espectro de baja frecuencia de tricloroacetamida sólida .

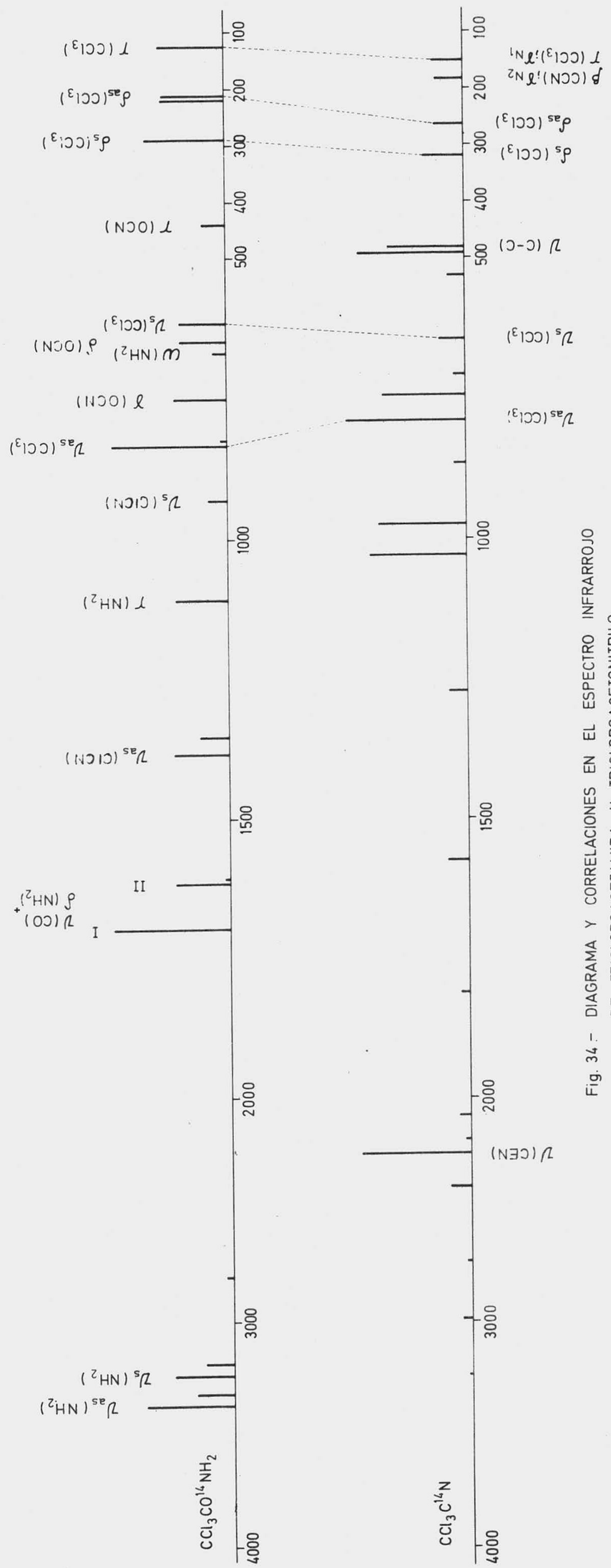


Fig. 34 - DIAGRAMA Y CORRELACIONES EN EL ESPECTRO INFRARROJO DE TRICLOROACETAMIDA Y TRICLOROACETONITRILO.

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

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

1.- Se han sintetizado las moléculas:

$CH_3C^{15}N$

$CCl_3C^{15}N$

y $CCl_3CO^{15}NH_2$

con un contenido isotópico en ^{15}N de un 99'4 - 99'6 % expresado como $100.{}^{15}N / {}^{15}N + {}^{14}N$, para lo cual se han puesto a punto los métodos de síntesis y purificación de las mismas en cantidades del orden de un gramo, utilizando como material de partida $ClNH_4$ con ^{15}N en todos los casos.

2.- Se han obtenido por primera vez los espectros infrarrojos medio y lejano de dichas moléculas isotópicas. Comoquiera que las transiciones consideradas como fundamentales, sobretonos, combinaciones o diferencias , comprometen dos niveles de simetría Γ' y Γ'' , aquellas transiciones para las que $\Gamma' \otimes \Gamma'' = A_2$ no aparecen ni en Raman ni en infrarrojo,

y aquellas para las que $\Gamma' \otimes \Gamma'' = A_1$ ó E, o para las que $[\Gamma^2] = A_1 + E$ ya aparecen en ambos casos, resulta que se obtiene toda la información vibracional de los espectros mencionados.

3.- Se han determinado los desplazamientos isotópicos de las bandas registradas en tales espectros observándose, dentro de las limitaciones experimentales, que :

- en el caso del acetonitrilo no sufren desplazamientos isotópicos las bandas asignables a vibraciones de CH_3, por lo que en este caso se mantiene válido el concepto de frecuencias características de grupo.

- en el tricloroacetonitrilo y tricloroacetamida, prácticamente todas las bandas son sensibles a la sustitución de ^{14}N por ^{15}N, con lo que estrictamente no puede en éllas hablarse de tales frecuencias características de grupo.

4.- Aunque como en todos los nitrilos orgánicos aparece una banda característica de frecuencia relativamente constante, ordinariamente atribuída a la tensión de CN, en realidad no puede hablarse de tal tensión sino que hay acoplamiento entre élla y la tensión CC del enlace vecino. Esta hipótesis originalmente debida a Whiffen (64) ha podido ser definitivamente comprobada al observarse que no sólo la banda antes

atribuída a tensión CN sino también la atribuída a la tensión CC sufre desplazamiento isotópico, tratándose por lo tanto de dos tensiones del sistema CCN , $\nu_{as}(CCN)$ y $\nu_{s}(CCN)$, de las cuales la primera es la que tiene mayor participación $\nu(C\equiv N)$.

5.- La asignación de la tensión CC o más estrictamente de $\nu_{s}(CCN)$ según lo anteriormente dicho, ha sido hecha en el tricloroacetonitrilo a una banda de muy baja frecuencia para este tipo de vibración, a 494 cm^{-1}. La aparición a tan baja frecuencia puede ser explicada por el efecto de masa del grupo $_CCl_3$ pero hemos encontrado una explicación alternativa sobre la base de la disminución de la constante de fuerza del enlace C-C consecuencia del efecto inductivo de los átomos de cloro, que está también soportada por el comportamiento químico del compuesto.

6.- En el espectro del acetonitrilo líquido, los datos de desplazamientos isotópicos han permitido confirmar las asignaciones de las vibraciones fundamentales que ya se conocían para el compuesto normal, y han permitido asignar por primera vez toda una serie de sobretonos, combinaciones y diferencias cuya asignación era problemática o desconocida.

7.- Se ha estudiado y asignado el espectro de vibración-rotación del acetonitrilo-15 en fase vapor, obteniéndose para las bandas paralelas los contornos de banda, y resolviéndose para las perpendiculares la estructura fina de sub-bandas. A partir de éstas se han calculado las constantes de Coriolis ζ_5^z, ζ_6^z, y ζ_7^z, en tanto que conocidas éstas se ha determinado la ζ_8^z por el teorema de Longuett-Higgins.

8.- Hemos aplicado la regla isotópica del producto de Teller y Redlich para las moléculas isotopómeras $CH_3C^{14}N$ y $CH_3C^{15}N$, para las vibraciones de especie A_1 y E. La concordancia entre los valores teóricos y los experimentales es muy satisfactoria, especialmente para las moléculas gaseosas en las que las interacciones intermoleculares son mucho menores que en el líquido, y la validez de las fórmulas teóricas, basadas en la aproximación armónica, es mayor. Dicha concordancia entre los valores teóricos y experimentales apoya particularmente la exactitud de los valores de ν_o calculados, y por tanto de las constantes de Coriolis que se determinan previamente a dicho cálculo.

9.- Hemos desarrollado una fórmula aproximada:

$$\prod_i \nu_i^i/\nu_i = 1 - \sum_i \delta_i^i/\nu_i$$

para el cálculo de los productos isotópicos experimentales con objeto de tener menos error en el cálculo de números muy próximos a la unidad.

10.- Se ha llevado a cabo por primera vez la asignación completa del espectro vibracional del tricloroacetonitrilo normal e isotópico, identificando las vibraciones fundamentales así como una serie de sobretonos, combinaciones, etc., gracias a los datos de desplazamientos isotópicos de los mismos. Especialmente se han identificado somo un sobretono y una combinación, dos bandas a 977 cm^{-1} y 1029 cm^{-1} respectivamente, cuya intensidad media parecía indicar que se trataba de dos fundamentales.

11.- Se há aplicado la regla del producto de Teller y Redlich a la pareja formada por CH_3CN y CCl_3CN , para la especie de simetría A_1 lo que ha permitido decidir la asignación de la ν_3 en el espectro del último. Asímismo, la aplicación a las vibraciones A_1 de la pareja $CCl_3C^{14}N$ y $CCl_3C^{15}N$ ha permitido calcular el desplazamiento isotópico de la misma, no medido experimentalmente.

12.- Se ha llevado a cabo la asignación del espectro vibracional de la tricloroacetamida. Sobre la base de los desplazamientos isotópicos, así como los datos de otras amidas primarias estudiadas, se han podido identificar los fundamentales , muchos de los cuales estaban erróneamente asignados en la bibliografía. Asímismo se han asignado una serie de sobretonos, combinaciones, etc., de difícil asignación de no haber dispuesto de los datos de desplazamientos isotópicos.

13.- Asímismo se han calculado los productos isotópicos teóricos para las especies de simetría A' y A" . El producto experimental se ha calculado para la especie A' lográndose una buena concordancia que soporta las asignaciones hechas por especies de simetría y la exactitud de los datos experimentales.

14.- La correlación entre el espectro vibracional de la tricloroacetamida y del tricloroacetonitrilo ha puesto de manifiesto la existencia de vibraciones del esqueleto que se alteran muy poco al pasar de una molécula a otra. Ello ha permitido resolver algunas dudas en las asignaciones de los fundamentales ν_7 y ν_8 del tricloroacetonitrilo.

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

(1).- H.C.UREY. Nature,181,1458 (1958)

(2).- J.OVEREND y J.R.SHERER.J.Chem.Phys. 32, 1289 (1960)

(3).- O.REDLICH. Z.Physik.Chem. B 28, 371 (1935)

(4).- E.TELLER. Citado por W.R.ANGUS y col. en J.Chem.Soc.966,(1936)

(5).- J.C.DECIUS y E.B.WILSON Jr. J.Chem.Phys. 19, 1409 (1951)

(6).- L.M.SVERDLOV. Doklady Akad.Nauk SSSR 78, 1115 (1951)

(7).- I.U.P.A.C. Tables of wavenumbers for the calibration of Infrared spectrometers, Butterworths,London 1961.

(8).- A.MURRAY y L.WILLIAMS.Organic Syntheses with Isotopes,Vol.II, Interscience, New York 1958.

(9).- M.D.DAMFORD y R.L.LIVINGSTONE.J.Am.Chem.Soc. 77, 2944 (1955)

(10)- D.R.JENKINS,C.N.KENNEY y T.M.SUGDEN. Trans.Faraday Soc. 53 1397 (1957)

(11)- L.F.THOMAS,E.I.SCHERRARD y J.SHERIDAN.Trans.Faraday Soc. 51, 619 (1955)

(12)- G.HERZBERG.Molecular Spectra and Molecular Structure II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules.Van Nostrand,New York 1945.

(13)- M.T.FOREL y M.FOUASSIER.Spectrochim.Acta A 24, 311 (1968)

(14)- C.N.R.RAO. Chemical applications of Infrared Spectroscopy. Academic Press, New York 1963.

(15)- L.M.SVERDLOV,M.A.KOVNER y E.P.KRAINOV. Vibrational Spectra of Polyatomic Molecules.IPST,Jerusalem 1974.

(16)- A.W.REITZ y R.SKRABAL. Monatshefte f.Chem. 70, 398 (1937)

(17).- A.DADIEU.Naturwiss. 18, 895 (1930) y Monatshefte f.Chem. 57, 437 (1931)

(18).- L.J.BELLAMY.The Infrared Spectra of Complex Molecules. Methuen,London 1962.

(19).- R.L.WILLIAMS. J.Chem.Phys. 25,(4), 659 (1956) y H.W.THOMPSON y R.L.WILLIAMS.Trans.Faraday Soc. 48, 502 (1952)

(20).- L.J.BELLAMY. Advances in Infrared Group Frequencies. Methuen,London 1968.

(21).- D.M.DENNISON.Phys.Review. 41, 304 (1932)

(22).- A.ADEL y D.M.DENNISON.Phys. REview. 43, 716 (1933)

(23).- A.ADEL y D.M.DENNISON.Phys. Review. 44, 99 (1933)

(24).- I.NAKAGAWA y T.SHIMANOUCHI. Spectrochim.Acta. 18, 513 (1962)

(25).- A.BAUER.J.Mol.Spectrosc. 40,183 (1971)

(26).- J.C.EVANS y J.BERNSTEIN.Can.J.Chem. 33, 1746 (1955)

(27).- S.KONDO y N.B.PEARSON.J.Mol.Spectrosc. 52, 287 (1974)

(28).- R.ANTTILA.J.Mol.Spectrosc. 41, 487 (1972)

(29).- F.N.MASRI, J.L.DUNCAN y G.K.SPEIRS.J.Mol.Spectrosc. 47, 163 (1973)

(30).- D.E.MILLIGAN y M.E.JACOX. J.Mol.Spectrosc. 8, 126 (1962)

(31).- W.H.FLETCHER y C.S.SHOUP. J.Mol.Spectrosc. 10, 300 (1963)

(32).- W.BRUGEL. An Introduction to Infrared Spectroscopy.Methuen, London 1962.

(33).- M.DAVIES (editor).Infrared Spectroscopy and Molecular Structure. Elsevier, Amsterdam 1963.

(34).- J.L.DUNCAN,D.ELLIS y J.J.WRIGHT. Mol.Phys. 20, 673 (1971)

(35).- G.AMAT y H.H.NIELSEN.Molecular Orbitals in Chemistry,Physics and Biology.Academic Press, New York 1964.

(36).- F.W.PARKER,H.H.NIELSEN y W.H.FLETCHER.J.Mol.Spectrosc. 1, 107 (1957)

(37).- P.VENKATESWARLU,J.G.BAKER y W.GORDY.J.Mol.Spectrosc.6, 215 (1961)

(38).- H.C.LONGUETT-HIGGINS.Proc.Roy.Soc.(London),A213,55 (1952)

(39).- G.EMSCHWILLER y J.LECOMTE. J.de Phys. 8, 130 (1937)

(40).- HUA-CHIH CHENG.Z.Physik.Chem. B26, 288 (1934)

(41).- P.BARCHEWITZ y M.PARODY.J. de Phys. 10, 143 (1939)

(42).- R.L.LIVINGSTONE, W.L.PAGE y C.N.R.RAO. J.Am.Chem.Soc. 82, 5048 (1960)

(43).- J.F.ARENAS y R.PARELLADA. An.Real Soc.Esp.Fis.Quim. B66, 283 (1970)

(44).- Y.MIDO.Bull.Chem.Soc.Japan. 46(3), 782 (1973)

(45).- F.SENTI y D.HARKER.J.Am.Chem.Soc. 62, 2008 (1940)

(46).- M.AOKI y M.KIMURA.Bull.Chem.Soc. Japan. 26, 429 (1953)

(47).- R.B.COREY y J.DONOHUE.J.Am.Chem.Soc. 72, 2899 (1950)

(48).- R.B.COREY y L.PAULING.Proc.Roy.Soc. (London).B141, 10 (1953)

(49).- R.B.COREY.Fortschr.Chem.Org.Naturstoffe. 8, 310 (1951)

(50).- R.B.COREY y L.PAULING.Fortschr.Chem.Org.Naturstoffe. 11, 18 (1954)

(51).- R.KURLAND y E.B.WILSON Jr. J.Chem. Phys. 27, 585 (1957)

(52).- H.W.THOMPSON (Editor).Advances in Spectroscopy, Vol.I. Interscience, New York 1959.

(53).- R.M.BADGER y R.D.WALDRON.J.Chem.Phys. 18, 566 (1950)

(54).- R.M.BADGER y R.D.WALDRON.J.Chem.Phys. 26, 255 (1957)

(55).- R.MECKE y W.KUTZELNIGG. Spectrochim.Acta,16, 1215 (1960)

(56).- R.MECKE y W.KUTZELNIGG. Spectrochim.Acta.16, 1225 (1960)

(57).- W.KUTZELNIGG y R.MECKE. Zeitschrift für Elektrochemie, 65, 109 (1961)

(58).- I.SUZUKI. Bull.Chem.Soc.Japan, 35, 1279 (1962)

(59).- J.ARENAS. Tesis Doctoral, Univ. de Madrid (1968)

(60).- E.SPINNER. Spectrochim.Acta, 15,95 (1959)

(61).- W.KUTZELNIGG y R.MECKE. Spectrochim.Acta, 18, 549 (1962)

(62).- S.S.RASKIN y A.W.SETSCHKAREW.Doklady Nauk,CCCP,128, 67 (1959)

(63).- R.PARELLADA y J.F.ARENAS. An.Real Soc.Esp.Fis.Quim. B 66, 365-374 (1970)

(64).- D.H.WHIFFEN. Chem. and Ind. 193 (1957)